

①9 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

①1 N° de publication : **2 561 401**
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

②1 N° d'enregistrement national : **85 03821**

⑤1 Int Cl⁴ : G 02 C 7/04; B 29 C 41/04; C 08 F 2/46, 4/04,
4/34 // C 08 F 226/10; (C 08 F 226/10, 220:10).

①2 **DEMANDE DE BREVET D'INVENTION** A1

②2 Date de dépôt : 15 mars 1985.

③0 Priorité : CS, 16 mars 1984, n° 1903-84.

④3 Date de la mise à disposition du public de la
demande : BOPI « Brevets » n° 38 du 20 septembre 1985.

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

⑦1 Demandeur(s) : *CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED.*
— CS.

⑦2 Inventeur(s) : Otto Wichterle.

⑦3 Titulaire(s) :

⑦4 Mandataire(s) : Cabinet Sauvage.

⑤4 Procédé de polymérisation de mélanges de monomères pour la production de lentilles de contact par moulage centrifuge.

⑤7 Le procédé consiste à simultanément conformer et pré-polymériser le mélange de monomères par photopolymérisation à la température ambiante tandis que le mélange de monomères est soumis à une rotation, puis, sans rotation, à terminer la polymérisation par polymérisation thermique en élevant la température du mélange de monomères.

FR 2 561 401 - A1

- 1 -

La présente invention concerne un procédé de polymérisation de mélanges de monomères pour la production de lentilles de contact par moulage centrifuge.

La production de lentilles de contact par le procédé de moulage centrifuge, par exemple selon les brevets des Etats-Unis n° 3 699 089, 3 408 429, 3 822 089 et 4 153 349, s'est révélée fortement efficace, en particulier dans les cas où la durée nécessaire à la polymérisation pratiquement totale d'un mélange de monomères est très courte, c'est-à-dire inférieure à quelques minutes. Cela est le cas lorsqu'il s'agit de polymériser des mélanges de monomères contenant des esters méthacryliques de glycols comme composants de base. Cependant, la mise au point de nouveaux matériaux ayant une perméabilité extraordinairement élevée, en particulier à l'égard de l'oxygène, a conduit à l'utilisation de certains types de polymères qui sont formés à partir de monomères particuliers beaucoup plus lents à polymériser au point que certains d'entre eux ne sont convertis qu'en un gel même après plusieurs heures. Dans ce cas, la productivité de machines de moulage continu s'abaisse car elle est approximativement inversement proportionnelle à la durée de la polymérisation. L'avantage principal du procédé de moulage centrifuge est ainsi perdu.

Le procédé selon la présente invention permet une utilisation fortement économique du procédé de moulage centrifuge pour la production de lentilles de contact même avec des mélanges de monomères polymérisant lentement en utilisant l'équipement de moulage continu du type à carrousel ou colonne qui a été employé jusqu'ici pour la production de pré-moulages formés de mélanges de monomères pré-polymérisés qui contiennent une quantité encore substantielle de composants monomères non polymérisés, mais qui ont la forme stabilisée de la lentille de contact finale fixée par celle du moule après une réticulation préliminaire. Ces pré-moulages sont exposés, dans l'opération suivante, et sans subir de rotation, à des conditions de polymérisation pendant la durée nécessaire à l'obtention d'une polymérisa-

tion complète. Dans la première étape, caractérisée par la rotation des moules, on utilise une photopolymérisation selon l'invention, c'est-à-dire que la polymérisation est obtenue au moyen de photocatalyseurs qui deviennent actifs sous l'effet d'un rayonnement, par exemple la diéthoxy-2,2 acétophénone ou les éthers d'alkyle de la benzoïne, le terme alkyle pouvant être un groupe méthyle, éthyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle, etc... tandis que, dans la seconde étape, lorsque les moules contenant le mélange photochimiquement pré-polymérisé sont au repos, on utilise une polymérisation thermique qui est induite par exemple en présence d'un catalyseur de type peroxyde (le peroxocarbonate de diisopropyle, le persulfonate d'ammonium, le peroxyde de dibenzoyle, etc...) ou des composés azo instables (l'azobisisobutyronitrile, etc...). Les deux types de catalyseurs tant pour la première que pour la deuxième étapes de polymérisation, sont ajoutés simultanément au mélange de monomères de départ. Le mélange de monomères est exposé à la lumière dans le moule en rotation constante à la température normale jusqu'à ce que le mélange passe à l'état de gel puis le moule contenant le gel est chauffé sans rotation à une température de 50 à 100°C jusqu'à obtenir une polymérisation complète. La quantité de photocatalyseur est avantageusement comprise entre 0,05 % et 5 % en poids. La quantité de catalyseur pour la polymérisation thermique est comprise de préférence dans la gamme allant de 0,05 % à 5 % en poids. Le photocatalyseur est décomposé et consommé en majeure partie pendant la photopolymérisation, tandis que le catalyseur destiné à la polymérisation thermique (deuxième étape) demeure intact pendant la photopolymérisation qui se déroule à une température plus basse. Dans les cas spéciaux, on peut utiliser un catalyseur qui soit capable de servir à la fois comme catalyseur photochimique et thermique dans le cadre de polymérisations à radical, par exemple les composés azo photochimiquement instables.

La mise en oeuvre du procédé peut être faite à l'aide d'équipements adaptés de diverses manières. L'équipement le

plus simple consiste en une disposition dans laquelle les moules contenant le mélange pré-polymérisé et quittant l'appareil de production continu du type carrousel ou à colonne, sont laissés tombés, après leur inspection respective, à l'encontre d'un courant de gaz protecteur (par exemple de l'azote ou du dioxyde de carbone pur) dans un récipient rincé avec le gaz protection. Ce récipient, renfermant un grand nombre (jusqu'à plusieurs milliers) de moules, est ensuite fermé hermétiquement vis-à-vis de l'air et placé dans une enceinte chauffée à température constante où il est maintenu pendant le temps nécessaire à la polymérisation pratiquement complète. Les lentilles sont éventuellement enlevées des moules et traitées de la manière classique. Cette procédure simple s'est révélée convenir particulièrement à la production de grandes séries de lentilles de type uniforme qui ont été moulées dans des moules identiques réunis pour subir la seconde étape dans de grands récipients et qui ne nécessitent pas d'être triés.

Un autre équipement, dans lequel la séquence de moules quittant l'appareil de moulage centrifuge est préservée pendant l'achèvement de la polymérisation consiste dans la prévision d'une zone de décharge de moules hors de l'appareil où les moules qui viennent de passer dans la zone de rayonnement et qui contiennent le pré-polymère déjà gélifié, glissent périodiquement hors de la colonne de polymérisation tournante par une glissière située au-dessus d'une ouverture et tombent par cette ouverture dans un magasin tubulaire placé sous l'ouverture et au travers de laquelle un courant modéré de gaz protecteur est injecté vers le haut. Les magasins chargés sont ensuite fermés hermétiquement vis-à-vis de l'air et maintenus dans une atmosphère thermostatée pour effectuer la polymérisation finale. La disposition des moules dans les magasins qui convient le mieux à une manipulation partiellement automatisée pour les étapes ultérieures de vérification et de mesure est celle que l'on utilise avantageusement selon l'invention.

Un autre avantage de ce procédé est que la lentille pré-polymérisée demeure enfermée dans un espace relativement petit entre les moules assujettis étroitement et l'évaporation des composants les plus volatils du mélange de polymérisation est réduite à la température élevée.

Une autre possibilité d'équipement consiste à effectuer également la deuxième étape en continu en forçant les moules renfermant les lentilles pré-polymérisées le long d'un tunnel chauffé rempli de gaz protecteur. L'avance des moules est obtenue soit par un déplacement pas à pas sur une piste chauffée, soit par un déplacement doux d'un convoyeur. Ce procédé peut être employé seulement si la seconde polymérisation ne demande pas des périodes de chauffage extrêmement longues. Autrement, la longueur nécessaire pour la rangée de moules en mouvement deviendrait trop importante pour pouvoir être surveillée et entretenue.

Comme exemple de monomères polymérisant lentement qui peuvent servir dans de tels mélanges et qui contiennent de la vinylpyrrolidone comme monomère principal avec une adjonction d'une quantité mineure de monomères hydrophobes, on peut citer par exemple le méthacrylate de butyle, le méthacrylate d'allyle, les oligomères de méthacrylate d'allyle, etc... Si des mélanges de ces monomères, en particulier avec adjonction d'un solvant non polymérisant, doivent être amenés à une polymérisation pratiquement complète en présence des photocatalyseurs les plus efficaces, leur exposition aux rayonnements efficaces prend une heure ou plus. En conséquence, la capacité de l'appareil coûteux pour le moulage centrifuge continu serait très basse car on ne pourrait produire que 5 à 20 lentilles moulées à l'heure ou même moins à l'aide de l'appareil avec de 5 à 20 moules en cours de rotation dans la zone de rayonnement. D'un autre côté, il suffit de trois à cinq minutes dans les mêmes conditions de polymérisation, pour aboutir à la conversion de 3 à 10 % lorsque le mélange est déjà transformé en gel non fluide, de telle sorte que l'on peut faire passer jusqu'à plusieurs centaines de moules contenant

- 5 -

chacun un lentille pré-polymérisée au travers de l'appareil de photopolymérisation pendant une heure et qu'on les amène à l'état final de lentilles totalement polymérisées dans l'opération ultérieure décrite ci-dessus, avec le minimum de
5 frais de production.

L'invention est décrite ci-après avec davantage de détails par référence à l'exemple suivant.

Exemple.

L'appareil classique de moulage rotatif continu de
10 lentilles de contact utilisant une photopolymérisation est chargé de moules ayant une profondeur sagittale de 3,5 mm, un diamètre externe de 13 mm et un rayon au centre de 8,3 mm contenant 25 microlitres de mélange de monomères formé de
15 (HEMA), 0,3 partie en volume de diméthacrylate d'éthylène, 0,2 partie d'une solution aqueuse à 10 % de persulfate d'ammonium, 0,4 partie d'éther éthylique de benzoïne et 15 parties de glycérol. Le passage des moules à la température ambiante au travers de l'appareil de moulage rotatif a été
20 maintenu à une vitesse constante de telle sorte que l'exposition des moules rotatifs (385 tours par minute) dans la zone éclairée par la lumière ultra-violette prenne de 30 à 50 secondes. Les moules quittant la zone rotative de la machine de moulage rotatif contiennent un gel de monomères
25 partiellement polymérisés mais déjà suffisamment réticulés, dont la forme de lentille de contact reste stable malgré la gravité. Les moules recueillis dans des enceintes sous atmosphère d'azote pur en contenant chacune environ 1 millier, sont stockés pendant 10 à 20 heures à une
30 température comprise entre 65 et 70°C. Dans ces conditions, la polymérisation est amenée à son terme. Les lentilles sont ensuite séparées du moule comme à l'accoutumée par gonflage dans l'eau et stockées après inspection dans une solution physiologique.

35 En utilisant cette disposition, l'équipement de moulage centrifuge coûteux et compliqué est exploité avec une efficacité 5 à 10 fois supérieure à celle obtenue avec les

- 6 -

procédés de photopolymérisation bien connus lorsqu'ils sont utilisés jusqu'à polymérisation complète, ce qui demande un temps de séjour beaucoup plus long dans la zone de rotation.

REVENDEICATIONS

- 1- Procédé de polymérisation de mélange de monomères pour la production de lentilles de contact par moulage centrifuge caractérisé en ce qu'un photocatalyseur de polymérisation qui est activé par un rayonnement à la température ambiante, et un catalyseur de polymérisation thermique, qui est activé par une augmentation de température, sont ajoutés au mélange de monomères, ledit mélange étant ensuite exposé à la lumière dans un moule tournant constamment à la température ambiante jusqu'à obtenir un gel après quoi le moule contenant le gel est chauffé sans rotation à une température de 50 à 100°C jusqu'à obtenir une polymérisation totale.
- 2- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que le photocatalyseur est un éther d'alkyle de benzoïne dans lequel le terme alkyle représente un groupe méthyle, éthyle, isopropyle, n-butyle, sec-butyle.
- 3- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit photocatalyseur est la diéthoxy-2,2 acétophénone.
- 4- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit catalyseur de polymérisation thermique est un catalyseur de type peroxyde.
- 5- Procédé selon la revendication 4, caractérisé en ce que ledit catalyseur de type peroxyde est choisi dans le groupe comprenant le peroxocarbonate de diisopropyle, le persulfate d'ammonium et le peroxyde de dibenzoyle.
- 6- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit catalyseur de polymérisation thermique est choisi parmi les composés azo instables.
- 7- Procédé selon la revendication 6, caractérisé en ce que ledit catalyseur de polymérisation thermique est l'azobisisobutyronitrile.
- 8- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit photocatalyseur est ajouté à raison d'environ de 0,05 % à 5 % en poids.
- 9- Procédé selon la revendication 1, caractérisé en ce que ledit catalyseur de polymérisation thermique est ajouté à raison de 0,05 % à 5 % en poids.