

①②

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

②② Date de dépôt : 19 mars 1984.

③⑦ Priorité : JP, 6 avril 1983, n° 60305/83.

④③ Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 41 du 12 octobre 1984.

⑥⑦ Références à d'autres documents nationaux appa-
rentés :

⑦① Demandeur(s) : Société dite : TOYO CONTACT LENS
CO., LTD. — JP.

⑦② Inventeur(s) : Takanori Shibata, Toshiharu Yoshikawa,
Kenichi Isobe et Shoji Ichinohe.

⑦③ Titulaire(s) :

⑦④ Mandataire(s) : Beau de Loménie.

⑤④ Copolymère convenant spécialement à la préparation de lentilles de contact molles et contenant de l'eau.

⑤⑦ Copolymère convenant à l'utilisation dans la préparation
d'une lentille de contact molle et perméable à l'oxygène.

Ce copolymère comprend :

- a) un ester siloxanylalkylique hydrophile dans la structure
duquel une partie siloxanne 1 portant un groupe terminal
acryloyle ou méthacryloyle est reliée par une chaîne alkylène à
une partie siloxanne 2 portant un groupe terminal hydrophile;
- b) un monomère hydrophile, et
- c) un monomère hydrophobe.



La présente invention se rapporte à un copolymère convenant spécialement à l'utilisation dans la préparation de lentilles de contact molles et contenant de l'eau, qui présente une excellente perméabilité pour l'oxygène.

5 On connaît plusieurs types de lentilles de contact molles et on citera par exemple une lentille de contact molle contenant de l'humidité préparée à partir d'un polymère consistant principalement en méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (en abrégé ci-après "2HEMA"), une lentille de contact molle contenant de fortes propor-
10 tions d'humidité et préparée à partir d'un copolymère consistant principalement en N-vinylpyrrolidone (en abrégé ci-après "NVP") et un monomère portant un groupe amido, une lentille de contact molle, ne contenant pas d'humidité et préparée à partir d'un caoutchouc de silicone consistant principalement en un polydiméthyl-
15 siloxanne, et d'autres lentilles analogues.

Ces lentilles de contact molles sont supérieures par la sensation pour l'oeil et par l'affinité pour le tissu oculaire, spécialement le tissu cornéen, aux lentilles de contact dures, ne contenant pas d'humidité, de type classique, préparées à partir
20 d'un polymère de méthacrylate de méthyle mais elles ont certains défauts.

Ainsi par exemple, la lentille de contact molle contenant de l'eau préparée à partir d'un polymère du 2HEMA ne permet pas d'apporter de l'atmosphère à la cornée, de l'oxygène en
25 quantité suffisante pour le métabolisme du tissu cornéen ; en d'autres termes, la perméabilité pour l'oxygène est mauvaise. Par suite, si l'on porte ces lentilles pendant une durée prolongée, il en résulte des troubles métaboliques du tissu cornéen.

Les lentilles de contact molles préparées à
30 partir d'un copolymère de la NVP et d'un monomère contenant un groupe amido, à une teneur en humidité d'environ 60 à 80 %, sont supérieures par la teneur en humidité et la perméabilité pour l'oxygène aux lentilles de contact molles consistant en un polymère du 2HEMA dont il a été question ci-dessus. Toutefois, elles ont les
35 inconvénients suivants : (a) la résistance mécanique de la matière pour lentilles de contact est inférieure à celle des matières pour

lentilles de contact à teneur en humidité basse à moyenne, (b) la lentille de contact est sensible à une contamination par accumulation des substances minérales et/ou organiques contenues dans le liquide lacrymal et (c) on ne parvient pas à une capacité visuelle absolue stable en raison de la difficulté de maintenir un contour constant à la lentille à la suite de l'évaporation de l'eau au porter.

Les lentilles de contact en caoutchouc de silicone, consistant en polydiméthylsiloxanne, ont une excellente perméabilité pour l'oxygène. Mais leur surface est si hydrofuge qu'il faut les modifier pour les rendre hydrophiles, en général en les traitant par une décharge corona. Or, sur la surface d'une lentille qui a subi un tel traitement, des substances contaminantes, en particulier les protéines contenues dans le liquide lacrymal, ont tendance à adhérer. Par suite, ces lentilles de contact provoquent des troubles du tissu cornéen dus à une forte sensation de corps étrangers, et spécialement à une sensation de brûlure.

On a également décrit des lentilles de contact molles constituées d'un copolymère d'un ester siloxannylalkylique de l'acide acrylique ou méthacrylique et d'un monomère hydrophile. Toutefois, en raison de ses propriétés fortement hydrophobes, l'ester siloxannylalkylique en question est peu compatible avec un monomère hydrophile. De sorte qu'on n'a jamais obtenu un copolymère satisfaisant correctement aux exigences posées aux matières pour lentilles de contact.

Dans la demande de brevet japonais non examinée n° 40 324/1981, on décrit une lentille de contact molle constituée d'un copolymère d'un ester siloxannylalkylique particulier portant un groupe hydroxy dans sa molécule, et d'un monomère hydrophile. Toutefois, même dans ce cas, on ne résout pas le problème posé par les propriétés essentiellement hydrophobes de l'ester siloxannylalkylique et de plus le copolymère obtenu a une basse résistance mécanique. Il est donc difficile de faire à partir de ce copolymère une lentille de contact molle d'excellente qualité et utilisable dans la pratique.

La présente invention concerne un copolymère

hydrophile convenant particulièrement à l'utilisation dans la préparation d'une lentille de contact molle à haute perméabilité à l'oxygène et excellente affinité pour le tissu oculaire.

5 Les lentilles de contact constituées du copolymère en question peuvent être portées en permanence pendant des durées prolongées.

D'autres buts et avantages de l'invention apparaîtront à la lecture de la description ci-après.

10 Ces buts et avantages ont été atteints dans un copolymère convenant à la préparation de lentilles de contact perméables à l'oxygène, copolymère dont l'un des composants essentiels consiste en un ester siloxannylalkylique particulier portant un groupe hydrophile à l'extrémité de la molécule.

15 L'invention concerne donc un copolymère convenant à l'utilisation pour la préparation de lentilles de contact molles et perméables à l'oxygène, copolymère qui se caractérise en ce qu'il comprend :

(a) un ester siloxannylalkylique hydrophile dans la structure duquel une partie siloxanne (1) portant un groupe terminal acryloyle ou méthacryloyle est reliée à une autre partie siloxanne (2) portant un groupe hydrophile terminal, par l'intermédiaire d'une chaîne alkylène,

(b) un monomère hydrophile, et

(c) un monomère hydrophobe.

25 D'autres caractéristiques et avantages de l'invention ressortiront plus clairement de la lecture de la description détaillée donnée ci-après en référence aux figures des dessins annexés sur lesquels

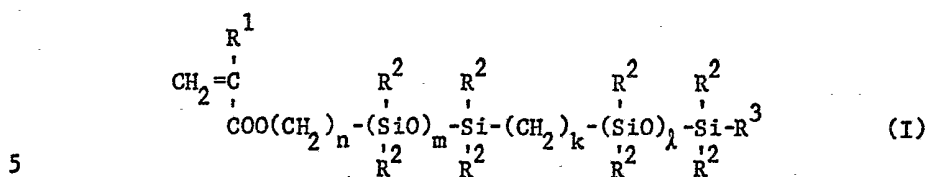
30 la figure 1 représente un chromatogramme en phase gazeuse du produit Sil, lequel est un nouvel ester siloxannylalkylique hydrophile obtenu dans l'exemple de préparation 1,

la figure 2 représente un spectre infrarouge du produit Sil, et

35 la figure 3 représente le spectre de RMN-¹H du Sil.

L'ester siloxannylalkylique hydrophile servant de composant (a) dans l'invention comprend un composé répondant

à la formule (I) :



dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^2 représente un groupe méthyle ou $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, R^3 est un groupe hydrophile choisi parmi les restes d'oligo-éthers, les restes de diols, les restes d'aminohydrines et les restes d'amides, n est un nombre de 1 à 4, m et l sont égaux à 0, 1 ou 2, et k est un nombre allant de 2 à 4. Dans l'ester siloxanylalkylique hydrophile de formule (I), le groupe hydrophile R^3 est fixé à l'extrémité de la molécule. Par suite, le composé I peut manifester ses propriétés hydrophiles dans une mesure suffisante même lorsqu'il est copolymérisé avec un autre monomère, en raison du haut degré de liberté du groupe hydrophile R^3 . Dans la formule (I), k est un nombre allant de 2 à 4 et de préférence 2. Si k est plus grand que 4, le copolymère obtenu peut être coupé de sorte que même s'il reste mou, sa résistance mécanique est amoindrie. Dans la formule (I), l et m sont égaux à 0, 1 ou 2, de préférence à 1. Lorsque l ou m sont supérieurs à 2, le copolymère obtenu perd de sa résistance mécanique pour la même raison mentionnée ci-dessus en référence à k . Dans la formule (I), n est un nombre allant de 1 à 4, de préférence 3, et lorsque n est supérieur à 4, le copolymère obtenu perd de sa résistance mécanique pour les mêmes raisons indiquées ci-dessus en référence à k .

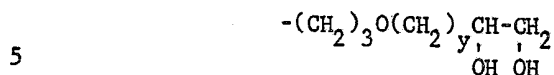
Dans le composé (I), les groupes substituants hydrophiles R^3 qu'on préfère sont par exemple un reste d'oligo-éther répondant à la formule



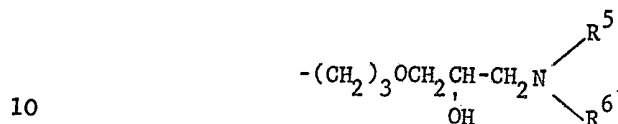
dans laquelle x est égal à 0 ou représente un nombre de 1 à 5, R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

5

un reste de diol répondant à la formule

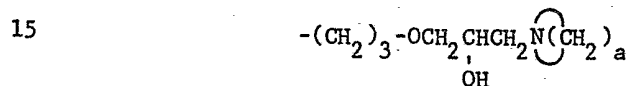


dans laquelle y est un nombre allant de 1 à 3 ;
un reste d'aminohydrine répondant à la formule



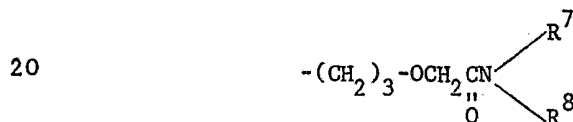
dans laquelle R^5 et R^6 , ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

un reste d'aminohydrine répondant à la formule



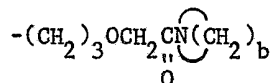
dans laquelle a est un nombre de 4 à 7 ;

un reste d'amide répondant à la formule



dans laquelle R^7 et R^8 , ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

25 un reste d'amide répondant à la formule



dans laquelle b est un nombre de 4 à 7, ou un reste analogue.

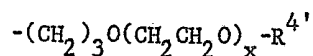
30 Lorsqu'on utilise en tant que l'un des composants essentiels du copolymère, l'ester siloxannylalkylique hydrophile

de formule (I) portant, en tant que groupe hydrophile R^3 , l'un de ceux mentionnés ci-dessus, on obtient un copolymère qui est compatible avec l'autre monomère hydrophile au point que ce copolymère permet d'obtenir une lentille de contact molle possédant d'excellentes propriétés optiques, une haute perméabilité à l'oxygène et qui peut être portée en permanence pendant des durées prolongées.

L'utilisation en tant que l'un des composants du copolymère ci-dessus convenant pour lentilles de contact molles, d'un monomère hydrophile, permet de maintenir la teneur en humidité voulue et nécessaire dans la lentille de contact molle, et l'utilisation d'un monomère hydrophobe permet de conserver avantageusement la résistance mécanique de la lentille de contact molle. Il s'agit là d'avantages particulièrement intéressants.

Les esters siloxannylalkyliques hydrophiles de formule (I) sont tous nouveaux et on peut les préparer par exemple par les procédés suivants :

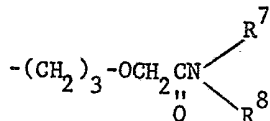
1) dans le cas où le groupe hydrophile est un reste d'oligo-éther ou un reste d'amide ne contenant pas de groupe hydroxy : on peut préparer un ester siloxannylalkylique hydrophile portant un reste d'oligo-éther répondant à la formule



dans laquelle x a la signification indiquée ci-dessus, $R^{4'}$ est un groupe alkyle en C_1-C_4 ;

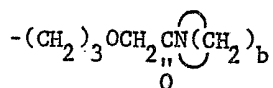
un reste d'amide répondant à la formule

25



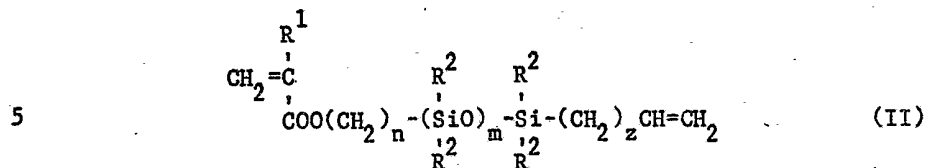
dans laquelle R^7 et R^8 ont les significations indiquées ci-dessus ; ou un reste d'amide répondant à la formule

30

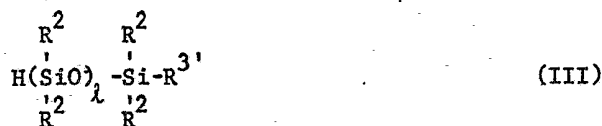


dans laquelle b a la signification indiquée ci-dessus ;

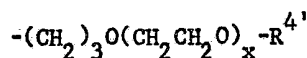
en faisant réagir un ester siloxannylalkylique répondant à la formule (II) :



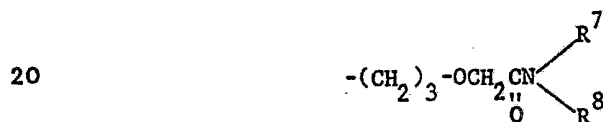
dans laquelle R^1 , R^2 , m et n ont les significations indiquées ci-dessus, z est égal à 0 ou est un nombre allant de 1 à 2, ;
avec un siloxanne portant un groupe hydrophile terminal répondant à la formule (III)



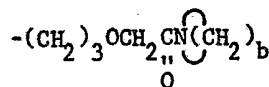
dans laquelle R^2 et l ont les significations indiquées ci-dessus, $\text{R}^{3'}$ est un reste d'oligo-éther répondant à la formule



dans laquelle x et $\text{R}^{4'}$ ont les significations indiquées ci-dessus ;
un reste d'amide répondant à la formule



dans laquelle R^7 et R^8 ont les significations indiquées ci-dessus ;
ou un reste d'amide répondant à la formule

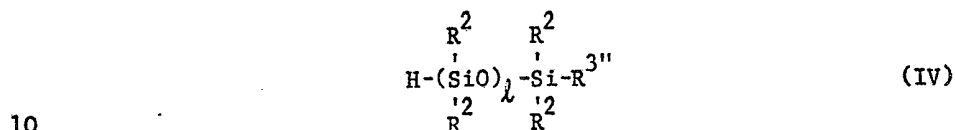


dans laquelle b a la signification indiquée ci-dessus, en présence d'un catalyseur, en présence ou en l'absence d'un solvant, à une température allant de la température ambiante jusqu'à 85°C et en

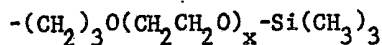
une durée de 2 h à plusieurs dizaines d'heures.

2) Dans le cas où le groupe hydrophile est un reste d'oligo-éther, un reste de diol ou un reste d'aminohydrine contenant un groupe hydroxy,

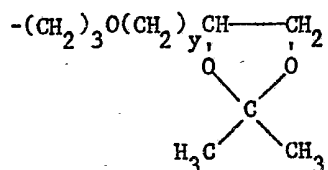
- 5 on fait réagir l'ester siloxannylalkylique répondant à la formule (II) avec un siloxanne portant un groupe capable de former un groupe hydrophile à l'extrémité de la molécule et répondant à la formule (IV)



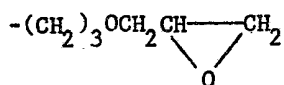
dans laquelle R^2 et l ont les significations indiquées ci-dessus, $R^{3''}$ est un groupe répondant à la formule



- 15 dans laquelle x a la signification indiquée ci-dessus ;
un groupe répondant à la formule

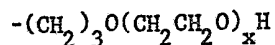


- 20 dans laquelle y a la signification indiquée ci-dessus ;
ou un groupe répondant à la formule

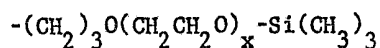


comme décrit ci-dessus pour obtenir un ester siloxannylalkylique.

- 25 On peut ensuite préparer un ester siloxannylalkylique hydrophile portant un reste d'oligo-éther contenant un groupe hydroxy représenté par la formule



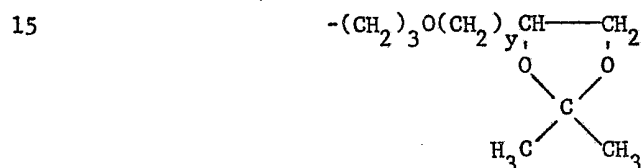
dans laquelle x a la signification indiquée ci-dessus ;
 en soumettant l'ester siloxannylalkylique ainsi obtenu, contenant
 le groupe répondant à la formule



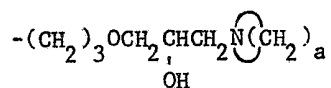
- 5 dans laquelle x a la signification indiquée ci-dessus, à une réaction
 d'élimination d'un groupe alcoxiranne en traitant par un alcool
 classique. On peut également préparer un ester siloxannylalkylique
 hydrophile contenant un reste de diol à deux groupes hydroxy
 répondant à la formule



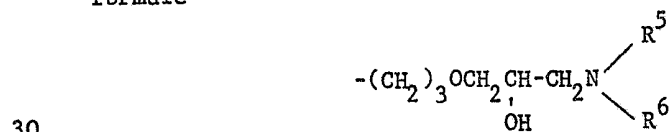
dans laquelle y a la signification indiquée ci-dessus, à partir
 de l'ester siloxannylalkylique ainsi obtenu contenant le groupe
 de formule



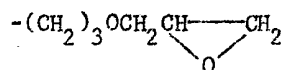
- 20 dans laquelle y a la signification indiquée ci-dessus, par un
 traitement acide classique. On peut préparer un ester siloxannyl-
 alkylique hydrophile contenant un reste d'aminohydrine répondant
 à la formule



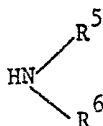
- 25 dans laquelle a a la signification indiquée ci-dessus, à partir de
 l'ester siloxannylalkylique ainsi obtenu contenant le groupe de
 formule



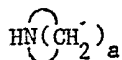
dans laquelle R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-dessus,
ou un reste d'aminohydrine répondant à la formule



5 en traitant par une amine répondant à la formule



dans laquelle R^5 et R^6 ont les significations indiquées ci-dessus,
10 ou par une amine de formule



dans laquelle a a la signification indiquée ci-dessus.

Parmi les catalyseurs utilisables dans les réactions ci-dessus, on citera par exemple les catalyseurs au platine comme l'acide chloroplatinique, les catalyseurs au fluorure de bore comme le trifluorure de bore et les catalyseurs analogues. Dans ces réactions, on peut utiliser partiquement tous les solvants sauf ceux qui réagissent avec le composé (II) ou qui empoisonneraient le catalyseur utilisé ; parmi les solvants appréciés, on citera par exemple les solvants non polaires comme le benzène, le xylène, le toluène, le cyclohexane ou n-hexane et les solvants analogues. Dans les réactions ci-dessus, on utilise habituellement un inhibiteur de polymérisation tel que l'hydroquinone, le tert-butylpyrocatechol ou la N,N'-dinaphthyl-p-phénylènediamine.

25 L'alcool utilisé dans les réactions ci-dessus est par exemple un alcool classique tel que le méthanol, l'éthanol ou le propanol. L'acide utilisé dans les réactions ci-dessus est par exemple un acide organique contenant jusqu'à 10 atomes de carbone environ comme l'acide formique, l'acide acétique, l'acide propionique, l'acide lactique ou l'acide valérique, et de préférence un acide

30 organique en C_1-C_3 . On peut également utiliser un acide minéral

classique comme l'acide phosphorique.

L'ester siloxanylalkylique hydrophile qu'on utilise dans l'invention peut consister en un seul ester ou en un mélange de tels esters siloxanylalkyliques hydrophiles.

5 Parmi les monomères hydrophiles utilisables dans l'invention, on citera par exemple un acrylate contenant un groupe hydroxy comme le monoacrylate de l'éthylèneglycol, le monoacrylate du diéthylèneglycol ou le monoacrylate du triéthylèneglycol, un méthacrylate contenant un groupe hydroxy comme le monométhacrylate de l'éthylèneglycol, le monométhacrylate du diéthylèneglycol
10 ou le monométhacrylate du triéthylèneglycol, un N-vinyl-lactame comme la N-vinylpyrrolidone, la N-vinylpipéridone ou le N-vinyl-caprolactame, un monomère contenant un groupe amide comme l'acrylamide, un acide carboxylique polymérisable comme l'acide acrylique
15 ou l'acide méthacrylique et les monomères analogues. Ces monomères peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux.

 Parmi les monomères hydrophobes utilisables dans l'invention, on citera par exemple un ester alkylique en C_1-C_{18} de l'acide acrylique comme l'acrylate de méthyle, l'acrylate d'éthyle,
20 l'acrylate de propyle, l'acrylate de butyle, l'acrylate d'hexyle, l'acrylate de décyle, l'acrylate de dodécyle ou l'acrylate de tétradécyle, un ester alkylique en C_1-C_{18} de l'acide méthacrylique comme le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'éthyle, le méthacrylate de propyle, le méthacrylate de butyle, le méthacrylate
25 d'hexyle, le méthacrylate de décyle, un ester vinylique du l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, un ester allylique de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, un ester alkylique de l'acide itaconique ou de l'acide crotonique comme l'itaconate de propyle ou le crotonate de propyle, un ester vinylique d'un acide carboxylique
30 aliphatique comme l'acétate de vinyle ou le propionate de vinyle, le styrène et les monomères analogues. Ces monomères hydrophobes peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux.

 Dans le cas où on utilise un ester alkylique de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique, ou un ester
35 alkylique de l'acide itaconique ou de l'acide crotonique en tant que monomère hydrophobe, le groupe alkyle peut consister par

exemple en un groupe alkyle fluoré tel que difluoréthyle, tri-fluoréthyle, trifluoropropyle, trifluorobutyle, trifluoropentyle, trifluorohexyle, pentafluorobutyle ou pentafluoroheptyle.

L'utilisation du monomère hydrophobe en question
5 permet de contrôler efficacement la teneur en humidité et d'accroître la résistance mécanique du copolymère prévue pour la préparation de la lentille de contact molle contenant de l'eau et accroître sa durabilité. A cet effet, les divers esters tels que les esters alkyliques, les esters vinyliques et les esters allyliques de
10 l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique en tant que monomères hydrophobes sont particulièrement avantageux. En outre, du point de vue de la flexibilité de la lentille de contact, on préfère un ester alkylique en C_4-C_{14} de l'acide acrylique ou de l'acide méthacrylique.

15 On utilise habituellement un monomère réticulant qui sert à stabiliser le contour et les dimensions de la lentille. Comme exemples de monomères réticulants, on peut citer le diacrylate de l'éthylèneglycol, le diacrylate du diéthylèneglycol, le diacrylate du triéthylèneglycol, le diméthacrylate du diéthylèneglycol, le
20 diméthacrylate de triéthylèneglycol, le méthacrylate d'allyle, le triméthacrylate du triméthylolpropane, le divinylbenzène, le phtalate de diallyle et les monomères analogues. Ces monomères réticulants peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux.

L'ester siloxannylalkylique hydrophile de for-
25 mule (I) représentera d'environ 20 à 80 parties en poids, de préférence d'environ 30 à 70 parties en poids pour 100 parties en poids du mélange total de l'ester siloxannylalkylique hydrophile, du monomère hydrophile et du monomère hydrophobe. Le monomère hydrophile représentera d'environ 10 à 60 parties en poids, de
30 préférence d'environ 20 à 40 parties en poids du même mélange total. Le monomère hydrophobe représentera d'environ 5 à 60 parties en poids, de préférence d'environ 10 à 50 parties en poids sur la base du même mélange total. Le monomère réticulant peut être utilisé en proportion d'environ 0 à 2,5 parties en poids pour 100 parties en
35 poids du mélange total ci-dessus.

Lorsque la proportion de l'ester siloxanyl-alkylique hydrophile est inférieure à environ 20 parties en poids, il est difficile de conserver la forte perméabilité à l'oxygène de la lentille de contact et lorsque sa proportion est supérieure à environ 80 parties en poids, la durabilité de la lentille de contact est affectée parce que la perméabilité à l'oxygène devient trop forte. Lorsque la proportion du monomère hydrophile est inférieure à environ 10 parties en poids, la lentille de contact a un contact dur et lorsque sa proportion est supérieure à environ 60 parties en poids, la teneur en humidité de la lentille de contact augmente au point que son contour devient instable. Lorsque la proportion du monomère hydrophobe est inférieure à environ 5 parties en poids, la résistance mécanique de la lentille de contact est affectée et lorsque sa proportion est supérieure à environ 60 parties en poids, la lentille de contact devient relativement dure et présente une basse perméabilité pour l'oxygène. Lorsque la quantité du monomère réticulant est supérieure à environ 2,5 parties en poids, la lentille de contact devient dure et manque d'élasticité.

Pour préparer la lentille de contact molle selon l'invention, on utilise des inducteurs de polymérisation radicalaire du type couramment utilisé pour la polymérisation des composés hydrocarbonés insaturés. On citera par exemple le peroxyde de benzoyle, l'azobisisobutyronitrile, l'azobisdiméthylvaléronitrile et les inducteurs analogues. Les inducteurs de polymérisation radicalaire peuvent être utilisés seuls ou en mélange entre eux. L'inducteur de polymérisation est de préférence ajouté en proportion d'environ 0,01 à 2 mol % par rapport au mélange de réaction total.

Pour former des lentilles de contact à partir du copolymère, on peut se servir de techniques usuelles. Une des techniques qui conviennent consiste en le moulage. Le moule utilisé a une surface intérieure concave-convexe convenant pour la forme de lentille de contact voulue.

La polymérisation est effectuée en coulant un mélange des monomères et une petite proportion d'un inducteur de polymérisation dans la cavité concave du moule par une technique

usuelle et en plaçant un moule convexe sur la cavité concave, en bloquant par une bride de serrage et en chauffant pendant une durée de 5 à plusieurs dizaines d'heures à une température d'environ 50 à 200°C. Lorsque la polymérisation est terminée, on refroidit
5 et on retire du moule le copolymère présentant la forme de lentille de contact. Le copolymère obtenu est immergé dans une solution aqueuse telle qu'une solution de sérum physiologique : on obtient ainsi une lentille de contact molle, perméable à l'oxygène, selon l'invention.

10 La lentille de contact molle et perméable à l'oxygène selon l'invention possède d'excellentes propriétés :

(a) (a) une perméabilité à l'oxygène à température et pression normales qui est de $1,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mmHg}$ ou plus, c'est-à-dire une perméabilité à l'oxygène identique ou
15 supérieure à celle d'une lentille de contact à teneur relativement forte en humidité d'environ 50 % ou plus.

(b) Une teneur en humidité relativement faible, d'environ 35 % ou moins, qui remédie à l'instabilité de la capacité visuelle due à la stabilité insuffisante du contour de la lentille
20 couramment observée avec la lentille de contact classique à forte teneur en humidité.

(c) L'ester siloxannylalkylique de formule (I) a une excellente compatibilité avec le monomère hydrophile et le monomère hydrophobe en raison de sa propre hydrophilie appropriée.
25 Par conséquent, la lentille de contact obtenue par copolymérisation est homogène, claire et a une bonne transparence dans la lumière visible.

(d) La lentille de contact selon l'invention présente une durabilité améliorée, sans diminution particulière de sa résistance mécanique au gonflement par l'eau.

30 Les exemples qui suivent illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée ; dans ces exemples, les indications de parties et de pourcentages s'entendent en poids sauf mention contraire ; on décrira d'abord dans les "exemples de préparation" la préparation des monomères eux-mêmes utilisés pour la
35 préparation du copolymère.

Exemple de préparation 1

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthyl-disiloxy)-2-(γ' -méthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthyl-disiloxy)éthane.

5 (A) Synthèse du 1-méthoxyéthoxyéthoxypropyl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxanne.

Dans un ballon de 500 ml à quatre tubulures équipé d'un agitateur, d'un tube de refroidissement, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 268 g de 1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxanne (produit du commerce de la firme Shin-Etsu
10 Chemical Co., Ltd.) et 0,01 g d'acide chloroplatinique et on ajoute goutte à goutte sous agitation en 2 h à 50°C 80 g d'éther allyl-méthyllique du diéthylèneglycol. Après 3 h de réaction dans les mêmes conditions, on distille le mélange de réaction sous vide. On recueille le distillat passant à 109-110°C/1,5 mmHg. Rendement :
15 66,4 g soit 45 % de 1 1-méthoxyéthoxyéthoxypropyl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxanne (en abrégé ci-après "3ESi").

(B) Synthèse du 1,3-bis(3-chloropropyl)-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxanne.

Dans un ballon de 2 l contenant 1 200 ml d'eau on ajoute goutte à goutte en 1 h à température ambiante en agitant
20 à l'aide d'un barreau magnétique 342 g de 3-chloropropylchloro-diméthylsilane (en abrégé ci-après "CPCDMSi") en 1 h. Lorsque l'addition est terminée, on neutralise le mélange de réaction par le carbonate de sodium et on extrait à trois reprises avec 500 ml de n-hexane à chaque fois. On sèche la couche de n-hexane sur
25 sulfate de magnésium anhydre, et on distille le n-hexane sous vide. On distille le résidu sous vide ; on recueille le produit passant à 103°C/1,5 mmHg ; rendement : 255 g soit 89 % de 1,3-bis(3-chloropropyl)-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxanne (en abrégé ci-après "BCPSi").

(C) Synthèse du 1,3-bis--méthacryloyloxypropyl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxanne.

30

Dans un ballon de 2 l en verre brun à trois tubulures équipé d'un agitateur, d'un tube de refroidissement et d'un thermomètre, on introduit 172,2 g du BCPSi obtenu en (B) ci-dessus, 206,4 g d'acide méthacrylique, 242,4 g de triéthylamine, 540 g de
35 diméthylformamide et 6 g d'hydroquinone et on fait réagir sous

agitation au reflux (environ 122°C) pendant 10 h. Après la réaction, on filtre le chlorhydrate de triéthylamine sous vide. On lave le chlorhydrate à plusieurs reprises avec 100 ml de n-hexane à chaque fois et on ajoute les lavages au filtrat.

- 5 On ajoute au filtrat 700 ml d'eau et 50 g de carbonate de sodium puis on extrait le mélange à trois reprises avec 500 ml de n-hexane à chaque fois. On sèche la couche de n-hexane sur sulfate de magnésium anhydre, on distille toutes les substances à bas point d'ébullition, comme le n-hexane lui-même
- 10 entièrement sous une pression de 0,2 mmHg à 60°C pendant 30 min ; on obtient 206 g soit un rendement de 89 % de 1,3-bis(méthacryloyloxypropyl)-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane (en abrégé ci-après "BMPSi").
- (D) Synthèse du 1-méthacryloyloxypropyl-3-vinyl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane.

- 15 Dans un ballon de 500 ml, on place 74,4 g de 1,3-divinyl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane (en abrégé ci-après "DVSi", produit de la firme Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), 154,4 g du BMPSi obtenu en (C) ci-dessus et 4 g d'acide sulfurique concentré et on fait réagir sous agitation à température ambiante pendant
- 20 24 h. Lorsqu'on a atteint l'équilibre, contrôlé par chromatographie en phase gazeuse (en abrégé ci-après "GC"), on ajoute 800 ml de n-hexane. On lave le mélange de réaction successivement par 500 ml de solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 % et 500 ml d'eau puis on sèche sur carbonate de magnésium anhydre. Après élimination
- 25 du n-hexane sous vide, on distille le résidu sous vide ; on recueille le produit passant à 80°C/0,15 mmHg ; rendement 48,1 g soit 42 % de 1-méthacryloyloxypropyl-3-vinyl-1,1,3,3-tétraméthyl-disiloxane (en abrégé ci-après "MPVSi").

- Le composé recherché a été obtenu par synthèse
- 30 comme décrit ci-après à partir du 3ESi obtenu en (A) ci-dessus et du MPVSi obtenu en (D) ci-dessus.

- Dans un ballon en verre brun à quatre tubulures équipé d'un agitateur, d'un tube de refroidissement, d'une ampoule à brome et d'un thermomètre, on place 42,9 g de MPVSi, 0,2 g
- 35 d'hydroquinone, 60 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique puis on ajoute goutte à goutte sous agitation en 1 h à 50°C 44,1 g

de 3ESi. Après réaction pendant 3 h dans les mêmes conditions, on ajoute 500 ml de n-hexane. On lave successivement à trois reprises avec 300 ml à chaque fois d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 % puis avec 300 ml d'eau et on sèche sur sulfate de magnésium anhydre. On élimine le n-hexane et les substances à bas point d'ébullition sous une pression absolue de 0,5 mmHg en 30 min à 60°C ; on obtient 82,8 g soit un rendement de 95,2 % du produit recherché.

Ce produit est un liquide transparent et incolore légèrement visqueux présentant une pureté de 95,2 % à la GC. Le spectre infrarouge (en abrégé ci-après "IR") le spectre de résonance magnétique nucléaire (en abrégé ci-après "RMN¹H") et l'analyse élémentaire montrent que le produit obtenu est le 1-(γ-méthacryloyloxypropyl-α,α,γ,γ-tétraméthylidisiloxy)-2-(γ'-méthoxyéthoxyéthoxypropyl-α',α',γ',γ'-tétraméthylidisiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si1").

L'analyse par chromatographie en phase gazeuse, le spectre infrarouge, le spectre de RMN-¹H et l'analyse élémentaire ont donné les résultats suivants :

analyse par GC :

le chromatogramme est représenté dans la figure 1 des dessins annexés.

L'analyse par GC a été effectuée à l'aide d'un appareil d'analyse par chromatographie en phase gazeuse type GC-8A de la firme Shimadzu, garnissage Shimadzu C-R-1A, type chromato de la firme Shimadzu Corporation. Les conditions observées à l'analyse par GC étaient les suivantes : (1) longueur de colonne : 2 m, (2) garnissage : 3 % de Silicone OV-17 de la firme Gas Chro Kogyo Co., Ltd, (3) température de colonne : 80 à 280°C (vitesse de réchauffement : 20°C/min), (4) température d'injection : 360°C ; (5) méthode de détection : FID ; (6) gaz véhicule : HE, et (7) pression : 2 bars. La pureté à la GC a été mesurée par calcul de l'aire du pic.

Spectre infrarouge :

Ce spectre est représenté dans la figure 2 des dessins annexés.

Il a été établi à l'aide du spectrophotomètre à infrarouge Nippon Bunko A-201 de la firme Nippon Bunko Kogyo Co., Ltd.

Spectre de RMN-¹H (valeur de δ , ppm) :

- 5 6,05 (m, 1H), 5,35 (m, 1H), 4,05 (t, 2H), 3,5 (m, 8H), 3,3 (s et m, 5H), 1,95 (m, 3H), 1,3 à 1,9 (m, 4H), 0,5 (m, 8H), 0,08 (s, 12H), 0,66 (s, 12H)

Les abréviations "s", "d", "t" et "m" désignent respectivement un singulet, un doublet, un triplet et un multiplet.

- 10 Le spectre de RMN-¹H est représenté sur la figure 3 des dessins annexés.

- Il a été établi sur le spectrophotomètre de résonance magnétique nucléaire DENSHI JNM-PMX60 de la firme NIHON DENSHI KABUSHIKI KAISHA dans les conditions suivantes : largeur
15 de balayage : 10 ppm, durée de balayage : 250 s, solvant : CCl₄/CHCl₃.

Analyse élémentaire : C₂₅H₅₂O₇Si₄ :

calculé, % : C 52,1, H 9,0

trouvé, % : C 52,9, H 9,3

- 20 L'analyse élémentaire a été effectuée à l'aide de l'appareil d'analyse Shimadzu A-1 type CHN de la firme Shimadzu Corporation.

Exemple de préparation 2

- Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxyméthyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-
25 2-(γ' -méthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane.

- On répète les opérations de l'exemple de préparation 1 (C) mais on remplace les 172,7 g de BCPSi par 138,6 g de 1,3-bis(chlorométhyl)-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (en abrégé
30 ci-après "BCMSi" de la firme Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.) ; on obtient ainsi le 1,3-bis-(méthacryloyloxyméthyl)-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (en abrégé ci-après "BMMSi"). On distille ce produit sous vide ; en obtient 169,2 g (rendement 94 %) de distillat à 92-93°C/0,1 mmHg. On fait ensuite réagir 165 g de BMMSi et
35 93 g de DVSi en présence de 5 g d'acide sulfurique concentré comme décrit dans l'exemple de préparation 1 (D) ; on obtient ainsi le

1-méthacryloyloxyméthyl-3-vinyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane (en abrégé ci-après "MMVSi") qu'on distille sous vide ; rendement : 118,5 g soit 46 % de produit passant à 90-91°C/2 mmHg.

- On fait réagir les 38,7 g de MMVSi ainsi obtenu
- 5 avec 44,1 g du 3ESi obtenu dans l'exemple de préparation 1 (A) en présence de 0,2 g d'hydroquinone, 80 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple de préparation 1 ; rendement 79,7 g (96,3 %) du produit.

- Ce produit est un liquide transparent et incolore,
- 10 légèrement visqueux. La pureté à la GC, mesurée comme décrit dans l'exemple de préparation 1, est de 98,0 %. Les analyses effectuées comme dans l'exemple de préparation 1 ont montré que ce produit était le 1-(γ -méthacryloyloxyméthyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ -méthoxyéthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)
- 15 éthane (en abrégé ci-après "Si2").

Exemple de préparation 3

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthylidisiloxy) éthane.

- On répète les opérations de l'exemple de préparation 1 (A) mais on remplace les 80 g d'éther allylméthyllique du diéthylèneglycol par 61,2 g d'éther allylméthyllique du triéthylèneglycol ; on obtient ainsi le 1-méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxypropyl-1,1,3,3-tétraméthylsiloxane (en abrégé ci-après "4ESi") ; on distille
- 25 ce produit sous vide ; on obtient 37,7 g soit 37,2 % de distillat à 115°C/0,3 mmHg. On fait réagir les 33,8 g de 4ESi ainsi obtenu avec 28,6 g du MPVSi obtenu dans l'exemple de préparation 1 (D) en présence de 0,2 g d'hydroquinone, 60 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple de préparation 1 ;
- 30 on obtient 62 g soit un rendement de 99 % du produit recherché.

- Ce produit est un liquide incolore et transparent, légèrement visqueux. La pureté à la GC, mesurée comme décrit dans l'exemple de préparation 1, est de 93,2 %. Les analyses d'identification effectuées comme décrit dans l'exemple de préparation 1
- 35 montrent que ce produit est le 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -méthoxyéthoxyéthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -

tétraméthylidisiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si3").

Exemple de préparation 4

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxyéthyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-
2-(γ' -méthoxyéthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha', \alpha', \gamma', \gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)
5 éthane.

On fait réagir 12,9 g du MMVSi préparé dans
l'exemple de préparation 2 et 16,9 g du 4ESi préparé dans l'exemple
de préparation 3 en présence de 0,1 g d'hydroquinone, 40 g de cyclo-
hexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple
10 de préparation 1 ; on obtient 27,8 g (rendement 93,3 %) du produit
recherché.

Ce produit est un liquide transparent et inco-
lore légèrement visqueux. Les analyses d'identification effectuées
comme décrit dans l'exemple de préparation 1 montrent que ce produit
15 est le 1-(γ -méthacryloyloxyéthyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -
méthoxyéthoxyéthoxyéthoxypropyl- $\alpha', \alpha', \gamma', \gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)
éthane (en abrégé ci-après "Si4").

Exemple de préparation 5

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-
20 2-(γ' -N,N-diméthylcarbamoyleméthoxypropyl- $\alpha', \alpha', \gamma', \gamma'$ -tétraméthyl-
disiloxy)éthane.

(E) Synthèse du 1-N,N-diméthylcarbamoyleméthoxypropyl-1,1,3,3-tétra-
méthylidisiloxanne.

Dans un ballon à quatre tubulures équipé d'un
25 agitateur, d'un tube de refroidissement, d'un thermomètre et d'une
ampoule à brome, on introduit 117,3 g du 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxanne
de la firme Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. et 0,01 g d'acide chloro-
platinique, puis on ajoute goutte à goutte en 1 h sous agitation
à 50°C 50 g d'allyloxy-N,N-diméthylacétamide. On fait réagir pendant
30 3 h puis on distille sous vide. On recueille le distillat passant
à 123-124°C/2 mmHg ; on obtient 37,8 g soit un rendement de 48 % de
1-N,N-diméthylcarbamoyleméthoxypropyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxanne
(en abrégé ci-après "CNSi").

Le composé recherché a été obtenu par le mode
35 opératoire suivant à partir du CNSi ci-dessus et du MPVSi obtenu
dans l'exemple de préparation 1 (D).

Dans un ballon en verre brun à quatre tubulures de 300 ml équipé d'un agitateur, d'un tube de refroidissement, d'un thermomètre et d'une ampoule à brome, on introduit 14,3 g de MPVSi, 0,2 g d'hydroquinone, 60 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique. On ajoute goutte à goutte sous agitation en 1 h à 50°C 13,85 g de CNSi et on poursuit la réaction pendant 3 h. On ajoute ensuite 500 ml de n-hexane et on lave successivement le mélange de réaction à trois reprises avec 300 ml à chaque fois d'une solution aqueuse de carbonate de sodium à 10 % puis avec 300 ml d'eau. Après séchage sur sulfate de magnésium anhydre, on élimine le n-hexane sous vide. On élimine toutes les substances à bas point d'ébullition à 60°C/0,5 mmHg en 30 min ; on obtient ainsi 27,9 g (rendement 99,1 %) du produit recherché.

Ce produit est un liquide transparent jaunâtre légèrement visqueux. La pureté à la GC mesurée comme décrit dans l'exemple de préparation 1 est de 89,2 %. Les analyses d'identification effectuées comme décrit dans l'exemple de préparation 1 montrent que ce produit est le 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthyl-disiloxy)-2-(γ' -N,N-diméthylcarbamoylméthyloxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthyl-disiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si5").

Exemple de préparation 6

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxy-méthyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthyl-disiloxy)-2-(γ' -N,N-diméthylcarbamoylméthyloxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthyl-disiloxy)éthane.

On fait réagir 13,85 g de CNSi et 12,9 g du MMVSi obtenu dans l'exemple de préparation 2 en présence de 0,1 g d'hydroquinone, 40 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple de préparation 5 ; on obtient 24,4 g soit un rendement de 91,2 % du produit recherché.

Ce produit est un liquide transparent jaunâtre légèrement visqueux. La pureté à la GC mesurée comme décrit dans l'exemple de préparation 1 est de 94,3 %. Les analyses d'identification effectuées comme décrit dans l'exemple de préparation 1 montrent que ce produit est le 1-(γ -méthacryloyloxy-méthyl)- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthyl-disiloxy)-2-(γ' -N,N-diméthylcarbamoylméthyloxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthyl-disiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si6").

Exemple de préparation 7

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -2-hydroxy-3-diéthylaminopropoxypropyl- $\alpha', \alpha', \gamma', \gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane.

- 5 On distille sous vide le produit obtenu par réaction de 171 g de l'oxyde d'allyle et de glycidyle de la firme Yoneyama Yakuhin Kogyo Co., Ltd et 201 g de 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane ; on recueille 182,3 g (rendement 49 %) de distillat passant à 115°C/5 mmHg. On fait réagir 27,4 g de ce
- 10 produit avec 28,6 g du MPVSi obtenu dans l'exemple de préparation 1 (D) en présence de 0,2 g d'hydroquinone, 60 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple de préparation 1 ; on obtient 52,3 g (rendement 93,4 %) du produit recherché. A 28,6 g de ce produit, on ajoute 100 g
- 15 de diéthylamine et 1,2 g de l'éthérate éthylique du trifluorure de bore en solution à 46 % dans l'éther éthylique (produit de la firme WAKO Pure Chemical Industry Co., Ltd.), et on fait réagir sous agitation à température ambiante pendant 48 h. On ajoute 300 ml de benzène et on lave le mélange de réaction à
- 20 deux reprises avec 300 ml à chaque fois de solution aqueuse de carbonate de sodium à 1 % puis on sèche sur sulfate de magnésium anhydre. L'élimination du solvant donne 23,1 g (rendement 80,1 %) du produit recherché.

- Ce produit est un liquide transparent jaunâtre
- 25 légèrement visqueux. La pureté mesurée à la GC comme décrit dans l'exemple de préparation 1 est de 89,1 %. Les analyses d'identification effectuées comme décrit dans l'exemple de préparation 1 montrent que ce produit est le 1-(γ -méthacryloyloxypropyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -2-hydroxy-3-diéthylaminopropoxy-
- 30 propyl- $\alpha', \alpha', \gamma', \gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si7").

Exemple de préparation 8

- Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxyméthyl- $\alpha, \alpha, \gamma, \gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -2-hydroxy-3-diéthylaminopropoxypropyl- $\alpha', \alpha', \gamma', \gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane.
- 35

On fait réagir 49,6 g du 1-glycidyloxypropyl-1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane obtenu en faisant réagir l'éther

allylglycidyle et le 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane, avec 56,1 g du MMVSi obtenu dans l'exemple de préparation 2 en présence de 0,2 g d'hydroquinone, 60 g de cyclohexane et 0,01 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple de préparation 1 ;
5 on obtient 97,5 g soit un rendement de 96,3 % du produit recherché. A 25,3 g de ce produit, on ajoute 100 g de diéthylamine et 1,2 g d'éthérate éthylique du trifluorure de bore et on traite ensuite comme décrit dans l'exemple de préparation 7 ; on obtient 15,6 g soit un rendement de 53,9 % du produit recherché.

10 Ce produit est un liquide transparent jaunâtre légèrement visqueux. La pureté à la GC mesurée comme décrit dans dans l'exemple de préparation 1 est de 67,7 %. Les analyses d'identification effectuées comme décrit dans l'exemple de prépa-
15 ration 1 montrent que le produit obtenu est le 1-(γ -méthacryloyloxy-méthyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -2-hydroxy-3-diéthylamino-propoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si8").

Exemple de préparation 9

Synthèse du 1-(γ -méthacryloyloxyméthyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-
20 2-(γ' -2,3-dihydroxypropoxypropyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane.

On fait réagir 223,6 g de l'éther allylique d'acétal obtenu par réaction de l'éther allylglycidyle avec l'acétone en présence d'un catalyseur acide tel que le trifluorure
25 de bore, avec 174,2 g de 1,1,3,3-tétraméthylidisiloxane en présence de 0,02 g d'acide chloroplatinique comme décrit dans l'exemple de préparation 1. On distille le mélange de réaction sous vide et on recueille le distillat qui passe à 128°C/1,5 mmHg ; rendement 199,8 g soit 50,2 % du produit recherché. On fait réagir
30 61,2 g de ce produit avec 51,6 g de MMVSi en présence de 0,02 g d'acide chloroplatinique et 0,1 g d'hydroquinone comme décrit dans l'exemple de préparation 1 ; on obtient 107,4 g soit un rendement de 95,2 % de produit. A 5 g de ce produit, on ajoute
35 20 g d'acide acétique et 1 g d'eau et on fait réagir sous agitation à une température de 30 à 40°C pendant 36 h. On ajoute 200 ml de n-hexane et on neutralise par du carbonate de sodium anhydre

puis on lave à trois reprises avec 200 ml d'eau à chaque fois et on sèche sur sulfate de magnésium anhydre. Après élimination du solvant sous vide, on obtient 3,8 g soit un rendement de 81,8 % du produit recherché. Ce produit est un liquide incolore et transparent légèrement visqueux dont la pureté à la GC, mesurée comme décrit dans l'exemple de préparation 1 est de 67,4 %. Les analyses d'identification effectuées comme décrit dans l'exemple de préparation 1 montrent que ce produit est le 1-(γ -méthacryloyloxy-méthyl- $\alpha,\alpha,\gamma,\gamma$ -tétraméthylidisiloxy)-2-(γ' -2,3-dihydroxypropoxy-propyl- $\alpha',\alpha',\gamma',\gamma'$ -tétraméthylidisiloxy)éthane (en abrégé ci-après "Si9").

Exemple 1

On forme en polypropylène par des techniques mécaniques telles que la coupe et le polissage un moule concave et un moule convexe correspondant à la forme d'une lentille de contact.

On mélange aux proportions indiquées dans le tableau I ci-après le composé Sil qui est un ester siloxannyl-alkylique hydrophile, du méthacrylate de dodécyle qui est un monomère hydrophobe, de la NVP et du 2HEMA qui sont des monomères hydrophiles, du méthacrylate d'allyle qui est un monomère réticulant et du 2,2'-azobis(2,4-diméthylvaléronitrile) qui est un inducteur de polymérisation. On coule le mélange dans le moule concave puis on pose par dessus le moule convexe. On fixe soigneusement les deux moules à l'aide d'une bride de serrage en évitant les formations de bulles et on chauffe pendant 3 h à 50°C à l'étuve à circulation d'air. La polymérisation est réalisée par paliers avec augmentation de la température à raison de 10°C toutes les 90 min pendant 15 h. Après refroidissement et démontage de la bride de serrage, on immerge les moules dans l'eau distillée et on chauffe à l'ébullition pour provoquer la séparation du moule concave et du moule convexe ; On laisse à l'ébullition pendant 1 h dans les mêmes conditions. On retire les lentilles de contact et on les immerge dans du sérum physiologique à 0,9 % pour hydratation et gonflement suffisants de la lentille ; on obtient ainsi la lentille de contact molle recherchée.

Cette lentille est incolore et transparente, son contour est stable, elle résiste suffisamment à la flexion et sa surface est parfaitement mouillable à l'eau.

Sur un échantillon d'un copolymère à l'état de pellicule de 0,4 mm d'épaisseur préparé avec les mêmes composants que ci-dessus et dans les mêmes conditions de polymérisation, on mesure la teneur en humidité, la perméabilité à l'oxygène, l'angle de contact, la résistance à la pénétration et le coefficient de transmission pour cent de la lumière visible par les modes opératoires suivants. Les résultats de ces mesures sont rapportés dans le tableau I.

Teneur en humidité.

On maintient l'échantillon dans l'eau distillée à ébullition jusqu'à équilibre avec l'eau et on détermine le poids humide de l'échantillon. On sèche ensuite ce dernier au séchoir à 50°C pendant 2 jours puis on détermine le poids sec de l'échantillon. La teneur en humidité pour cent est calculée à partir de la formule suivante.

$$\text{Teneur en humidité, \%} = \frac{\text{Poids humide} - \text{Poids sec}}{\text{Poids humide}} \times 100$$

Perméabilité à l'oxygène.

La perméabilité à l'oxygène en $\text{cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mmHg}$ est mesurée à 35°C dans un appareil à perméation d'oxygène gazeux pour pellicules du type Seikaken de la firme Rikaseiki Kogyo Kabushiki Kaisha sur l'échantillon ci-dessus.

Résistance à la pénétration de l'aiguille.

On fixe la région périphérique de l'échantillon sur un support cylindrique d'un appareil à résistance à la pénétration. On place sur le centre de l'échantillon la tête ronde d'une aiguille de pression d'un diamètre de 1 mm et on exerce la pression sur l'échantillon par un poids posé sur l'aiguille. On note le poids pour lequel l'échantillon est percé et on le rapporte à la racine carrée de l'épaisseur de la pellicule en millimètre ; le résultat est exprimé en grammes. C'est cette valeur qui caractérise la résistance à la pénétration.

Angle de contact.

5 L'angle de contact est mesuré par la méthode de la bulle sur un appareil de mesure de l'angle de contact du type goniomètre de la firme Erma Kogaku Kabushiki Kaisha ; on prend la valeur moyenne obtenue dans quatre mesures.

Coefficient de transmission pour cent de la lumière visible.

Ce coefficient est mesuré dans l'intervalle de 380 nm à 780 nm sur le spectrophotomètre enregistreur Shimadzu UV-240 de la firme Shimadzu Corporation.

10 Exemples 2 à 30

On répète les opérations de l'exemple 1 mais on fait varier la nature et les proportions des composants comme indiqué dans le tableau I ci-après ; on forme les copolymères respectifs à l'état de pellicules de 0,4 mm d'épaisseur et on
15 mesure les propriétés physiques de ces pellicules comme décrit dans l'exemple 1. Les résultats obtenus sont rapportés dans le tableau I ci-après.

Tableau I

Exemple n°	1	2	3	4	5
Composants (parties)					
Ester siloxannylalkylique hydrophile	Si1(30)	Si1(50)	Si1(70)	Si2(30)	Si2(50)
Monomère hydrophobe					
Méthacrylate de dodécyle	40	30	10	40	30
Méthacrylate de méthyle	-	-	-	-	-
Méthacrylate de butyle	-	-	-	-	-
Monomère hydrophile					
NVP	15	10	10	15	10
HEMA	15	10	10	15	10
Diméthylacrylamide	-	-	-	-	-
Monomère réticulant					
Méthacrylate d'allyle	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Propriétés physiques					
Teneur en humidité, %	16,3	10,2	10,4	15,4	9,02
Perméabilité à l'oxygène ($\times 10^{-10}$ cm ³ /cm ² .s.mmHg)	4,3	3,3	3,9	3,6	3,5
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)	596	291	262	769	579
Angle de contact (°)	24,7	28,1	30,0	28,5	32,5
Coefficient de transmission de la lumière visible, %	>90	>90	>90	>90	>90

Tableau I (suite 1)

Exemple n°	6	7	8	9	10
Composants (parties)					
Ester siloxanylalkylique hydrophile	Si12(70)	Si13(30)	Si13(50)	Si13(20)	Si13(60)
Monomère hydrophobe					
Méthacrylate de dodécyle	10	40	30	-	-
Méthacrylate de méthyle	-	-	-	-	-
Méthacrylate de butyle	-	-	-	40	20
Monomère hydrophile					
NVP	10	15	10	20	10
HEMA	10	15	10	20	10
Diméthylacrylamide	-	-	-	-	-
Monomère réticulant					
Méthacrylate d'allyle	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)	0,1	0,05	0,05	0,05	0,05
Propriétés physiques					
Teneur en humidité, %	11,4	12,9	7,8	23,8	12,5
Perméabilité à l'oxygène (x10 ⁻¹⁰ cm ³ .cm/cm ² .s.mmHg)	4,4	3,6	4,4	1,6	3,5
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)	295	566	249	$\geq 1\ 000$	317
Angle de contact (°)	28,5	26,5	19,0	30,5	23,0
Coefficient de transmission de la lumière visible, %	>90	>90	>90	>90	>90

Tableau I (suite 2)

Exemple n°	11	12	13	14	15
Composants (parties)					
Ester siloxannylalkylique hydrophile	Si3(50)	Si3(50)	Si3(50)	Si4(30)	Si4(70)
Monomère hydrophobe					
Méthacrylate de dodécyle	-	-	-	40	10
Méthacrylate de méthyle	-	-	30	-	-
Méthacrylate de butyle	20	20	-	-	-
Monomère hydrophile					
NVP	5	-	10	15	10
HEMA	25	25	10	15	10
Diméthylacrylamide	-	5	-	-	-
Monomère réticulant					
Méthacrylate d'allyle	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)	0,05	0,05	0,05	0,1	0,1
Propriétés physiques					
Teneur en humidité, %	10,8	8,8	13,0	21,3	13,1
Perméabilité à l'oxygène (x10 ⁻¹⁰ cm ³ .cm/cm ² .s.mmHg)	4,6	2,8	2,1	3,8	4,3
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)	504	297	≥ 1000	700	220
Angle de contact (°)	19,0	18,5	26,0	20,5	24,0
Coefficient de transmission de la lumière visible, %	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90

Tableau I (suite 3)

Exemple n°	16	17	18	19	20
Composants (parties)					
Ester siloxanylalkylique hydrophile	Si5(30)	Si5(50)	Si5(70)	Si6(30)	Si6(50)
Monomère hydrophobe					
Méthacrylate de dodécyle	40	30	10	40	30
Méthacrylate de méthyle	-	-	-	-	-
Méthacrylate de butyle	-	-	-	-	-
Monomère hydrophile					
NVP	15	10	10	15	10
2HEMA	15	10	10	15	10
Diméthylacrylamide	-	-	-	-	-
Monomère réticulant					
Méthacrylate d'allyle	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Propriétés physiques					
Teneur en humidité, %	15,8	9,0	9,3	14,3	8,2
Perméabilité à l'oxygène ($\times 10^{-10}$ cm ³ .cm/cm ² .s.mmHg)	3,2	4,4	5,2	3,4	4,3
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)	686	499	307	827	416
Angle de contact (°)	28,0	32,0	35,5	19,0	27,0
Coefficient de transmission de la lumière visible, %	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90

Tableau I (suite 4)

Exemple n°	21	22	23	24	25
Composants (parties)					
Ester siloxannylalkylique hydrophile	Si6(70)	Si7(30)	Si7(50)	Si8(30)	Si9(30)
Monomère hydrophobe					
Méthacrylate de dodécyle	10	40	30	40	40
Méthacrylate de méthyle	-	-	-	-	-
Méthacrylate de butyle	-	-	-	-	-
Monomère hydrophile					
NVP	10	15	10	15	15
2HEMA	10	15	10	15	15
Diméthylacrylamide	-	-	-	-	-
Monomère réticulant					
Méthacrylate d'allyle	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1
Propriétés physiques					
Teneur en humidité, %	9,1	20,0	9,8	25,0	13,0
Perméabilité à l'oxygène (x10 ⁻¹⁰ cm ³ .cm/cm ² .s.mmHg)	4,1	4,9	4,2	3,6	2,6
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)	347	512	215	562	762
Angle de contact (°)	27,5	22,0	20,0	19,0	21,0
Coefficient de transmission de la lumière visible, %	> 90	> 90	> 90	> 90	> 90

Tableau I (suite 5)

Exemple n°	26	27	28
Composants (parties)			
Ester siloxannylalkylique hydrophile	Si9(50)	Si9(70)	Si3(50)
Monomère hydrophobe			
Méthacrylate de dodécyle	30	30	-
Méthacrylate de méthyle	-	-	-
Méthacrylate de butyle	-	-	30
Monomère hydrophile			
NVP	10	10	10
2HEMA	10	10	10
Diméthylacrylamide	-	-	-
Monomère réticulant			
Méthacrylate d'allyle	0,5	0,5	2,0
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)	0,1	0,1	0,05
Propriétés physiques			
Teneur en humidité, %	8,5	10,0	7,1
Perméabilité à l'oxygène ($\times 10^{-10}$ cm ³ .cm/cm ² .s.mmHg)	3,0	2,2	3,0
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)	502	408	565
Angle de contact (°)	28,5	28,0	21,5
Coefficient de transmission de la lumière visible, %	> 90	> 90	> 90

Tableau I (suite 6)

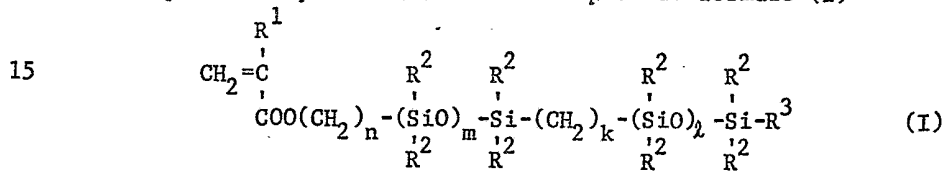
Exemple n°		29	30
Composants (parties)			
Ether siloxanylalkylique hydrophile		Si3(50)	Si3(50)
Monomère hydrophobe			
Méthacrylate de dodécyle		-	-
Méthacrylate de méthyle		-	-
Méthacrylate de butyle		-	Méthacrylate de 2-éthylhexyle 30
Monomère hydrophile			
NVP		10	10
2HEMA		10	10
Diméthylacrylamide		-	-
Monomère réticulant			
Méthacrylate d'allyle		Diméthacrylate de 1'éthylène- glycol 1,0	0,5
2,2'-azobis-(2,4-diméthylvaléronitrile)		1,0	0,05
Propriétés physiques			
T Teneur en humidité, %		8,1	9,3
Perméabilité à l'oxygène (x10 ⁻¹⁰ cm ³ .cm/cm ² .s.mmHg)		3,0	3,7
Résistance à la pénétration de l'aiguille (g/ $\sqrt{\text{mm}}$)		515	330
Angle de contact (°)		20,0	20,0
Coefficient de transmission de la lumière visible, %		> 90	> 90

REVEN DICATIONS

1. Copolymère convenant à l'utilisation dans la préparation d'une lentille de contact molle perméable à l'oxygène, caractérisé en ce qu'il comprend :

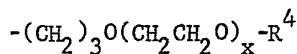
- 5 (a) un ester siloxannylalkylique hydrophile dans la structure duquel il y a une partie siloxanne (1) portant un groupe terminal acryloyle ou méthacryloyle et une partie siloxanne (2) portant un groupe terminal hydrophile, ces deux parties siloxannes étant reliées entre elles par une chaîne alkylène,
- 10 (b) un monomère hydrophile, et
(c) un monomère hydrophobe.

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le composant (a) est un composé de formule (I)

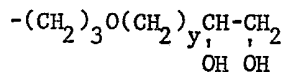


- dans laquelle R^1 représente un atome d'hydrogène ou un groupe méthyle, R^2 représente un groupe méthyle ou $-\text{OSi}(\text{CH}_3)_3$, R^3 est un
- 20 groupe hydrophile choisi parmi les restes d'oligo-éthers, les restes de diols, les restes d'aminohydrines et les restes d'amides, n est un nombre allant de 1 à 4, m et l sont égaux à 0 ou représentent un nombre allant de 1 à 2, et k est un nombre allant de 2 à 4, ou consiste en un mélange de tels composés.

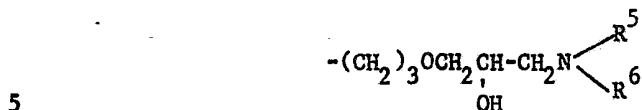
- 25 3. Copolymère selon la revendication 1 ou 2, caractérisé en ce que le groupe substituant R^3 de la formule (I) de la revendication 2 est un groupe hydrophile choisi parmi les restes d'oligo-éthers répondant à la formule



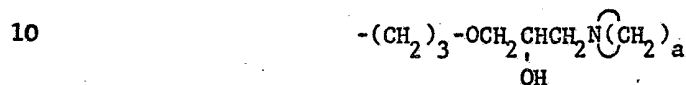
- 30 dans laquelle x est égal à 0 ou représente un nombre de 1 à 5 et R^4 représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 ; les restes de diols répondant à la formule



dans laquelle y est un nombre allant de 1 à 3 ;
les restes d'aminohydrines répondant à la formule



dans laquelle R^5 et R^6 , ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;
les restes d'aminohydrines répondant à la formule

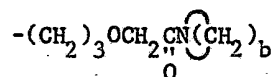


dans laquelle a est un nombre de 4 à 7 ;
les restes d'amides répondant à la formule



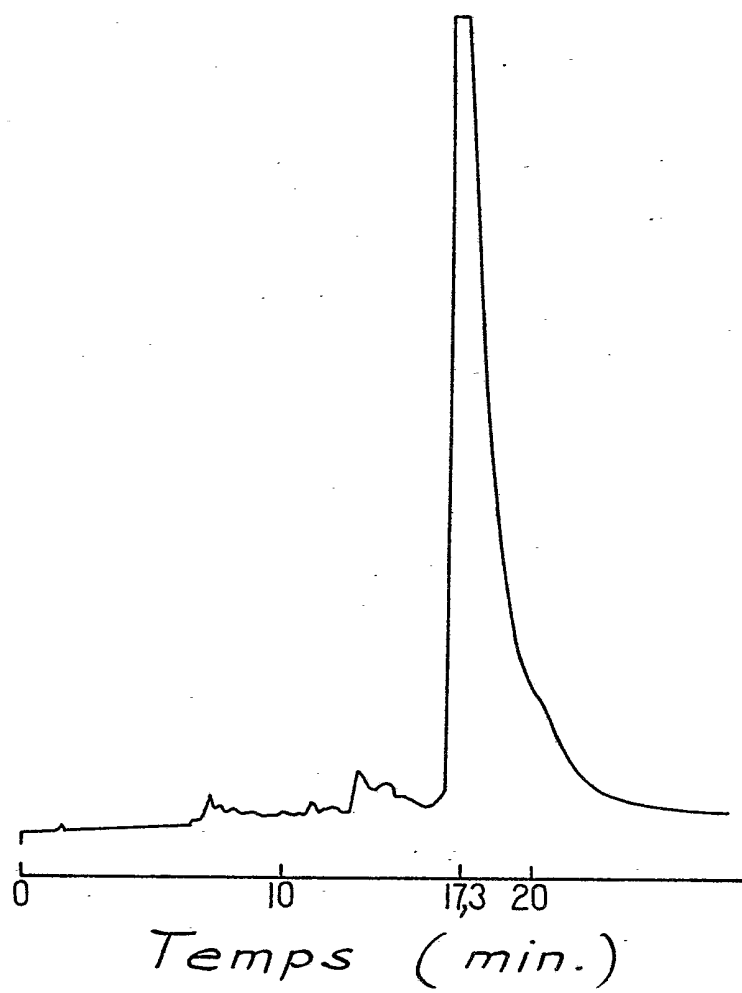
dans laquelle R^7 et R^8 , ayant des significations identiques ou différentes, représentent chacun un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle en $\text{C}_1\text{-C}_4$;

20 les restes d'amides répondant à la formule

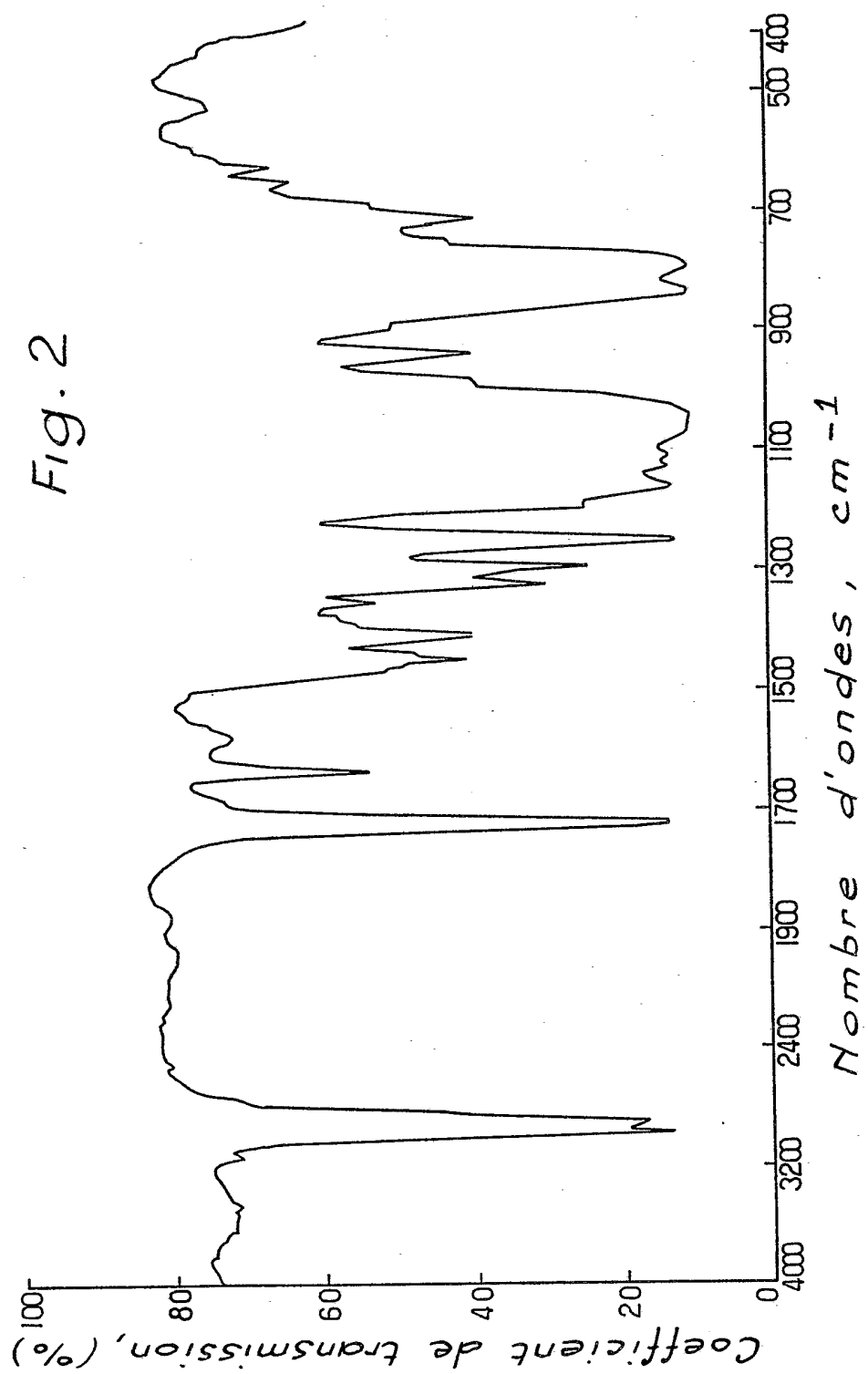


dans laquelle b est un nombre de 4 à 7.

1/3

Fig. 1

2/3



3/3

Fig. 3

