



(12) Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1 Patentgesetz

(19) **DD** (11) **249 030 A1**

4(51) C 08 G 77/38

AMT FÜR ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21) WP C 08 G / 289 954 6

(22) 05.05.86

(44) 26.08.87

(71) Friedrich-Schiller-Universität Jena, 6900 Jena, August-Bebel-Straße 4, DD

(72) Schrödel, Carsten, Dr.; Moszner, Norbert, Dr.; Schweitzer, Dietrich, Dr.; Hartmann, Manfred, Prof. Dr.; Jütte, Albert, Prof. Dr., DD

(54) Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk

(57) Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk, insbesondere zur Verwendung in Sehhilfen wie Intraokularlinsen und Haftsclalen. Das Ziel der Erfindung ist es, die optischen Eigenschaften und die biologische Langzeitverträglichkeit von Siliconkautschuk zu verbessern. Die Aufgabe der Erfindung ist es, ein Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk zu entwickeln, der die bekannten Eigenschaften von Siliconkautschuk zeigt, dessen UV-absorbierende Komponente nicht flüchtig oder auswaschbar ist und für dessen Synthese kein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist. Diese Aufgabe wird dadurch gelöst, daß hochpolymere Siliconkautschukvorprodukte, die ungesättigte Gruppen enthalten, in Gegenwart von polymerisationsfähigen UV-absorbierenden Komponenten mittels Vulkanisation vernetzt werden.

Erfindungsanspruch:

1. Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk, insbesondere zur Verwendung in Sehhilfen, **gekennzeichnet dadurch**, daß hochpolymere Siliconkautschukvorprodukte, die ungesättigte Gruppen enthalten, in Gegenwart von polymerisationsfähigen UV-absorbierenden Komponenten mittels Vulkanisation vernetzt werden.
2. Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß als hochpolymeres Siliconkautschukvorprodukt ein lineares Polysiloxan verwendet wird.
3. Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch**, daß ein vinylgruppenhaltiges Polysiloxan mit einem Vinylgruppengehalt von 0,5 mol.-% Verwendung findet.
4. Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch**, daß der Masseanteil der polymerisationsfähigen UV-absorbierenden Komponente in einem Bereich von 0,01 bis 10,0 Ma.-% liegt.
5. Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk nach Punkt 1 und 4, **gekennzeichnet dadurch**, daß als polymerisationsfähige UV-absorbierende Komponenten ungesättigte Derivate des Anthracens, Benzophenons oder Benzotriazols oder ungesättigte Derivate des Azintyps eingesetzt werden.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk, insbesondere zur Verwendung in Sehhilfen wie Intraokularlinsen oder Haftsclalen.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Die Herstellung und Anwendung von Siliconkautschuk als Ausgangsmaterial für Kontaktlinsen ist allgemein bekannt. Im Vergleich zu Kontaktlinsen auf Polymethacrylatbasis zeichnen sich solche aus Siliconkautschuk durch eine sehr gute biologische Langzeitverträglichkeit, durch eine hohe Gasdurchlässigkeit, hohe Formstabilität und Elastizität, sowie sehr gute Benetzbarkeit und Tränenfilmfunktion aus. In Zusammenhang mit der Verminderung der UV-Durchlässigkeit von Siliconen und der UV-Stabilisierung von Polyorgansiloxan-Blockpolymeren wird der physikalische Einbau von herkömmlichen UV-Absorbern wie Derivate des Benzotriazols oder Benzophenons in siliconhaltige Materialien in den US-PS 4.008.198, 4.104.237, 4.395.461, 4.443.579 und in der DE-OS 3.414.166 erwähnt. Demgegenüber fand die chemische Einbindung von UV-Absorbern in Siliconkautschuk bisher keine Erwähnung. Der in der US-PS 4.304.895 beschriebene Einbau von UV-Absorbern durch Copolymerisation von Vinylmonomeren, meist Methacrylate, mit polymerisierbaren UV-Absorbern ist auf die Synthese entsprechender Polysiloxane nicht anwendbar, da diese nur durch Polyaddition von oligomeren Polysiloxanen oder durch Polykondensation von Silanolen zugänglich sind. Alle bekannten Siliconkautschuk-Kontakt- bzw. Intraokularlinsen weisen aufgrund des Fehlens eines chemisch eingebundenen UV-Absorbers eine erhöhte Transmission im Wellenlängenbereich zwischen 300 und 400 nm auf. Bei physikalisch eingebauten UV-Absorbern besteht die Gefahr seines Auswaschens, so daß sie aus toxikologischen Gründen für eine biologische Langzeitverträglichkeit abgelehnt werden sollten.

Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung ist es, die optischen Eigenschaften und die biologische Langzeitverträglichkeit von Siliconkautschuk zu verbessern.

Darlegung des Wesens der Erfindung

Die Aufgabe der Erfindung besteht darin, ein Verfahren zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk zu entwickeln, der die bekannten Eigenschaften von Siliconkautschuk zeigt, dessen UV-absorbierende Komponente nicht flüchtig oder auswaschbar ist und für dessen Synthese kein zusätzlicher Verfahrensschritt erforderlich ist. Diese Aufgabe wird mittels eines Verfahrens zur Synthese von UV-absorbierendem Siliconkautschuk erfindungsgemäß dadurch gelöst, daß hochpolymere Siliconkautschukvorprodukte, die ungesättigte Gruppen enthalten, in Gegenwart von polymerisationsfähigen UV-absorbierenden Komponenten mittels Vulkanisation vernetzt werden. Als ungesättigte Gruppen eignen sich besonders Vinylgruppen, die bekanntlich die Vulkanisation von Siliconkautschukvorprodukten begünstigen, wobei ein Vinylgruppengehalt von etwa 0,5 mol.-% ausreichend ist. Der Masseanteil des polymerisationsfähigen UV-Absorbers liegt im Bereich von 0,01 bis 10,0 Ma.-% und gestattet eine gezielte Variation der Absorptionskante des Materials. Dabei können als polymerisationsfähige UV-absorbierende Komponenten die bekannten ungesättigten Derivate des Anthracens, Benzophenons oder Benzotriazols oder solche vom Azintyp Anwendung finden. Ein geeignetes hochpolymeres Siliconkautschukvorprodukt ist lineares Polysiloxan.

Es entstehen Materialien, deren UV-absorbierende Komponente als gepfropfte Seitenzweige an die Polysiloxanrückgratkette gebunden und deshalb mit Lösungsmitteln nicht auswaschbar ist. Darüber hinaus weist das erfindungsgemäße Verfahren den Vorteil auf, daß im Vergleich zu den bekannten Herstellungsmethoden der Siliconkautschuke kein zusätzlicher Verfahrensschritt notwendig ist, da der Einbau des UV-Absorbers während der Vulkanisation erfolgt

Ausführungsbeispiele

Die Erfindung soll an folgenden zwei Beispielen näher erläutert werden:

Beispiel 1:

Für die Herstellung von UV-absorbierendem Siliconkautschuk werden 20 g Dimethyl-Methylvinylpolysiloxan mit einem Vinylgruppengehalt von 0,5 mol.-% in 60 ml Benzen zusammen mit 100 mg Dibenzoylperoxid und 100 mg 1-Vinyl-Anthracen als UV-absorbierende Komponente gelöst. Nach Entfernung des Lösungsmittels im Vakuum durch Gefriertrocknung wird die erhaltene Siliconkautschukvormischung entgast, unter Argon in einer Ampulle abgeschmolzen und auf 125°C erwärmt. Nach 5 h wird ein UV-absorbierender transparenter Siliconkautschuk erhalten, dessen Transmissionseigenschaften in Tabelle 1 angegeben sind. Die UV-absorbierende Komponente des Materials ist mit Wasser, Alkohol oder Kohlenwasserstoffen nicht auswaschbar.

Beispiel 2

Es wird entsprechend Beispiel 1 ein Material hergestellt, wobei als polymerisationsfähiger UV-Absorber 200 mg 4-Methacryloxy-benzaldazin eingesetzt wird. Die Transmissionseigenschaften des erhaltenen Siliconkautschuks sind in Tabelle 1 angegeben.

Tabelle 1: Transmission von Siliconkautschukproben einer Schichtdicke von 1 mm und einer Konzentration des UV-Absorbers von 0,5 Ma.-%

Wellenlänge (nm)	UV-Absorber	
	1-Vinylanthracen Transmission (%)	4-Methacryloxy- benzaldazin Transmission (%)
370	0	0
380	0	2,5
390	0	7
400	0,2	17
410	7	35
420	49	49
430	62	63
440	69	71
450	71	73