(19) DANMARK

Patentdirektoratet
TAASTRUP

(12) **PATENTSKRIFT** (11) **171107 B1**

(21) Patentansøgning nr.: **4613/86**
(22) Indleveringsdag: **26 sep 1986**
(24) Løbedag: **28 jan 1986**
(41) Alm. tilgængelig: **26 sep 1986**
(45) Patentets meddelelse bkg. den: **10 jun 1996**
(86) International ansøgning nr.: **PCT/US86/00198**
(86) International indleveringsdag: **28 jan 1986**
(85) Videreførelsesdag: **26 sep 1986**
(30) Prioritet: **29 jan 1985 US 696014, 10 apr 1985 US 722121, 16 maj 1985 US 734898**
(51) Int.Cl.6 **C 08 F 220/22**
C 08 F 230/08
G 02 B 1/04

(73) Patenthaver: ***BAUSCH AND LOMB INCORPORATED; 42 East Avenue; Rochester; New York 14603, US**
(72) Opfinder: **Nick *Stoyan; US**

(74) Fuldmægtig: **Chas. Hude A/S**

(54) **Døgnlinser**

(56) Fremdragne publikationer

EP offentl.skr. nr. 114984

(57) Sammendrag:

4613-86

Døgnlinser, der er dannet ved polymerisering af en hexafluorisopropylester af en umættet carboxylsyre, og som kan have en oxygenpermeabilitet på over mindst 150 x 10^{-11} (cm^2/sek) (ml O_2/ml x mm Hg). Et UV-absorberende middel er valgfrit til stede.

DK 171107 B1

Den foreliggende opfindelse angår øje-forligelige linser, især hårde kontaktlinser med fremragende oxygenpermeabilitet og befugtningsevne.

De kontaktlinser, som på det nuværende tidspunkt er på markedet, klassificeres i to store grupper: bløde kontaktlinser og hårde kontaktlinser. Hårde kontaktlinser er bedre end bløde kontaktlinser i stand til at bibeholde visuelle karaktertræk, men er mindre behagelige. Inden for området har man forsøgt at forøge hårde kontaktlinsers oxygenpermeabilitet for at forlænge det tidsrum, hvori de kan bæres uden at forårsage skade på hornhinden eller ubehag.

En foreslået løsning har været dannelsen af en copolymer af methylmethacrylat og en siloxanmethacrylatforbindelse. Denne løsning har ikke været tilfredsstillende, eftersom de tilbudte linser ikke er så hårde, stive eller befugtelige som linser, der er dannet af polymethylmethacrylat. Desuden er sådanne linser skøre og har ringe mekanisk bearbejdningsevne.

I EP-A-0 114 894 beskrives en oxygenpermeabel, hård kontaktlinse dannet af en polymer opnået ved interpolymerisation af en monomerportion omfattende:

(a) 30-50 vægt% af et alkylacrylat eller -methacrylat,
(b) 10-40% af en fluorholdig monomer,
(c) 10-35 vægt% af et siliconeacrylat eller -methacrylat,
(d) 5-15 vægt% af en umættet carboxylsyre med mindst en carboxylgruppe i molekylet, og
(e) 0,1 til 15 vægt% af et di- eller triacrylat eller -methacrylat af en divalent eller højere valent alkohol. Hexafluorisopropylmethacrylat er et eksempel, som gives på den fluorholdige monomer, som er nyttig som komponent (b). Det høje indhold på ikke mindre end 30 vægt% af alkylacrylat- eller alkylmethacrylatkomponenten, dvs. monomerkomponent (a), er imidlertid skadelig for opnåelsen af optimal oxygenpermeabilitet

og ville modvirke den fordel, der opnås ved anvendelse af hexafluorisopropylmethacrylat. Endvidere har de beskrevne polymersammensætninger ikke, på trods af deres høje indhold af alkylacrylat eller -methacrylat, gode befugtningsegenskaber, idet kontaktvinklen med vand ligger i området 65-67°.

Formålet med den foreliggende opfindelse er at overvinde manglerne ved teknikkens standpunkt ved tilvejebringelse af linser med en høj grad af oxygenpermeabilitet, fremragende befugtningsevne og, om ønsket, ultraviolet absorption. Den primære fordel ved UV-absorptionsevne er modstandsdygtigheden hos brugeren mod udvikling af stær.

Den foreliggende opfindelse angår øjeforligelige, oxygenpermeable, optiske linser med fremragende befugtningsevne og som kan bæres kontinuerligt, de såkaldte døgnlinser, dannet af en polymer opnået ved interpolymerisation af en monomerportion omfattende:

(a) en fluororganomonomerkomponent omfattende hexafluorisopropylmethacrylat;

(b) mindst en organosiliciummonomer, som er copolymeriserbar med hexafluorisopropylmethacrylat, idet monomerkomponent (b) er til stede i en mængde på fra 10 til 40 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne;

(c) mindst en hydrofil monomer til i den resulterende polymer at tilvejebringe en kontaktvinkel på mindre end 45°, idet den samlede mængde af den hydrofile monomerkomponent er fra 0,1 til 15 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne;

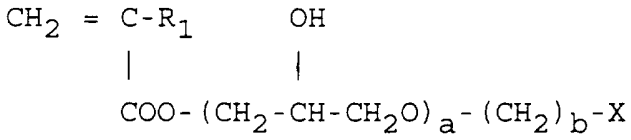
(d) mindst en tværbindingsmonomer, som er til stede i en mængde på op til 5 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne, og

(e) eventuelt op til 50 vægt% af det samlede organofluorindhold i polymeren af en eller flere andre monomerer

til indstilling af linsens fysiske egenskaber med det forbehold, at indholdet i den eventuelle komponent (e) af alkylacrylater eller -methacrylater ikke skal overskride 5 vægt% af monomerportionen, og hvor linsen har en oxygenpermeabilitet på mindst 150 x 10^{-11} (cm^2/sek) (ml O_2/ml x mm Hg).

Med udtrykket "organosiliciummonomer", som anvendt heri, menes umættede siliciummonomerer, som er copolymeriserbare med hexafluorisopropylmethacrylat, til opnåelse af linser med høj oxygenpermeabilitet, og som i de anvendte mængder er uskadelige for linsebrugeren.

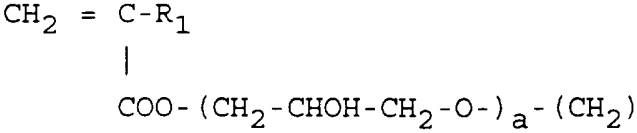
De for tiden foretrukne organosiliciummonomerer, som kan anvendes i overensstemmelse med den foreliggende opfindelse, omfatter organosiliciummonomerer, som er organosilaner og/eller organosiloxaner med den almene formel



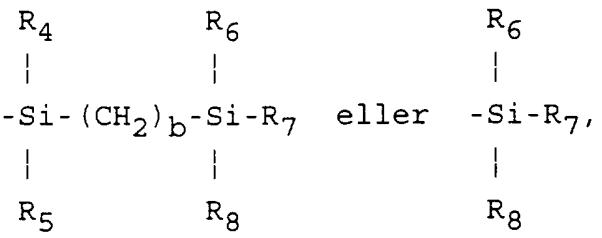
(3)

hvori R_1 er hydrogen eller methyl, a er 0 eller 1, b er fra 1 til 4 og X er en organosiliciumdel indeholdende op til 16 siliciumatomer. Det foretrækkes, at mindst en del, og så meget som 100% af organosiliciummonomersystemet, er en hydroxyorganosiliciummonomer, nemlig en monomer med mindst en hydroxylgruppe bundet til silicium. Fortrinsvis er fra 0,1 til 10 vægt% af monomererne en hydroxyorganosiliciummonomer.

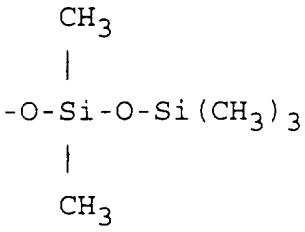
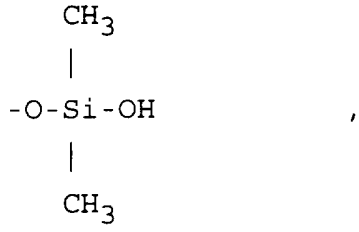
Foretrukne organosiliciumforbindelser er acrylater og methacrylater med den almene formel:

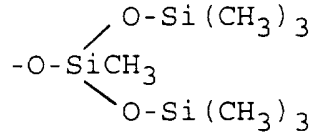


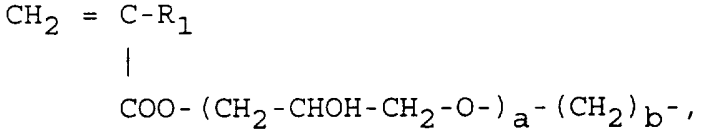
(4)

hvori X' er  eller ,

hver af R_4 og R_5 uafhængigt er en C_{1-5}alkyl, phenyl, hydroxyl eller $-O-Si(CH_3)_3$, og hvor hver af R_6, R_7 og R_8 uafhængigt er valgt blandt C_{1-5}alkyl, $-CH_2=CH_2$, phenyl, hydroxyl, $-CH_2OH$,

, ,

, $O-Si-[OSi(CH_3)_3]_3$, eller



hvori R_1, a og b er som defineret ovenfor.

De omfattede monomerer er:
tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, 1,3-bis(-γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,3-tetra(trimethylsiloxy)disiloxan, vinyl-di(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, pentamethyldisiloxy)-γ-methacryloxypropylsilan, trimethylsilylpropylmethacrylat, methyl-di(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat og tris(trimethylsiloxy)silylpropylglycerolmethacrylat. Tris-(trimethylsiloxy)-γ-methacryloxypropylsilan foretrækkes for tiden. En anden vigtig monomer er 1,3-bis-(γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,3-tetra(trimethylsiloxy)disiloxan, idet den tjener som et tværbindende middel, uden at det går ud over oxygen-

permeabilitet. Når de anvendes til dette formål, kan koncentrationen variere fra 0,1 til 2 vægt%, baseret på den totale vægt af reaktanterne.

Repræsentative hydroxyorganosiliciummonomerer omfatter hydroxy-di(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, hydroxy-di(trimethylsiloxy)-γ-methacryloxypropylsilan, hydroxy-methyl(trimethylsiloxy)methacryloxymethylsilan, hydroxy-methyl(trimethylsiloxy)methacryloxyethylsilan, hydroxy-methyl(trimethylsiloxy)methacryloxypropylsilan, hydroxy-di(trimethylsiloxy-γ-methacryloxyethylsilan, hydroxy-di(trimethylsiloxy)-methacryloxymethylsilan, hydroxy-(trimethylsiloxy)-(pentamethyldisiloxy)-methacryloxymethylsilan og hydroxy-(trimethylsiloxy)-(pentamethyldisiloxy)-γ-methacryloxyethylsilan. Hydroxydi(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat foretrækkes for tiden.

Andre anvendelige organosiliciummonomerer er beskrevet i US-patentskrifterne nr. 4.152.508, 4.153.641, 4.189.546 og 4.463.149.

Mens de totale koncentrationer af organosiliciummonomerer kan variere fra 10 til 40 vægt%, baseret på den totale vægt af monomererne, er det foretrukne interval fra 15 til 35 vægt%, mere foretrukket fra 15 til 25 vægt%.

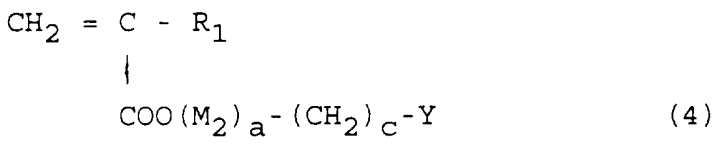
Selv om hexafluorisopropylmethacrylat er væsentligt for høj oxygenpermeabilitet, kan linsens oxygenpermeabilitet og befugtningsevne forbedres ved tilstedeværelse af en hydroxyorganosiliciummonomer. Skønt den for tiden foretrukne koncentration af hydroxyorganosiliciummonomeren er fra 0,1 til 10 vægt% af de totalte monomerer, kan den være den eneste organosiliciummonomer, bortset fra enhver multifunktionel organosiliciummonomer, der anvendes som en tværbindende monomer.

De for tiden mest foretrukne monomerer er tris(trimethylsiloxy)-γ-methacryloxypropylsilan, hydroxy-di(trimethylsiloxy)si-

lylpropylmethacrylat og 1,3-bis(γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,-3-tetra(-trimethylsiloxy)disiloxan, især blandinger deraf.

En anden væsentlig monomerkomponent er et fluororganomonomersystem omfattende mindst hexafluorisopropylmethacrylat. Denne monomer har, i modsætning til monomerer med nærliggende struktur, såsom hexafluorbutylmethacrylat, overraskende og uventet vist sig i stand til at muliggøre dannelsen af linser med særdeles høj oxygenpermeabilitet. Anvendelsen af hexafluorisopropylmethacrylat muliggør opnåelse af en oxygenpermeabilitet på over Dk 150 og selv over 300. De dannede linser kan bæres kontinuert, dvs. de kan bæres 24 timer i døgnet i ubestemte tidsrum.

Andre fluororganomonomerer kan anvendes som fortyndende monomerer med noget tab af oxygenpermeabilitet. De omfatter forbindelser med formlen:

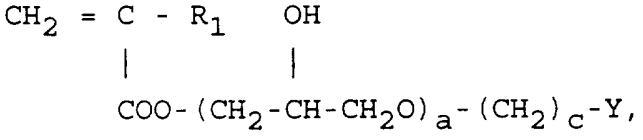


(4)

hvori R_1 og a er som defineret ovenfor, M_2 er hydroxyalkyl, alkylether eller hydroxyalkylether, c er fra 0 til 4 og Y er en fluorcarbongruppe, fortrinsvis indeholdende fra 2 til 21 fluoratomer. Y har fortrinsvis den almene formel:

$$C_nF_{2n+1} \quad \text{eller} \quad C_nF_{2n}H.$$

De foretrukne fluororganomonomerer med formlen (4) har formlen:



hvor R_1 er hydrogen eller methyl og a, c og Y er som defineret ovenfor.

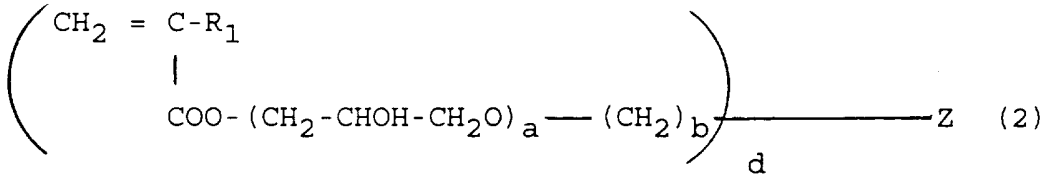
Illustrative fluororganomonomerer er 2,2,2-trifluorethylmethacrylat, hexafluorbutylmethacrylat, pentafluor-n-propylmethacrylat, idet 2,2,2-trifluorethylmethacrylat foretrækkes af omkostningsgrunde. Perfluorstyrener eller fluorerede styrener kan også anvendes.

Hydrofile monomerer inkluderes i materialet for at bevirke befugtningsevne. De omfatter fortrinsvis en umættet carboxylsyre, mest foretrukket methacrylsyre af hensyn til forligelighed med monomerer og bærerens velbefindende. Acrylsyre virker, men er mindre ønskelig. Andre monomerer såsom 2-hydroxyethylmethacrylat og vinylpyrrolidon kan anvendes. Koncentrationen er fra 0,1 til 15 vægt%, fortrinsvis fra 2 til 10 vægt%, baseret på den totale vægt af monomererne, og bør være tilstrækkelig til i den resulterende polymer at tilvejebringe en vigende kontaktvinkel på mindre end 45°. Mængden af tilstedeværende hydrofil monomer afhænger af, hvorvidt der anvendes et UV-absorberende middel, som beskrevet nedenfor, idet sidstnævnte også har en evne til at give hydrofile egenskaber.

Den sluttelige væsentlige komponent er en tværbindende monomer, som er et tværbindingsmiddel, som er til stede i en mængde på op til 5, fortrinsvis op til 2 vægt%, baseret på den totale vægt af monomererne.

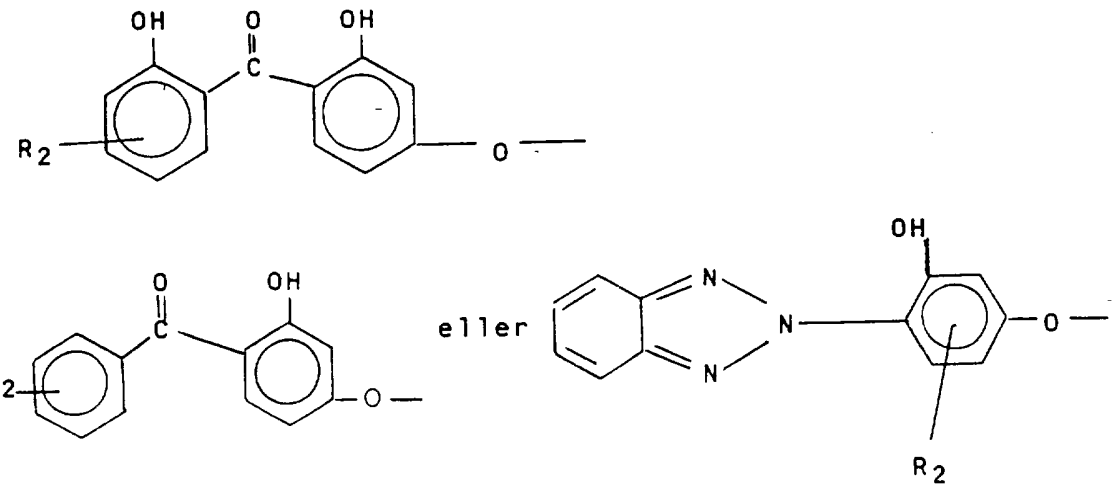
Mindst et tværbindende middel, såsom en multifunktionel organosiliciummonomer, en fluororganomonomer, et acrylat og/eller et methacrylat anvendes i en mængde, som er tilstrækkelig til at regulere linsens hårdhed, som for hårde linser ligger i intervallet for Shore D-hårdheder på større end ca. 78, fortrinsvis fra 80 til 85. En stærkt multifunktionel organosiliciummonomer foretrækkes, idet den ikke griber ind i oxygenpermeabilitet. Andre tværbindingsmidler, der kan anvendes, omfatter ethylenglycoldimethacrylat, ethylenglycoldiacrylat, diethylenglycoldimethacrylat og diethylenglycoldiacrylat.

ET UV-absorberende middel kan, om ønsket, inkluderes. Såfremt der anvendes et UV-absorberende middel, kan dets koncentration variere fra 0,1 til 20 vægt%, fortrinsvis fra 2 til 10 vægt%, baseret på den totale vægt af monomererne og middel. De UV-absorberende midler, der anvendes heri, samarbejder med den hydrofile monomer til fremkaldelse af befugtningsevne og evne til at være antiseptisk, dvs. selvsteriliserbar, som konsekvens af hydroxy-substituerede benzendele. UV-absorptionsmidlerne absorberer i den polymeriserede tilstand i intervallet fra ca. 300 nm til ca. 450 nm, fortrinsvis med ikke mindre end ca. 70% UV-stråling ved 370 nm. Det UV-absorberende middel kan være monomerer, som er interpolymeriserede med monomererne af materialet, således at de bliver del af den dannede copolymer, eller de kan homopolymeriseres eller copolymeriseres separat til ikke-reaktive polymerer med tilstrækkelig molekylvægt til, at de fysisk er trængt ind i det copolymerlegeme, der dannes ved polymerisering af de linsedannende monomerer. De for tiden foretrukne monomerer er hydroxybenzophenon- eller benzotriazolforbindelser med formlen:

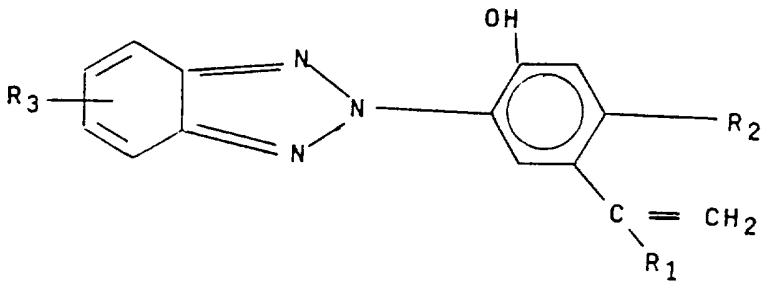


(2)

hvor R_1 er hydrogen eller methyl, a er 0 eller 1, b er fra 1 til 4, d er 1 eller 2 og Z er:



hvori R_2 er hydrogen, alkyl, fortrinsvis C_1-C_5-alkyl, eller hydroxy. Alternativt eller derudover kan den UV-absorberende monomer være en benzotriazol med formlen:



hvori R_1 og R_2 er som defineret ovenfor, og R_3 er H eller alkyl, fortrinsvis en C_{1-10}alkyl, eller hydroxyl. Alternativt kan UV-absorberende midler være ikke-reaktive homopolymerer og copolymerer omfattende en UV-absorberende monomer, som kan sættes til monomersystemet og fysisk iblandes i den polymeriserede masse for at opnå UV-beskyttelse.

Foretrukne UV-absorberende monomerer til dannelse af UV-absorberende midler omfatter: 2-hydroxy-4-(2-methacryloyloxyethoxy)benzophenon, 2-hydroxy-4-(2-acryloyloxyethoxy)benzophenon, 2-hydroxy-4-(2-hydroxy-3-methacryloxypropyl)benzophenon og 2-(2-hydroxy-5-vinylphenyl)-2H-benzotriazol.

Skønt copolymererne, som anvendes til dannelse af linsen ifølge den foreliggende opfindelse, kan dannes udelukkende ud fra den ovenfor diskuterede fluororganomonomerkomponent (a), organosiliciummonomerkomponent (b), den hydrofile monomerkomponent (c) og tværbindingsmonomerkomponent (d), kan andre reaktive monomerer såsom acrylater, methacrylater, itaconsyreestere, styrener, alkylstyrener, fluorerede styrener og fluorerede alkylstyrener om ønsket inkluderes som en del af det polymeriserbare materiale med henblik på at opnå en linse med ønskede egenskaber såsom hårdhed til maskinbearbejdning, befugtningsevne og oxygenpermeabilitet.

Oxygenpermeabilitet (med alle andre faktorer konstante) vil

stige med stigende organosiliciummonomerindhold. Ved højere niveauer bliver linsen vanskeligere at maskinforarbejde. Inkludering af monomerer såsom acrylater, methacrylater, itaconsyreestere, styrener og alkylstyrener kan anvendes som del af monomersystemet for at give en linse med en ønskelig maskinforarbejdelighed, oxygenpermeabilitet og befugtningsevne. Linser med en Shore D-hårdhed på mere end ca. 78, fortrinsvis fra 80 til 85, ønskes til hårde linser, der kan maskinforarbejdes.

Sådanne eventuelle monomerer, der indbefattes med henblik på at indstille linsernes fysiske egenskaber, tilvejebringes sædvanligvis i en mængde på op til 50 vægt% af det samlede organofluorindhold, typisk op til 5 vægt% af den samlede vægt af monomererne. Når det drejer sig om acrylater og methacrylater, må det samlede indhold deraf ikke overskride 5 vægt% af den samlede vægt af monomererne.

Linserne ifølge den foreliggende opfindelse formuleres til at have en høj oxygenpermeabilitet (Dk) på mindst ca. 150, fortrinsvis mere end ca. 200 [udtrykt i enheder på 10^{-11} (cm^2/-sek) (ml O_2/ml x mm Hg), som bestemt ved 35°C], sådan som den fremkaldes ved tilstedeværelsen af en tilstrækkelig mængde af et hexafluorisopropylmethacrylat. Høj oxygenpermeabilitet tilskrives overraskende og uventet hexafluorisopropyldelen.

De mest foretrukne linser ifølge denne opfindelse dannes ud fra en polymer indeholdende på en interpolymeriseret basis fra 19 til 30 vægtdele tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, fra 0,1 til 0,2 vægtdele 1,3-bis(γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,3,-tetra(tris-methylsiloxy)disiloxan, fra 65 til 75 vægtdele hexafluorisopropylmethacrylat og ca. 5 vægtdele methacrylsyre.

Linsedannelsen kan ske ved polymerisation af frie radikaler såsom azobisisobutyronitril (AIBN) og peroxidkatalysatorer under de i US patentskrift nr. 3.808.179 angivne betingelser.

Farvestoffer og lignende kan tilsættes før monomerpolymerisation. Det foretrækkes at danne linsebasen i baneform mellem lag af en ikke-klæbende overflade. Banen skæres til mindre linseforstadier, hvorfra linsen slibes i overensstemmelse med brugerspecifikationer. Spindestøbning, som beskrevet i f.eks. US-patentskrift nr. 3. 408.429, kan også anvendes.

De følgende eksempler illustrerer den foreliggende opfindelse. Under henvisning til eksemplet blev kontaktlinsernes egenskab målt i overensstemmelse med de følgende metoder.

Oxygenpermeabilitetsværdier blev bestemt under anvendelse af en forsøgsmetode, der er udviklet af Dr. Irving Fatt fra Berkeley, California og beskrevet i et papir med titlen "Oxygen Transmissibility and Permeability of Gas Permeable Hard Contact Lenses and Materials" af Irving Fatt, Ph.D., International Contact Lens Clinic, bind 11, nr. 3, marts 1984. Instrumentet var en polarografisk celle med buet overflade til færdige linser, en polarografisk forstærker, registrerapparat og et kammer med konstant temperatur, som var udstyret med en temperaturreguleringsenhed. Målingerne blev foretaget ved 35°C, og enhederne for oxygenpermeabilitet er $(cm^2/sek)(ml\ O_2/ml \times mm\ Hg)$.

Kontaktlinsematerialets vandbefugtningsevne blev bestemt ved den fastsiddende dråbes metode under anvendelse af et Rame-Hart-goniometer med et omgivende kammer. Både den fremskudte og den vigende kontaktvinkel blev bestemt.

Hårdheden blev målt som Shore D ved 22°C under anvendelse af et hårdhedsprøveapparat, og % lystransmission blev målt under anvendelse af et registrerende spektrofotometer. Mængden af materialer, der kan ekstraheres fra linserne, blev vurderet ved først at lagre dem i en saltopløsning i 10 dage ved 35°C. Linserne blev derefter skyllet med destilleret vand, tørret, vejet og placeret i 25 cm^3 volumetriske kolber med prop, som igen indeholdt saltopløsning som det ekstraherende medium.

Saltopløsningen blev analyseret dagligt for indhold af ekstraheret ultraviolet absorptionsmiddel ved at placere 4 cm^3 af ekstrakten i en spektrofotometercelle og bestemme absorptionen ved 320 nm. Absorptionsværdierne blev sammenlignet mod den kalibreringskurve, der var fremstillet for det rene ultraviolette absorptionsmiddel. Ekstraherbart materiale kan også bestemmes ved Soxhlet-ekstraktionsmetoden under anvendelse af vand som opløsningsmidlet. Mængden af ekstraherbart materiale blev kun bestemt for få af materialerne i eksemplerne. Baseret på en linsevægt på i gennemsnit 0,04 g viste de ekstraherbare materialer sig i gennemsnit at være på mindre end 1×10^{-4} µg/linse/dag, indtil der opnåedes en stationær tilstand.

Udvaskbarheden - diffusibiliteten blev vurderet ved cytotoxisitetsanalyse-agar overlægningsmetoden.

Analysen er baseret på den metode, der er beskrevet af Guess W.L., Rosenbluth S.A., Schmidt B. og Autian J. i "Agar Diffusion Method for toxicity Screening of Plastics on Cultured Celle Monolayers", J.Pharm.Sci. 54:1545-1547, 1965, og er konstrueret til at påvise en monolags-pattedyrscellekulturs reaktion over for nemt diffunderbare komponenter fra materialer eller forsøgsopløsninger, der påføres til overfladen af et agarlag, der ligger over monolaget.

Cellemonolagets reaktion vurderes med hensyn til affarvningen af det rødfarvede monolag under og omkring prøven, når petriskålen ses mod en hvid baggrund. Farvetab hos de farvede celler anses for at være en fysiologisk signifikant reaktion hos cellerne. Omfanget af affarvning bekræftes ved undersøgelse af monolaget på et omvendt mikroskop, og omfanget af cellelysering inden for den affarvede zone vurderes. Affarvning af celler går typisk forud for lyse, som vist ved en region, og en region, der viser lyse. En prøve angives kun for at være "cytotoxisk", hvis der observeres lyse.

Eksempel 1

Der blev formuleret en blanding af 19 vægtdele tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, 0,1 vægtdele 1,1-bis(γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,3-tetra(trimethylsiloxy)disiloxan, 0,9 vægtdele hydroxy-di(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, 75 vægtdele hexafluorisopropylmethacrylat, 5 vægtdele methacrylsyre og 0,2 vægtdele AIBN. Blandingen blev homogeniseret, afgasset og placeret i en polymerisationscelle, fremstillet af to glasplader, der var adskilt af en forsegling og holdt sammen af fjederklemmer. Efter fyldning blev cellen skyllet med nitrogen, forseglet og placeret i et cirkulerende vandbad ved 60°C i 10 timer. Efter den første polymeriseringsperiode blev cellen opvarmet til 80°C i 3 timer og 100°C i en time og fik derefter lov til at afkøle til stuetemperatur. Klemmerne blev derefter fjernet og det transparente lag opvarmet i 2 timer ved 100°C. Plastlaget, med en tykkelse på ca. 0,6 cm, blev skåret til firkanter og derefter formet til skiver, som anvendtes til fremstilling af hornhindekontaktlinser under anvendelse af konventionelt udstyr til fremstilling af hårde kontaktlinser. Dette linsemateriales egenskaber er også vist i tabel I.

Tabel I

Oxygenpermeabilitet x 10^{-11} (cm^2/sek)(ml O_2/ml x mm Hg)	234
Kontaktvinkel, vigende	28
Shore D-hårdhed	79
Cytotoxicitetsanalyse	negativ

Linser fra en anden charge giver en gennemsnitlig permeabilitet på 164 x 10^{-11} (cm^2/sek)(ml O_2/ml x mm Hg).

Eksempel 2

Fremgangsmåden fra eksempel 1 blev gentaget bortset fra, at

formuleringen indeholdt 28,5 vægtdele tris(trimethylsiloxy)-silylpropylmethacrylat, 0,2 vægtdele 1,3-bis(-methacryloxypropyl)-1,1,3,3-tetra(trimethylsiloxy)disiloxan, 1,3 vægtdele hydroxy-di(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, 65 vægtdele hexafluorisopropylmethacrylat og 5 vægtdele methacrylsyre. Den gennemsnitlige oxygenpermeabilitet var 398 x 10^{-11} (cm^2/-sek)(ml O_2/ml x mm Hg).

Kontrol

Fremgangsmåden fra eksempel 1 blev gentaget bortset fra, at der anvendtes hexafluorbutylmethacrylat i stedet for hexafluorisopropylmethacrylat. Egenskaberne er vist i tabel II.

Tabel II

Oxygenpermeabilitet x 10^{-11} (cm^2/sek)(ml O_2/ml x mm Hg)	42
Kontaktvinkel, vigende	26
Shore D-hårdhed	78
Cytotoxicitetsanalyse	negativ

P a t e n t k r a v

---

1. Yderst oxygenpermeabel linse, der kan bæres kontinuerligt, dannet af en polymer opnået ved interpolymerisation af en monomerportion omfattende:

(a) en fluororganomonomerkomponent omfattende hexafluorisopropylmethacrylat;

(b) mindst en organosiliciummonomer, som er copolymeriserbar med hexafluorisopropylmethacrylat, idet monomerkomponent (b) er til stede i en mængde på fra 10 til 40 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne;

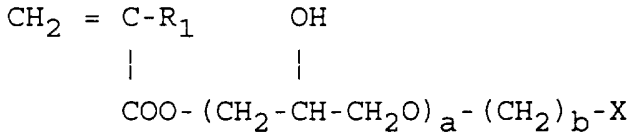
(c) mindst en hydrofil monomer til i den resulterende

polymer at tilvejebringe en kontaktvinkel på mindre end 45°, idet den samlede mængde af den hydrofile monomerkomponent er fra 0,1 til 15 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne;

(d) mindst en tværbindingsmonomer, som er til stede i en mængde på op til 5 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne, og

(e) eventuelt op til 50 vægt% af det samlede organofluorindhold i polymeren af en eller flere andre monomerer til indstilling af linsens fysiske egenskaber med det forbehold, at indholdet i den eventuelle komponent (e) af acrylater eller methacrylater ikke skal overskride 5 vægt% af monomerportionen, og hvor linsen har en oxygenpermeabilitet på mindst 150 x 10^{-11} (cm^2/sek) (ml O_2/ml x mm Hg).

2. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 1, hvori organosiliciummonomerkomponenten (b) omfatter mindst en monomer med formlen

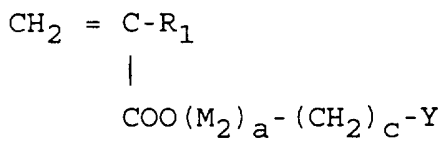


hvori R_1 er hydrogen eller methyl, a er 0 eller 1, b er fra 1 til 4 og X er en organosiliciumdel indeholdende op til 16 siliciumatomer.

3. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 2, hvori mindst en del af organosiliciummonomerkomponenten (b), fortrinsvis fra 0,1 til 10 vægt% af den samlede vægt af de interpolymeriserede monomerer, er en hydroxyorganosiliciummonomer, som har mindst en hydroxylgruppe knyttet til silicium i organosiliciumdelen.

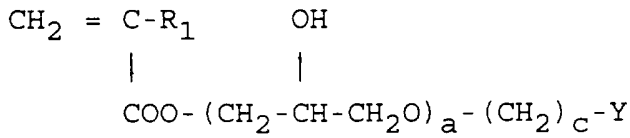
4. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge ethvert af de forudgående krav, hvori der i komponent (a) ud over hexa-

fluorisopropylmethacrylat er mindst en anden fluororganomonomer til stede med formlen



hvori R_1 er hydrogen eller alkyl, M_2 er hydroxyalkyl, alkylether eller hydroxyalkylether, a er 0 eller 1, c er fra 0 til 4 og Y er en fluorcarbongruppe, fortrinsvis indeholdende fra 2 til 21 fluoratomer.

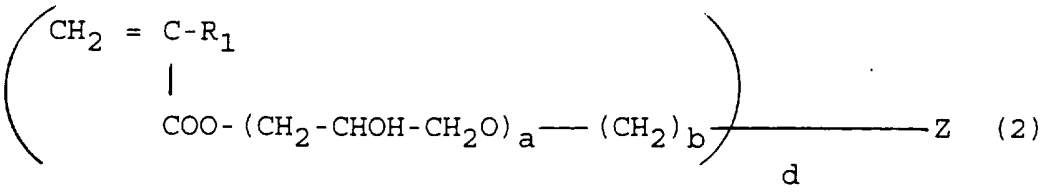
5. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 4, hvori der i komponent (a) ud over hexafluorisopropylmethacrylat er mindst en anden fluororganomonomer til stede med formlen



hvori R_1 er hydrogen eller methyl, og a, c og Y er som defineret i krav 4.

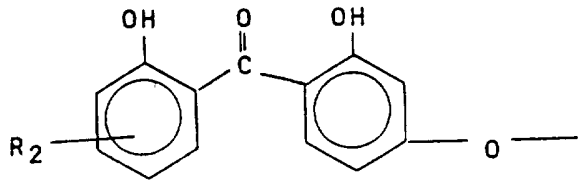
6. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge ethvert af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at der er mindst et UV-absorberende middel til stede i en mængde på fra 0,1 til 20 vægt%, baseret på vægten af det UV-absorberende middel og monomererne.

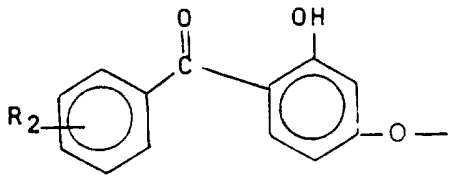
7. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 6, hvori det UV-absorberende middel omfatter en polymeriseret mængde af en monomer valgt fra gruppen bestående af en hydroxybenzophenon eller benzotriazol med formlen



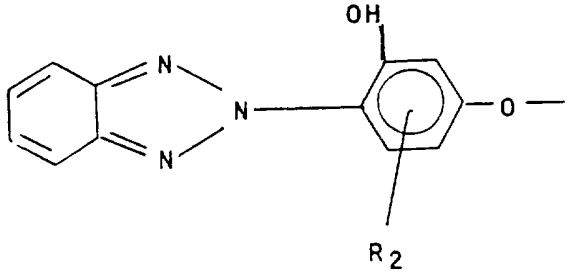
(2)

hvori R_1 er hydrogen eller methyl, a er 0 eller 1, b er fra 1 til 4, d er 1 eller 2 og Z er

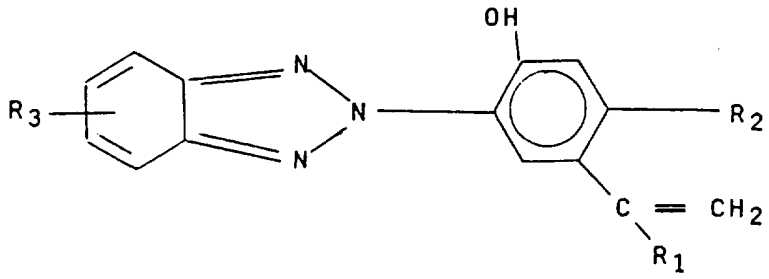




eller



hvori R_2 er hydrogen, alkyl eller hydroxy, og en phenylbenzotriazol med formlen:



hvori R_1 og R_2 er som defineret ovenfor, og R^3 er H, alkyl, fortrinsvis en C_1-C_{10}-alkyl, eller hydroxyl.

8. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge ethvert af de forudgående krav, hvori organosiliciummonomerkomponenten (b) er til stede i en koncentration fra 15 til 35 vægt%, fortrinsvis fra 15 til 25 vægt% baseret på den samlede vægt af interpolymeriserede monomerer.

9. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge ethvert af de forudgående krav, k e n d e t e g n e t ved, at organosiliciummonomeren er valgt blandt tris(trimethylsiloxy)-γ-methacryloxypropylsilan, 1,3-bis-(γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,3-tetra(trimethylsiloxy)disiloxan og blandinger deraf.

10. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 3 eller ethvert af kravene 4 til 9, når disse henviser til krav 3, hvori hydroxyorganosiliciummonomeren er hydroxy-di-(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat.

11. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 1, som omfatter en polymer indeholdende:

(a) fra 15 til 25 vægt%, baseret på den samlede vægt af de monomerer, som danner polymeren, af et organosiliciummonomersystem omfattende tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat,

(b) methacrylsyre i en mængde i intervallet fra 0,1 til 15 vægt% baseret på den samlede vægt af de monomerer, som danner polymeren, til i den resulterende polymer at tilvejebringe en kontaktvinkel på mindre end 45°C og

(c) mindst en tværbindingsmonomer, idet de samlede tværbindingsmonomerer er til stede i en koncentration på fra 0,1 til 2 vægt% baseret på den samlede vægt af monomererne, idet resten af monomererne omfatter hexafluorisopropylmethacrylat.

12. Yderst oxygenpermeabel døgnlinse ifølge krav 1 omfattende en polymer indeholdende, på en interpolymeriseret basis, fra 19 til 30 vægtdele tris(trimethylsiloxy)silylpropylmethacrylat, fra 0,1 til 0,2 vægtdele 1,3-bis(γ-methacryloxypropyl)-1,1,3,3-tetra(trimethylsiloxy)disiloxan, fra 65 til 75 vægtdele hexafluorisopropylmethacrylat og ca. 5 vægtdele methacrylsyre.