

⑫

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

⑫② Date de dépôt : 19.07.91.

⑫③ Priorité : 19.07.90 JP 18940490.

⑫④ Date de la mise à disposition du public de la
demande : 24.01.92 Bulletin 92/04.

⑫⑤ Liste des documents cités dans le rapport de
recherche : *Le rapport de recherche n'a pas été
établi à la date de publication de la demande.*

⑫⑥ Références à d'autres documents nationaux
apparentés :

⑦① Demandeur(s) : KABUSHIKI KAISHA SANGI Société
de droit japonais — JP.

⑦② Inventeur(s) : Sakuma Shuji, Atsumi Kiminori et Inose
Akira.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire : Cabinet Loyer Pierre.

⑤④ Matériau pour lentilles de contact.

⑤⑦ Des céramiques bactéricides contenant au moins un
métal choisi dans le groupe constitué par Ag, Cu et Zn sont
mélangées par un procédé de malaxage pour former un
matériau pour corps en hydrogel de lentille de contact uti-
lisé habituellement selon le taux de 0,001 à 10,0 % en
poids, ou bien lesdites céramiques bactéricides sont appli-
quées sur les surfaces du matériau de corps en hydrogel
de la lentille de contact de manière à obtenir des lentilles
de contact.

Selon l'invention, les lentilles de contact obtenues pré-
sentent des propriétés bactéricides et ne sont pas nocives
pour les tissus de la cornée.

(UNE SEULE FIGURE D'ENSEMBLE POUR CETTE DEMANDE)

FR 2 664 986 - A1



Matériau pour lentilles de contact

La présente invention concerne un matériau pour
5 lentilles de contact présentant des propriétés
bactéricides, dans lequel les céramiques bactéricides
comprenant au moins l'un des matériaux bactéricides
choisis dans le groupe consistant en Ag, Cu et Zn, sont
mêlées par un procédé de malaxage ou appliquées sur
10 le corps en hydrogel de la lentille.

Le fait d'utiliser des lentille de contact à la
place d'une paire de lunettes est bien connu. Il existe
des lentilles de contact dures comprenant en tant que
composant principal des esters de méthyle acide
15 polyméthacrylique, des lentilles de contact molles
contenant en tant que composant principal des
méthacrylates poly 2-hydroxy-éthyle, ou des lentilles
de contact comprenant les polymères naturels tels qu'un
collagène, un verre ou des céramiques.

20 Quand une lentille de contact est placée sur
une cornée, un mince film de liquide provenant des
larmes subsiste entre la lentille et la cornée. En
outre, la surface externe de la lentille de contact est
en contact avec l'atmosphère. Une fois installée sur
25 l'oeil, il faut s'attendre à ce que la lentille soit
soumise à l'attaque d'agents indésirables tels que des
bactéries et des poussières de l'air entraînant la
croissance de bactéries sur les surfaces de la lentille
de contact, d'où le risque de blessures de la surface à
30 l'oeil. Il est également nécessaire qu'une certaine
quantité d'air frais subsiste sur la cornée au-dessous
de la lentille de contact pour favoriser le métabolisme
des tissus de la cornée. C'est pour ces raisons que
l'on a proposé et examiné ces divers matériaux pour
35 lentilles de contact. Cependant, on n'a pas encore mis
au point de matériaux permettant le passage d'air frais

sur la cornée, d'éviter des dégâts à cette cornée et d'exclure les substances indésirables.

Le but de la présente invention est de fournir un matériau pour lentilles de contact présentant des caractéristiques permettant d'éviter la croissance de bactéries pour protéger les tissus de la cornée.

Après divers examens, on a constaté que l'on avait obtenu un matériau pour lentilles de contact évitant la croissance de bactéries et permettant de protéger les tissus de la cornée, dans lequel des céramiques bactéricides comprenant au moins un métal bactéricide choisi dans le groupe consistant en Ag, Cu et Zn sont mélangées par un procédé de malaxage avec le corps en hydrogel qui est habituellement utilisé pour des lentille de contact, ou des céramiques bactéricides sont appliquées sur la surface dudit matériau du corps de base.

Il est nécessaire que les céramiques utilisées dans cette invention soient réparties de façon uniforme dans le matériau du corps en hydrogel de la lentille et ne soient pas dangereuses pour les tissus. C'est ainsi qu'il est possible d'utiliser dans la présente invention des céramiques à base de silice telles que la zéolite et des silicates, des céramiques à base de carbonate de calcium et des céramiques à base de phosphate telles que du phosphate de calcium et de l'apatite.

En raison de l'affinité du matériau bactéricide pour le corps humain, de la capacité à se disperser du métal bactéricide dans les matériaux du corps en hydrogel de la lentille, et de la non dissolution du métal bactéricide dans la mince pellicule de liquide formée par les larmes autour de la lentille de contact, il est préférable d'utiliser en tant que céramiques des céramiques à base d'apatite telles que l'hydroxyapatite et la fluoroapatite. Par ailleurs, quand on considère la transparence qui est nécessaire pour une vision

correcte, il est préférable d'utiliser des céramiques à base de silice. En ce qui concerne le procédé pour incorporer le métal bactéricide tel que l'Ag, le Cu et le Zn dans les céramiques sans qu'il se dissolve dans de l'eau ou des liquides, il est préférable d'utiliser le procédé à échange d'ions. Quand le matériau bactéricide est adsorbé par ou fixé sur les céramiques par le procédé à échange d'ions, les céramiques ne sont pas affectées par une influence possible des anions sur le sel métallique utilisé pour l'échange d'ions. Quand on compare les céramiques bactéricides préparées par le procédé à échange d'ions aux céramiques dans lesquelles le sel métallique est simplement adsorbé, la quantité de métal dissoute dans l'eau ou les liquides provenant des céramiques bactéricides préparées par le procédé à échange d'ions est extrêmement limitée du fait que le métal n'est pas désorbé des céramiques préparées par le procédé à échange d'ions.

Comme les céramiques mentionnées ci-dessus ont pour propriété d'échanger des ions inorganiques, les céramiques bactéricides telles qu'elles sont utilisées dans la présente invention peuvent être préparées facilement par le procédé à échange d'ions. On expliquera en détail ci-dessous le procédé de préparation de céramiques bactéricides à utiliser dans la présente invention, dans lequel on utilise principalement des hydroxyapatites. On tasse les fines poudres d'hydroxyapatite synthétisées par le procédé habituel ou provenant d'hydroxyapatite naturelle de façon uniforme dans une colonne et on verse une solution aqueuse d'un sel métallique tel que du nitrate d'argent ou du chlorure de cuivre dans la colonne, ou bien on ajoute à la solution aqueuse du sel métallique une suspension de fines poudres d'hydroxyapatite et on la soumet à un brassage intensif pendant plusieurs heures. Les hydroxyapatites bactéricides dans lesquelles une partie du Ca^{++} du réseau cristallin des

hydroxyapatites est remplacée par l'ion métallique du sel métallique utilisé, sont ensuite préparées. Les quantités d'ions métalliques substituées pour le Ca^{++} peuvent être déterminées éventuellement par des facteurs tels que la température et la durée, et selon le type et les quantités de sel métallique. Les hydroxyapatites bactéricides obtenues par ce procédé sont intimement lavées ensuite à l'eau, pour en éliminer les sels non adsorbés et le calcium non remplacé, et elles sont ensuite séchées, broyées et utilisées. On a mentionné ci-dessus le procédé d'adsorption du métal dans les hydroxyapatites au moyen du procédé à échange d'ions mais l'homme de l'art peut facilement envisager que les hydroxyapatites bactéricides puissent être produites en précipitant les hydroxyapatites dans la solution du sel métallique soluble dans l'eau.

Le métal ainsi contenu dans les céramiques composites selon la présente invention n'est pratiquement pas dissous dans l'eau ou le liquide provenant des larmes. Les céramiques bactéricides sont résistantes à la chaleur et leur propriété bactéricide n'est pas perdue quand elles sont soumises à un processus quelconque de cuisson. En fait, quand les céramiques bactéricides sont soumises à une cuisson, la résistance de la liaison du métal contenu dans les céramiques est augmentée. Donc, on peut utiliser des céramiques bactéricides après cuisson et broyage. De même, les agents bactéricides à base de silice contenant le métal peuvent être obtenus par un procédé similaire en utilisant des céramiques à base de silice à la place des hydroxyapatites.

Les quantités substituées de métal tel que Ag, Cu et Zn dans les céramiques bactéricides obtenues par ce procédé peuvent être facilement mesurées par le procédé analytique habituel.

Il est préférable d'utiliser de fines poudres de céramique, d'une granulométrie de préférence de 5 μ m ou moins, et on obtient des propriétés bactéricides suffisantes quand les quantités de métal contenues dans les céramiques sont de 0,0001% ou plus en poids.

Inversement, il n'est pas souhaitable que de grandes quantités de métal soient contenues dans les céramiques car la structure cristalline des céramiques se trouve alors affectée et les propriétés physiques des céramiques peuvent se modifier. En général, les quantités de métal substitué sont de 10% ou moins, et de préférence de 0,0001% à 5% en poids.

Les céramiques bactéricides produites par ce procédé sont mélangées de façon uniforme par un procédé de malaxage pour obtenir un matériau pour le corps en hydrogel de la lentille que l'on utilise habituellement, par exemple sous forme de polysiloxanyl-méthacrylate, de poly 2-hydroxyéthyl-méthacrylate et analogues, et on termine la lentille de contact par découpe et polissage. Les sels métalliques des céramiques bactéricides sont déposées sur la surface des lentille de contact. Il n'est pas souhaitable d'ajouter des quantités trop importantes de céramiques bactéricides au corps en hydrogel de la lentille du fait qu'elles ont un effet néfaste sur les propriétés physiques des lentilles de contact telles que leur transparence à la lumière et leur élasticité leur permettant de se conformer à l'oeil. En général, on obtient les propriétés bactéricides en ajoutant de 0,001 à 10% de céramiques bactéricides dans le matériau du corps en hydrogel de la lentille.

Quand la lentille de contact contenant les céramiques bactéricides produites par le procédé susmentionné est fixée sur la cornée, sa transparence à la lumière et la sensation qu'elle provoque quand elle est portée ne sont pas affectées, et elle présente de fortes propriétés bactéricides. En fait, les céramiques

bactéricides mélangées au matériau de la lentille de contact engendrent des atomes d'oxygène exocycliques ou des radicaux superoxydes ou des enzymes fonctionnant mal sur le plan respiratoire et provoquant la mort des bactéries et des champignons, volume 18, publication 4
5 (1989) "CRC Critical Reviews in Environmental Control 18 295 (1989)". Les bactéries et les champignons sont constamment présents dans l'air, et donc toujours en contact avec les yeux, et lorsque la lentille de
10 contact de la présente invention est installée sur l'oeil, elle présente continuellement des propriétés bactéricides.

On a expliqué ci-dessus l'adjonction de céramiques bactéricides dans le matériau du corps en hydrogel de la lentille par un procédé de malaxage,
15 mais il est évident que le but de l'invention peut également être atteint en revêtant les surfaces du corps au moyen d'un agent de liaison contenant une émulsion à base acrylique et les céramiques
20 bactéricides, ou en revêtant les surfaces du corps par un procédé de pulvérisation de céramiques bactéricides. La lentille de contact de la présente invention est facilement obtenue en ajoutant les céramiques
25 bactéricides au matériau du corps en hydrogel de la lentille habituellement utilisé. Les quantités de métal contenues dans les céramiques bactéricides peuvent être éventuellement modifiées pour atteindre les buts de la présente invention et le métal supporté sur les
30 céramiques bactéricides ne se dissout pas dans l'eau ou les liquides provenant des céramiques. Donc, il est possible de produire la lentille de contact présentant les propriétés bactéricides que l'on souhaite pour la lentille de contact, et par ailleurs le corps humain n'est pas affecté en raison de la non dissolution du
35 métal contenu dans les céramiques bactéricides dans le liquide provenant des larmes.

DESCRIPTION DETAILLEE DES MODES DE REALISATION
PREFERES

Exemple 1

5 On a soumis à une cuisson à 1200°C et on a
réduit en poudre de l'hydroxyapatite bactéricide
contenant 2% d'AG et 2% de Zn en poids pour obtenir de
fines céramiques. Les fines poudres ont été ajoutées à
trois mélanges de 2-hydroxyéthyl-méthacrylate et
10 d'éthylèneglycol-diméthacrylate selon des taux de
0,01%, 0,3% et 1,5% en poids respectivement. La
polymérisation a été effectuée dans un bain d'eau à
température constante et on a obtenu les matériaux pour
former le corps en hydrogel de la lentille. Ces
15 matériaux du corps en hydrogel de la lentille ainsi
obtenus ont été conformés sous la forme de boutons et
on a obtenu des lentilles de contact présentant des
propriétés bactéricides par découpe et polissage des
éléments en forme de boutons. Les résultats obtenus
20 après examen du taux de dissolution du métal
bactéricide dans l'eau, de la transparence à la
lumière, de la perméabilité à l'oxygène et des
propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de
contact selon la présente invention sont indiquées dans
25 le Tableau.

Exemple 2

 On a réduit en poudre des hydroxyapatites
bactéricides contenant 2% d'AG et 2% de Cu en poids
30 pour obtenir de fines céramiques. Les fines poudres ont
été ajoutées selon des taux de 0,01%, 0,1% et 0,01% en
poids aux monomères mélangés de siloxanyl-méthacrylate,
de méthyl-méthacrylate et d'éthylèneglycol-
diméthacrylate. La polymérisation a été effectuée dans
35 un bain d'eau à température constante et on a obtenu
des matériaux pour le corps en hydrogel de la lentille.
Ces matériaux du corps en hydrogel de la lentille ainsi

obtenus ont été conformés sous la forme de boutons et on a obtenu trois lentilles de contact présentant des propriétés bactéricides et une perméabilité à l'oxygène par découpe et polissage des éléments en forme de bouton. Le taux de dissolution du métal, la transparence à la lumière, la perméabilité à l'oxygène et les propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de contact obtenues sont indiquées dans le Tableau.

10

Exemple 3

On a réduit en poudre les silices bactéricides contenant 2% d'AG et 1% de Zn en poids pour obtenir de fines poudres. Les fines poudres ont été ajoutées selon des taux de 0,01%, 0,1% et 1,0% en poids aux monomères mélangés de 2-hydroxyéthylméthacrylate, N-vinylpyrrolidone, méthylméthacrylate et éthylèneglycol-diméthacrylate. La polymérisation a été effectuée dans un bain d'eau à température constante et on a obtenu des matériaux pour le corps en hydrogel de la lentille. Ces matériaux du corps en hydrogel de la lentille ainsi obtenus ont été conformés sous la forme de boutons et on a obtenu trois lentilles de contact présentant des propriétés bactéricides par découpe et polissage des éléments en forme de boutons. Le taux de dissolution du métal, la transparence à la lumière, la perméabilité à l'oxygène et les propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de contact obtenues sont indiquées dans le Tableau.

20
25
30Exemple 4

On a réduit en poudre les silices bactéricides contenant 2% d'AG et 1% de Cu en poids pour obtenir de fines poudres. Les fines poudres ont été ajoutées selon des taux de 0,01%, 0,1% et 1,0% en poids aux monomères mélangés de siloxanylméthacrylate, trifluoro-méthylméthacrylate, méthylméthacrylate et éthylène-

35

glycoldiméthacrylate respectivement. La polymérisation a été effectuée dans un bain d'eau à température constante et on a obtenu des matériaux pour le corps en hydrogel de la lentille. Les matériaux du corps en hydrogel de la lentille ainsi obtenus ont été conformés sous la forme de boutons et on a obtenu les lentilles de contact présentant des propriétés bactéricides et une perméabilité à l'oxygène par découpe et polissage des éléments en forme de boutons. Le taux de dissolution du métal, la transparence à la lumière, la perméabilité à l'oxygène et les propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de contact obtenues sont indiquées dans le Tableau.

Exemple 5

On a utilisé dans un appareil de pulvérisation RF un élément en forme de disque d'hydroxyapatite bactéricide contenant 3% d'AG en poids cuit à 1000°C pendant 5 heures. L'appareil de pulvérisation RF a été utilisé pendant 30 minutes dans les conditions suivantes: gaz AR 4×10^{-3} torr; température du substrat 40°C; puissance électrique 200 W. Les hydroxyapatites bactéricides provenant des disques ont été appliquées par l'appareil de pulvérisation sur les surfaces du matériau pour corps en hydrogel de la lentille de contact comprenant du polysiloxanyméthacrylate et du polyméthylméthacrylate en tant que composants principaux, et on a réalisé trois lentilles. Le taux de dissolution du métal, la transparence à la lumière, la perméabilité à l'oxygène et les propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de contact obtenues sont indiquées dans le Tableau.

Test de Contrôle 1

On a versé les monomères mélangés de 2-hydroxyéthylméthacrylate et éthylèneglycoldiméthacrylate dans le tube à essai et on les a

polymérisés dans un bain d'eau à température constante. On a préparé les lentilles de contact à partir des polymères obtenus. La transparence à la lumière, la perméabilité à l'oxygène et les propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de contact obtenues sont indiquées dans le Tableau.

Test de Contrôle 2

On a versé les monomères mélangés de siloxanylméthacrylate, méthylméthacrylate et éthylèneglycol-diméthacrylate dans le tube à essai et on les a polymérisés dans un bain d'eau à température constante. On a préparé les lentilles de contact à partir des polymères obtenus. La transparence à la lumière, la perméabilité à l'oxygène et les propriétés bactéricides et stimulantes des lentilles de contact obtenues sont indiquées dans le Tableau.

REVENDEICATIONS

5 1. - Matériau pour lentilles de contact
comprenant un matériau en hydrogel en constituant le
corps et des céramiques bactéricides, lesdites
céramiques bactéricides contenant au moins un métal
choisi dans le groupe constitué par l'argent, le zinc
et le cuivre.

10 2. - Matériau pour lentilles de contact selon
la revendication 1, dans lequel les quantités de
céramiques bactéricides mélangées par un procédé de
malaxage sont comprises entre 0,001 et 10% en poids.

15 3. - Matériau pour lentilles de contact selon
la revendication 1 ou 2, dans lequel les céramiques
sont des hydroxyapatites.

 4. - Matériau pour lentilles de contact selon
la revendication 1 ou 2, dans lequel les céramiques
sont des céramiques à base de silice.

20 5. - Matériau pour lentilles de contact selon
la revendication 1, dans lequel les céramiques
bactéricides sont appliquées sur les surfaces externes
du matériau du corps en hydrogel des lentilles.

25 6. - Matériau pour lentilles de contact selon
la revendication 5, dans lequel les céramiques sont des
hydroxyapatites.

 7. - Matériau pour lentilles de contact selon
la revendication 5, dans lequel les céramiques sont des
céramiques à base de silice.