

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

⑫

N° 80 19637

⑤④ Lentille de contact en polymère de polysiloxane/acide acrylique/ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique.

⑤① Classification internationale (Int. Cl.³). G 02 B 1/04; C 08 F 283/12
// A 61 F 1/00; A 61 M 25/00; G 02 C 7/04.

②② Date de dépôt..... 11 septembre 1980.

③③ ③② ③① Priorité revendiquée : *EUA*, 13 septembre 1979, n° 075,365.

④① Date de la mise à la disposition du
public de la demande..... B.O.P.I. — « Listes » n° 12 du 20-3-1981.

⑦① Déposant : Société dite : BAUSCH & LOMB INCORPORATED, résidant aux EUA.

⑦② Invention de : Richard C. Chromecek, William G. Deichert, Joseph J. Falcetta et Martin F. Van Buren.

⑦③ Titulaire : *Idem* ⑦①

⑦④ Mandataire : Cabinet Pruvost,
31, bd Gutenberg, 93190 Livry Gargan.

Lentille de contact en polymère de polysiloxane/acide acrylique/ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique.

La présente invention se rapporte aux lentilles de contact. Les recherches ayant abouti à l'invention ont montré que les propriétés hydrophobes de certains polysiloxanes pouvaient être modifiées par polymérisation pour former des polymères ayant des propriétés hydrophiles imprévisibles, suffisantes pour que, lorsque les polymères sont saturés avec de l'eau, ils retiennent de 1% à 99% environ d'eau en poids sur la base du poids total du polymère non hydraté.

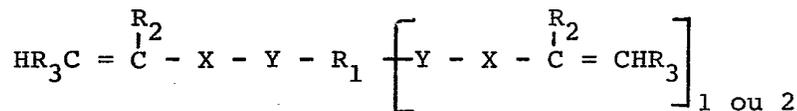
Ces lentilles de contact sont hydrophiles, absorbent l'eau, sont souples ou flexibles, sans charge, stables à l'hydrolyse, biologiquement inertes et sont capables d'assurer un transfert d'oxygène suffisant pour satisfaire aux besoins de la cornée humaine. Ces lentilles sont constituées par un monomère formé par un polysiloxane lié par ses terminaisons en α, ω , par l'intermédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des groupes insaturés polymérisables activés en vue d'une polymérisation par un radical libre, polymérisé avec de l'acide acrylique et un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, en formant un polymère selon un réseau réticulé, capable en cas de saturation par l'eau de retenir environ 1% à environ 99% en poids d'eau sur la base du poids total du polymère non hydraté.

Le brevet U.S. n° 4.153.641 décrit des lentilles de contact réalisées à partir de polymères et de copolymères comprenant des polymères et des copolymères de poly(organo-siloxane) formés par polymérisation d'un poly(organosiloxane) monomère lié par ses terminaisons en α, ω , par l'intermédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des groupes insaturés polymérisables, activés en vue d'une polymérisation par un radical libre, en formant un polymère selon un réseau réticulé. En outre, des comonomères spécifiques sont décrits, qui comprennent des esters inférieurs d'acide acrylique et méthacrylique, des styryles et de la N-vinylpyrrolidinone, qui peuvent être copolymérisés avec le poly(organo-siloxane) monomère décrit ci-avant pour former un copolymère. L'invention utilise les mêmes monomères formés par

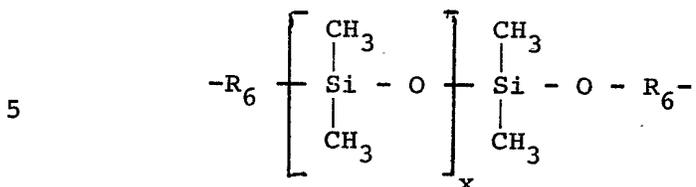
des poly(organosiloxanes) que ceux décrits ci-dessus. Toutefois, on a constaté de façon imprévisible que, lorsque des monomères polysiloxanes décrits ci-dessus sont polymérisés avec de l'acide acrylique et un monomère comprenant un ester polycyclique de l'acide acrylique ou méthacrylique, il se forme un polymère hydrophile absorbant l'eau qui possède une résistance à la traction et au déchirement de valeur élevée inattendue, qui convient parfaitement en vue d'une utilisation pour la fabrication de lentilles de contact molles ou souples.

Comme on le sait d'une façon générale dans la technique des siloxanes, ces composés sont généralement hydrophobes. Toutefois, il existe un petit nombre de polysiloxanes qui sont considérés comme étant hydrophiles. La Société Demanderesse connaît un seul exemple, à part l'invention, dans lequel on a décrit un polysiloxane capable d'absorber l'eau. Toutefois, cette matière connue, telle que décrite dans le brevet U.S. n° 4.136.250, ne conviendrait pas pour la réalisation de la lentille de contact suivant l'invention pour les raisons indiquées plus loin concernant ce brevet à titre de technique antérieure. Comme indiqué, d'une façon en soi imprévisible, on a constaté que lorsqu'on polymérise les monomères formés par les polysiloxanes décrits ci-avant avec de l'acide acrylique et avec un monomère comportant un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, non seulement le polymère résultant est hydrophile, mais quand ce polymère est saturé avec de l'eau, il absorbe de façon inattendue de 1% environ à 99% environ en poids d'eau sur la base du poids total du polymère sec.

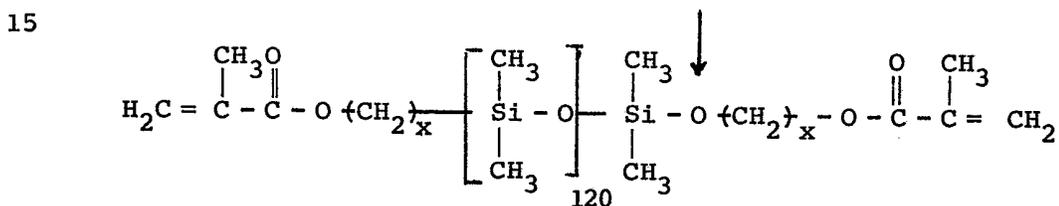
Le brevet U.S. n° 4.136.250 décrit dans sa partie relative à cette question un polysiloxane absorbant l'eau qui peut être utilisé pour la fabrication de lentilles de contact molles ou souples et qui est obtenu par copolymérisation du siloxane monomère ci-après :



dans laquelle R_1 peut être :



avec une variété de monomères hydrophiles, y compris l'acide acrylique. Les monomères siloxanes du type ci-dessus peuvent être réduits à une formule analogue mais encore nettement différente des monomères du type polyorganosiloxane suivant l'invention. Le siloxane monomère ci-dessous peut être dérivé des indications s'y rapportant dans le brevet U.S. 4.136.250 :



20 L'atome d'oxygène dans le squelette du monomère désigné par la flèche est présent dans la formule du brevet précité, mais pas dans les monomères polyorganosiloxane suivant l'invention. Cet atome d'oxygène pose plusieurs problèmes. Cet atome d'oxygène particulier, à cause de sa position entre les atomes de silicone et de carbone, est sujet à une hydrolyse et à une alcoololyse. Cette stabilité est importante si cette matière doit être utilisée pour des dispositifs bio-médicaux tels que les lentilles de contact, étant donné que ces types de dispositifs sont habituellement chauffés pour les désinfecter. Si, pendant le chauffage, la lentille de contact perd sa forme, elle va alors perdre également ses propriétés optiques. Cela signifie que la matière décrite dans ce brevet antérieur va être indésirable en vue d'une utilisation dans certains dispositifs médicaux, y compris les lentilles de contact. Les monomères formés par des polyorganosiloxanes suivant l'invention donnent des copolymères qui ont une stabilité à l'hydrolyse supérieure, étant donné qu'ils ne comportent pas de liaison

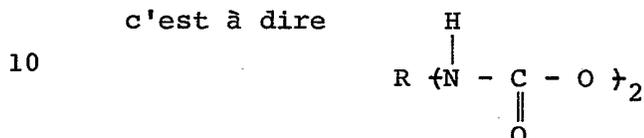
25

30

35

Si-O-C.

On doit considérer également les exemples de ce brevet antérieur. Dans ces exemples, on trouve seulement des monomères spécifiques qui sont décrits sans cette liaison Si-O-C indésirable. Toutefois, ces monomères spécifiques comportent des liaisons uréthanes indésirables ou des couplages qui présentent des structures encore plus différentes des monomères utilisés suivant l'invention. La liaison uréthane, c'est à dire



est, comme indiqué, également indésirable en vue d'une utilisation dans des dispositifs médicaux, en particulier dans des lentilles de contact. Toutefois, les monomères polyorganosiloxane suivant l'invention ne comportent pas de liaison uréthane.

Le brevet U.S. 4.138.382 décrit, dans la partie relative à cette question, un gel de copolymère réticulé hydrophile gonflant à l'eau. Ce gel de copolymère est un hydrogel tel que de la N-vinylpyrrolidone réticulée avec un siloxane à bas poids moléculaire. Le constituant siloxane représente un très faible constituant et il est présent simplement aux fins de réticulation. Le siloxane n'est pas présent selon des quantités supérieures à 2% en poids environ. Ce brevet ne décrit donc pas un siloxane hydrophile absorbant l'eau, et moins encore une lentille de contact réalisée à partir de celui-ci.

Le brevet hollandais 7.704.136, publié le 18 octobre 1977, décrit dans la partie relative à cette question une matière à base de siloxane mouillable utilisable pour la fabrication de lentilles de contact. Toutefois, ce brevet indique que les lentilles de contact mouillables ne doivent pas absorber l'eau, étant donné que l'absorption d'eau provoquerait, selon ce brevet, une élimination de l'eau en direction de l'oeil quand la lentille de contact est portée. Ceci est considéré comme un inconvénient dans ce brevet antérieur. La présente invention concerne une lentille de con-

tact en polysiloxane qui absorbe l'eau en grandes quantités. L'absorption d'eau est considérée, suivant l'invention, comme un avantage. Ce brevet hollandais antérieur indique en outre qu'une lentille ne doit pas absorber d'eau étant donné que, selon son texte, une telle lentille subirait des changements tels qu'une modification de ses propriétés optiques. Ce brevet antérieur indique en outre que la manipulation d'une telle lentille est difficile, étant donné que si elle est gonflable elle est physiquement peu résistante. Toutefois, les lentilles suivant l'invention sont produites à partir de polysiloxane absorbant l'eau qui est résistant, durable, qui absorbe l'eau et qui est perméable à l'oxygène. Toutefois, en aucun endroit ce brevet antérieur ne décrit les polysiloxanes suivant l'invention ou n'indique que l'on peut faire réagir de l'acide acrylique avec ces siloxanes monomères pour former le copolymère absorbant l'eau suivant l'invention et tel que décrit ici.

Le brevet U.S. n° 3.808.178 décrit, dans la partie relative à cette question, une matière polymère contenant un squelette formé par un polyméthacrylate portant des chaînes latérales formées par des esters de poly(organosiloxanes) relativement courtes, fixées sur ce polymère formant squelette. Aucune réticulation n'intervient dans ce brevet antérieur, étant donné que les monomères qu'il décrit sont monofonctionnels, c'est-à-dire qu'ils ne comportent qu'un seul groupe fonctionnel sur chaque monomère. Pour qu'il se produise une réticulation dans ce brevet antérieur, il est indiqué, colonne 5, que différents monomères doivent être ajoutés pour la réticulation, qui présentent plus d'un groupe fonctionnel. Toutefois, suivant l'invention, la réticulation est obtenue étant donné que chaque siloxane monomère est bi-fonctionnel, c'est-à-dire que chaque siloxane monomère comporte deux groupes fonctionnels et de préférence deux groupes méthacrylates, ce qui a pour conséquence une réticulation. Non seulement ce document antérieur ne décrit pas les monomères polysiloxane utilisés suivant l'invention, mais il ne suggère pas, même de loin, la fabrication du siloxane hydrophile suivant l'invention, qui absorbe également

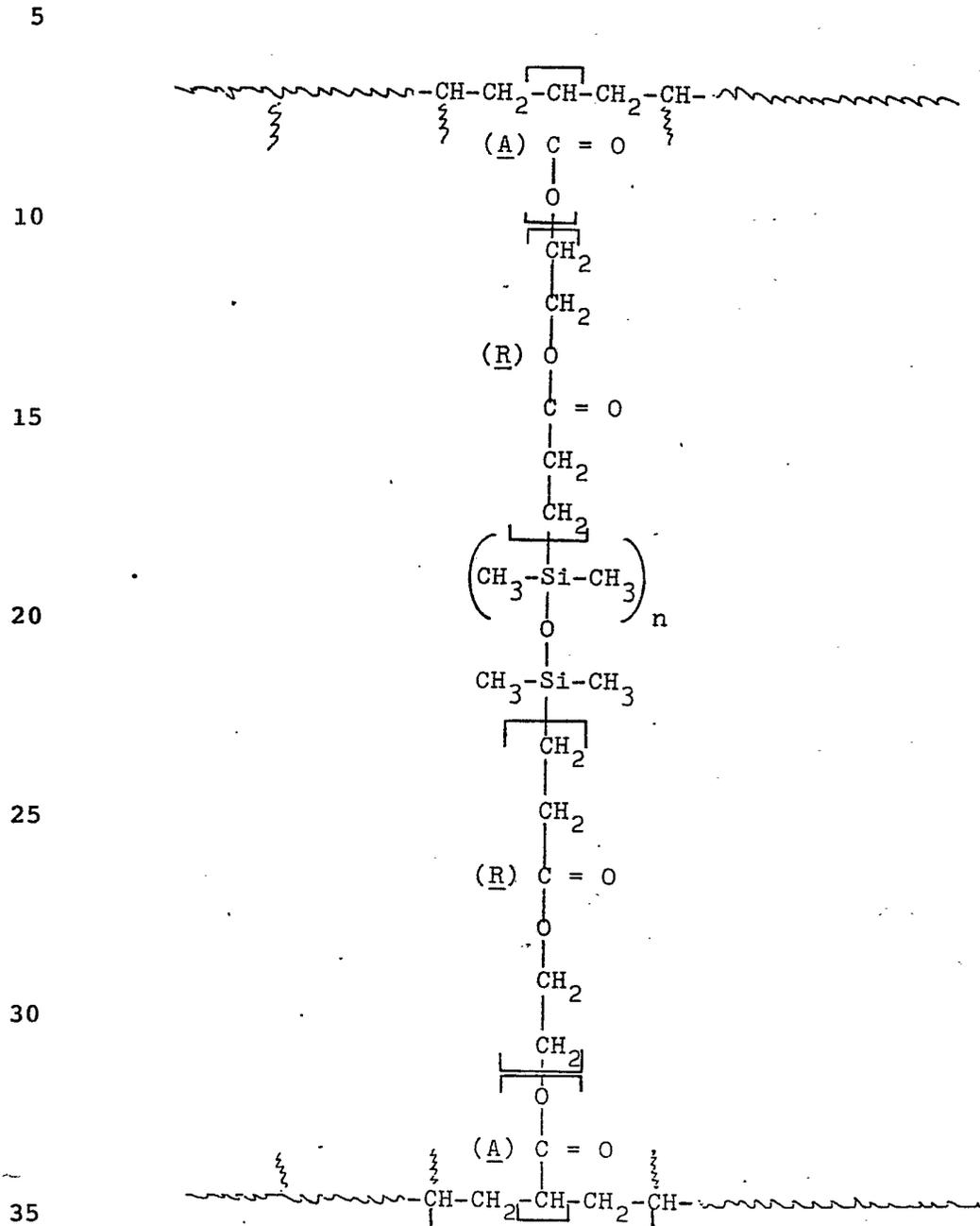
de l'eau, en vue d'une utilisation comme lentille de contact molle ou souple hydrophile et absorbant l'eau.

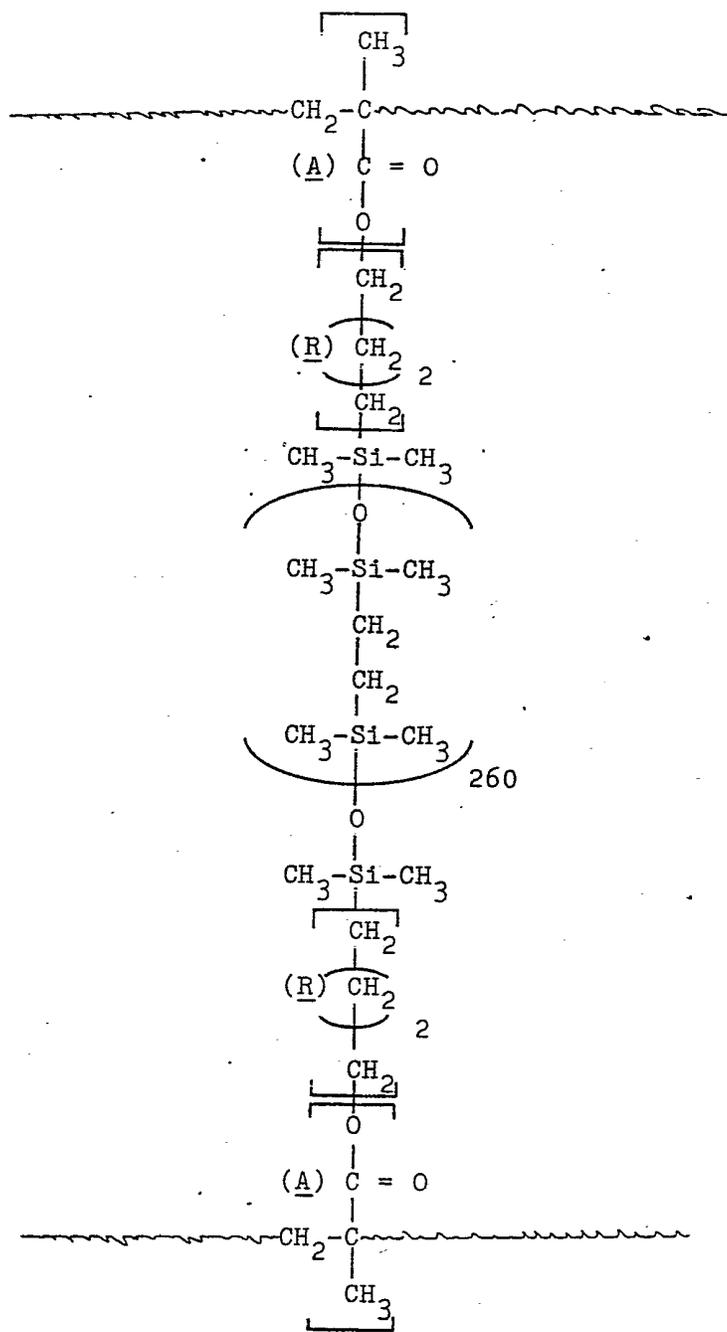
Katz et Zewi "Correlations Between Molecular Structure and Some Bulk Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes", J. Polymer Sci., Volume 46, pages 139-148 (1974), indiquent dans la partie relative à cette question que des monomères divinyliques peuvent être préparés par estérification des composés à terminaison carboxyle avec deux molécules d'un monoester d'éthylène-glycol et un monoester d'acide acrylique. La polymérisation peut être effectuée par rayonnement ultra-violet à la température ambiante. Il y est indiqué également la structure qui est visée page 146 de cet article de Katz et al. Si cette formule était dissociée dans sa relation avec les comonomères de siloxane préférés considérés suivant l'invention, la formule serait la suivante : (Voir formule page suivante).

Dans la formule qui précède, le groupe R comprend une liaison ester, tandis que dans les siloxanes formant les comonomères préférés suivant l'invention, le R est un groupe hydrocarboné.

Egalement dans la formule qui précède, l'unité récurrente centrale est une unité diméthyl-siloxane, tandis que l'unité récurrente centrale dans les siloxanes formant les comonomères préférés suivant l'invention est une unité récurrente poly(organo-siloxane) comme indiqué plus loin. Dans l'article de Katz et al, la liaison R n'est pas stable à l'hydrolyse comme la liaison hydrocarbonée des siloxanes formant les comonomères préférés suivant l'invention. Chez Katz et al, le groupe ester peut être hydrolysé. Cette stabilité est importante si cette matière doit être utilisée dans des lentilles de contact souples ou dans des dispositifs bio-médicaux, étant donné que ces types de dispositifs sont habituellement chauffés en vue de leur désinfection. Si la lentille de contact perd sa forme, alors elle perd également ses propriétés optiques. On comprendra que les polysiloxanes formant les comonomères préférés suivant l'invention comprennent une liaison ester. Toutefois, cette liaison est présente entre les groupes A et R. Elle est placée en fait

dans le groupe A comme indiqué ci-dessous par une formule de l'un des siloxanes monomères préférés de façon majeure suivant l'invention.





Outre l'indication de la formule spécifique de la page 146, cet article de Katz et al indique simplement que des différences de phases peuvent être détectées lorsque la longueur de la chaîne du siloxane est réduite. Quand la chaîne du siloxane augmente de longueur, Katz et al indiquent que les différences de phases sont perdues et que ces différences se fondent en une transition continue.

Outre ce qui précède, il est important de noter que Katz et al ne suggèrent pas une utilisation quelconque pour cette matière.

Katz et Zewi décrivent, dans "Some Rheological Properties of Highly Crosslinked Polysiloxanes", J. Polymer Sci., vol. 13, pages 645-658 (1975), dans la partie relative à cette technique, les mêmes matières que celles considérées dans l'article précité de Katz et al (1974). Cet article indique de façon plus détaillée les stades nécessaires pour produire les matières de départ pour le polymère spécifié dans l'article de 1974. Katz et al indiquent dans cet article, dans la partie se rapportant à cette technique, comment effectuer la synthèse du siloxane à terminaisons carboxyle. Ceci est illustré pages 646-647. Katz et al en effectuent ensuite la réticulation en utilisant une réaction chimique différente de celle de la présente demande, afin de produire le polymère comme indiqué page 649. Ce polymère ne présente aucune relation avec les matières considérées ici. En outre, il est important de noter que cet article de Katz et al ne mentionne pas non plus d'utilisation pour les matières considérées.

Katz et Zewi, dans "Microheterogeneity in Crosslinked Polysiloxane" J. Polymer Sci., Edition de la Chimie des Polymères, vol. 16, pages 597-614 (Mars, 1978) décrivent, dans la partie relative à cette question, les mêmes matières que celles indiquées précédemment dans les articles de 1974 et 1975 par les mêmes auteurs. La seule matière ^{nouvelle} mentionnée apparaît page 598, ligne 8, à savoir les polyesters réticulés. Toutefois, ces polyesters réticulés ne s'appliquent pas à la présente invention. Katz et al indiquent dans cet article, dans la partie relative à cette question, la manière

de préparer certains monomères. Katz et al suggèrent simplement la même matière réticulée que celle suggérée dans les articles antérieurs de 1974 et 1975. Katz et al étudient ensuite les propriétés physiques et la microhétérogénéité de ces polymères réticulés. Ils étudient la différence dans la séparation des phases à l'échelle submicroscopique. En ce qui concerne les propriétés physiques mentionnées par Katz et al dans cet article, page 597, ils examinent les propriétés physiques des polysiloxanes en général. Katz et al étudient les propriétés spécifiques de leurs polymères page 609, où ils fournissent des valeurs module-température. Ils étudient ensuite l'efficacité de réticulation page 607. Ils mesurent les propriétés qui vont leur donner une idée de cette efficacité de réticulation. Ici encore, on peut indiquer que Katz et al, dans cet article de 1978, n'apportent rien de plus que ce qui était indiqué dans les articles précédents, sauf en ce qui concerne la description des polyesters réticulés page 598. Toutefois, ceci ne s'applique pas à la présente invention. Outre ce qui précède, il est important de noter que cet article de Katz ne fait aucune mention d'une utilisation ou application quelconque de cette matière, sauf comme agents d'étanchéité possibles.

W.A. Piccoli, G.G. Haberland et R.L. Merker, J. Am. Chem. Soc., "Highly Strained Cyclic Paraffin-Siloxanes", Vol. 82, pages 1883-1885 (20 avril 1960) décrivent, dans la partie relative à cette question, la préparation des monomères de paraffines-siloxanes cycliques pouvant être utilisés suivant l'invention pour la production des prépolymères de siloxanes préférés selon cette invention. Ces prépolymères de siloxanes préférés, c'est-à-dire des monomères linéaires, sont suivant l'invention copolymérisés et réticulés pour former les polymères préférés utilisés pour la fabrication de lentilles de contact. Il est indiqué, page 1884, colonne 2, lignes 15-27 de l'article précité que ces monomères de paraffines-siloxanes cycliques peuvent être polymérisés en utilisant des acides forts ou des bases fortes pour former des polymères linéaires. Les polymères linéaires de siloxanes préférés sont, comme indiqué, utilisés suivant

l'invention comme prépolymères préférés et sont copolymérisés et réticulés pour former des matières destinées à fabriquer des lentilles de contact.

5 En aucun endroit cet article ne décrit ou ne suggère les copolymères réticulés suivant l'invention. Cet article n'indique pas et ne suggère pas non plus que les polymères peuvent être utilisés pour fabriquer des lentilles de contact.

10 R.L. Merker et M. J. Scott, dans J. of Polymer Sci. "The Copolymerisation of Cyclic Siloxanes", Vol. 43, pages 297-310 (1960) décrivent, dans la partie relative à cette question, des études de copolymérisation en utilisant des alcoyl-siloxanes cycliques. Ces matières sont copolymérisées avec du siléthylène-siloxane, puis les vitesses de polymérisation sont déterminées. Le siléthylène-siloxane est utilisé étant donné qu'il ne provoque pas d'équilibre entre la forme cyclique et la forme linéaire. Une fois que le cycle est ouvert, il reste ouvert, c'est-à-dire que la réaction se poursuit dans une direction. Les polymères réticulés suivant l'invention ne sont pas suggérés ou décrits dans cet article et il en est de même pour l'utilisation des polymères comme lentilles de contact. Les brevets U.S. n° 3.041.362 et n° 3.041.363 décrivent, dans la partie relative à cette question, les mêmes matières que celles considérées dans les articles sus-visés ayant pour co-auteur Merker, dans le J. Am. Chem. Soc. et le J. of Polymer Sci.. Toutefois, ils indiquent en outre que certains siloxanes polyfonctionnels peuvent être utilisés avec certains monomères pour donner des polymères et des copolymères réticulés. Toutefois, les copolymères réticulés suivant l'invention ne sont ni décrits ni suggérés dans ces brevets antérieurs, et les polymères décrits dans ceux-ci ne présentent même pas de relation avec les polymères suivant l'invention. Par ailleurs, ces brevets antérieurs ne décrivent ni même ne suggèrent l'utilisation de ces polymères pour la production de lentilles de contact.

35 E.E. Bostick, dans Kinetics and Mechanisms of Polymerisation, Vol. 2 (1969), Frisch et Regan, ed. Chap. 8 "Cyclic Siloxanes and Silazanes", pages 343-457, décrit dans

la partie relative à cette question la polymérisation de siloxanes en utilisant des siloxanes cycliques. Cet article n'indique rien de plus que l'article précité du J. of Polymer Sci. par R. L. Merker et M. J. Scott..

5 E. E. Bostick, dans Chemical Reactions of Polymers, Série des Hauts Polymères, Vol. 19 (1964), E. M. Fettes, ed. Chap. 7 "Interchange Reactions", Section B "Silicones", page 525, indique dans la partie relative à cette question la copolymérisation de siloxanes en utilisant des siloxanes cy-
10 cliques. Il indique que ces réactions évoluent dans une direction. Cet article ne décrit rien de plus que l'article sus-visé du J. of Polymer Sci. par R. L. Merker et M. J. Scott.

15 Le brevet U.S. n°2.770.633 décrit le 1,3-bis (4-méthacryloxybutyl) tétraméthyl-disiloxane, qui est un des siloxanes monomères préférés utilisés suivant l'invention. Ceci apparaît colonne 1, ligne 63 de ce brevet, quand R est un vinyle. Toutefois, ce brevet ne décrit que le siloxane mono-
20 mère, tandis que l'invention concerne non seulement les monomères formés par des siloxanes, mais le copolymère résultant de la copolymérisation du monomère polysiloxane avec l'acide acrylique et un ester polycyclique de l'acide acrylique ou méthacrylique pour former une matière du type polysiloxane hydrophile absorbant l'eau, utilisable pour la pro-
25 duction de lentilles de contact souples ou molles. Ce brevet antérieure ne suggère pas la polymérisation du monomère qu'il décrit, étant donné qu'il ne serait pas utilisable pour l'application envisagée comme lubrifiant s'il était polymérisé.

30 Les brevets U.S. n°3.996.187, 3.996.189, 3.341.490 et 3.228.741 décrivent, dans leur partie relative à cette question, des lentilles de contact fabriquées à partir de poly (organosiloxanes) contenant des charges. La résistance au déchirement et la résistance à la traction des lentilles de
35 contact produites à partir du polymère suivant l'invention sont telles qu'aucune charge n'est nécessaire.

Les brevets U.S. n°3.996.187 et 3.996.189 décrivent comme indiqué précédemment, des lentilles de contact pro-

duites à partir de polysiloxanes renforcés. Les lentilles renferment divers polysiloxanes ayant un indice de réfraction analogue à la charge de silice, de sorte qu'un élastomère de silicones à charge de silice optiquement clair peut être formé à partir d'aryl- et d'alcoyl-siloxanes. La matière renferme de 5 à 20 % de silice. La silice est utilisée, comme indiqué, pour donner de la résistance. Suivant l'invention, aucune charge n'est utilisée pour la résistance, étant donné que la matière considérée a une résistance suffisante sans charge.

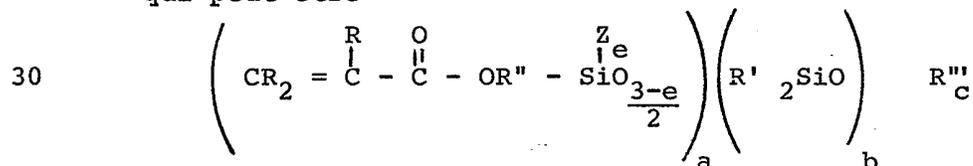
Le brevet U.S. n° 3.341.490 décrit des lentilles de contact produites à partir de mélanges de copolymères de siloxanes contenant des charges de silice de renforcement.

Comme indiqué précédemment, les lentilles de contact suivant l'invention ne renferment pas de charges.

Le brevet U.S. n°3.228741 décrit des lentilles de contact produites à partir de caoutchouc de silicones, en particulier de caoutchouc de polysiloxanes à substitution hydrocarbonée. Cette matière à base de silicones renferme des charges comme de la silice pure pour le contrôle de la flexibilité, de la souplesse et de l'élasticité des lentilles. Les polymères suivant l'invention n'exigent pas de charges.

Le brevet U.S. n°3.518.324 décrit la vulcanisation permettant la production de caoutchouc de silicones, tandis que l'invention concerne des lentilles de contact produites par polymérisation de monomères spécifiques.

Le brevet U.S. n°3.878.263 décrit une configuration qui peut être



dans laquelle

R peut être des hydrocarbures monovalents,

R' peut être un hydrocarbure monovalent,

c peut être égal à zéro, mais quand c est égal à zéro, Z doit OR''' ,

Z est un constituant important étant donné qu'il est utilisé

pour réticuler des chaînes. Par suite, les monomères suivant l'invention ne sont pas décrits dans ce brevet antérieur.

Le brevet U.S. n°2.906.735 décrit une réaction entre un alcoyl-siloxane et un acide acrylique ou méthacrylique, ce qui donne un disiloxane terminé par des groupes acrylate.

ce brevet ne décrit pas les copolymères suivant l'invention. Le brevet U.S. n°2.922.807 décrit des disiloxanes comportant des groupes acryloxy ou méthacryloxy fixés sur le silicone par un radical alcoylène bivalent ayant de 2 à 4 atomes de carbone.

Le brevet U.S. n°3.763.081 décrit la polymérisation d'un siloxane insaturé qui est quelque peu difficile à polymériser étant donné qu'une double liaison dans ce type de monomère n'est généralement pas très active. On doit utiliser à la fois des températures élevées et un catalyseur du type peroxyde ou un catalyseur au platine afin de compléter ce type de réaction. On se référera par exemple à la colonne 4, lignes 35-46 de ce brevet antérieur. Dans le cas de la réaction préférée suivant l'invention, les matières monomères sont indiquées de façon spécifique comme comportant des groupes insaturés activés liés par un groupe hydrocarboné bivalent au siloxane, tandis que dans le brevet antérieur considéré, aucun groupe insaturé activé n'est lié au siloxane.

Le brevet U.S. n°2.865.885, dans sa partie relative à cette question, décrit un groupe vinyle qui n'est pas activé, comme indiqué colonne 1, lignes 25-30. La raison pour laquelle la double liaison figurant dans ce brevet antérieur n'est pas "active" dans le sens considéré suivant l'invention est le fait que la double liaison est liée à du soufre ou à de l'oxygène. Suivant l'invention, cette même position comporterait un groupe carbonyle ($-\overset{\text{O}}{\text{C}}-$). Ceci rendrait la double liaison active suivant la présente invention. Par suite, dans le brevet antérieur visé, étant donné que les taux de réactivité sont si différents, c'est-à-dire que la double liaison n'est pas active dans ce brevet antérieur comme cela est défini suivant l'invention, il serait beaucoup plus difficile d'obtenir une réaction de copolymérisation

acceptable en utilisant la formule de ce brevet antérieur par rapport à la double liaison active dans le cas des monomères siloxanes suivant l'invention, qui sont facilement copolymérisés. Suivant l'invention, les groupes vinyle sont "activés" pour faciliter la polymérisation par un radical libre. La formule donnée colonne 1, lignes 25-30 de ce brevet antérieur ne se prête pas à une polymérisation par un radical libre à cause du manque de résonance, mais elle se prête au contraire à une polymérisation ionique par suite de la nature polaire des substituants. En conséquence, il serait extrêmement difficile, sinon impossible, selon ce brevet antérieur, de former les composés suivant l'invention. En outre, les composés formés dans ce brevet antérieur ne sont pas stables à l'hydrolyse du fait de la présence de la liaison silicone-azote dans la formule. La présente invention ne peut pas utiliser un composé instable à l'hydrolyse. En outre, les produits de cette hydrolyse dans le brevet antérieur considérés pourraient être nocifs pour l'oeil humain, en particulier les amines. Egalement, dans la colonne 3 de ce brevet antérieur, la liaison est une liaison amine avec la double liaison, et dans le cas de l'invention cette liaison est toujours un alcoyle. Par suite, ce brevet antérieur ne décrit pas les monomères siloxanes suivant l'invention et encore moins les copolymères absorbant l'eau de cette invention.

Le brevet U.S. n°2.793.223 indique, dans la partie relative à cette question, exemple 5, colonne 3, lignes 30-41 qu'un groupe phényle est fixé sur le siloxane. Par suite, cette matière serait très dure et opaque. Elle ne conviendrait pas comme lentille de contact, qui doit être transparente. En outre, des lentilles de contact produites à l'aide des polymères préparés à partir des monomères décrits dans ce brevet antérieur, du fait de la présence du groupe phényle sur le siloxane comme indiqué dans l'exemple 5 de ce brevet antérieur, n'assureraient pas de transfert d'oxygène à un degré suffisant, tandis que des lentilles de contact produites à partir des polymères suivant l'invention vont assurer un transfert d'oxygène à un degré suffisant

pour satisfaire aux besoins de la cornée humaine.

La présente invention concerne des matières pouvant être utilisées pour fabriquer des dispositifs bio-médicaux tels que des lentilles de contact, des valvules cardiaques et des lentilles intra-oculaires.

L'invention concerne une lentille de contact absorbant l'eau, molle ou souple, hydrophile, flexible, sans charge, stable à l'hydrolyse, biologiquement inerte et transparente, capable d'assurer un transfert d'oxygène suffisant pour satisfaire aux besoins de la cornée humaine. La lentille de contact suivant l'invention peut être transparente selon un mode de mise en oeuvre préféré. Les lentilles de contact suivant l'invention sont préparées à partir d'une matière comportant un monomère formé par un polysiloxane lié par des terminaisons α, ω , par l'intermédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des groupes insaturés polymérisés, activés en vue d'une polymérisation par un radical libre, copolymérisé avec de l'acide acrylique et un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, en formant un polymère selon un réseau réticulé capable, lors d'une saturation par l'eau, d'absorber de 1 à 99% en poids environ d'eau sur la base du poids total du polymère.

Il existe dans le commerce des lentilles de contact hydrophobes et hydrophiles. Les lentilles de contact hydrophobes disponibles sont principalement des lentilles de contact dures ou rigides, fabriquées à partir d'une matière telle que le poly(méthacrylate) de méthyle (PMMA). Toutefois, il existe des lentilles de contact molles ou souples, qui sont hydrophiles. En outre, ces lentilles sont habituellement des lentilles absorbant l'eau et elles sont fabriquées à partir de polymères et de copolymères à base de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA). Toutefois, ni les matières produites à partir de PMMA ni celles produites à partir de PHEMA ne sont suffisamment perméables à l'oxygène pour satisfaire aux besoins en oxygène de la cornée humaine. En conséquence, il était nécessaire de trouver une matière qui soit molle ou souple pour le confort et également perméable à l'oxygène à un degré tel que, lorsque cette matière est

transformée en une lentille de contact, une quantité suffisante d'oxygène traverse ladite matière pour satisfaire aux besoins en oxygène de la cornée humaine. On a constaté que les matières à base de polysiloxane sont perméables à l'oxygène à un degré tel que l'oxygène traverse ces matières, lorsqu'elles sont transformées en une lentille de contact, à un degré suffisant pour satisfaire aux besoins de la cornée humaine quand lesdites matières sont utilisées comme lentilles de contact. Par ailleurs, des lentilles de contact fabriquées à partir de polysiloxanes sont souples, ce qui a pour conséquence plus de confort pour la personne qui les porte. En conséquence, on a constaté que les matières formées par des polysiloxanes constitueraient des "candidats" satisfaisants pour la fabrication de lentilles de contact molles ou souples. Toutefois, on a constaté que lorsque des lentilles de contact souples sont fabriquées à partir des matières à base de polysiloxanes connues ces lentilles ne "flottent" pas sur la cornée de l'oeil sur une couche de pleurs, mais se fixent au contraire à la cornée d'une manière qui altère l'écoulement métabolique du fluide à partir de l'oeil, vers l'extérieur et vers l'intérieur. On sait qu'une absence de mouvement ou sensiblement une absence de mouvement des lentilles de contact souples sur l'oeil peut avoir pour conséquence un endommagement physique de la cornée. Comme indiqué, on a constaté que lorsqu'une lentille de contact souple se déplace sur l'oeil, il se produit également un échange de fluide lacrymal sous la lentille, ce qui a pour effet un échange de produits métaboliques alimentant la cornée et de sous-produits métaboliques qui sont ainsi éliminés de la cornée. Ce mouvement du fluide lacrymal a pour effet de maintenir ou d'entretenir pour la cornée un environnement sain. Ceci a été mentionné d'une façon générale par Roth, H.W. et Iwasaki W., "Complications Caused by Silicon Elastomer Lenses in West Germany and Japan", article présenté à la seconde conférence sur les lentilles de contact le 18 février 1979 à Tokyo, JAPON (Prof. Motoichi Itoi, M.D., Kyoto Prefectural University of Medicine, Hirokohji, Kawara Machi-Dohri, Kamikyo-Ku, Kyoto 602) ; Kreiner,

Christine F., Neues Optikerjournal, N°2 (21) 10 février, 89 (1979) ; Von Arens Franz D., Neues Optikerjournal N°3, (21) 10 mars, 93 (1979) ; et Von Zimmermann E., Neues Optikerjournal, N°4 (21) 10 avril (1979).

5 On a constaté que lorsqu'une lentille de contact molle ou souple absorbe l'eau et est hydrophile, cette lentille va se déplacer sur l'oeil à un degré suffisant, de sorte qu'aucun dommage physique ne va se produire pour la cornée et qu'un échange lacrymal suffisant va avoir lieu, le métabolisme cornéen évolue alors normalement. Ceci a été exact
10 quand on a observé la lentille en PHEMA. Il semble que le mouvement des lentilles en silicones pourrait être facilité si les lentilles absorbaient l'eau. Toutefois, avant la présente invention, sauf dans la description du brevet U.S.
15 N°4.136.250 qui a été examiné précédemment, aucune publication n'a indiqué qu'une lentille en polysiloxane pouvait être hydrophile et pouvait absorber l'eau. En conséquence, les recherches qui ont abouti à l'invention ont montré que
20 toutes les lentilles de contact molles ou souples en polysiloxanes connues que la Société Demanderesse a testées ont eu pour conséquence un certain type d'adhérence sur l'oeil. Ce problème a été un obstacle majeur s'opposant à l'emploi des polysiloxanes comme matière pour la fabrication de lentilles de contact molles ou souples. Cet obstacle majeur
25 a maintenant été surmonté grâce à l'invention. En conséquence, d'une façon extrêmement imprévisible, les copolymères de polysiloxanes suivant l'invention sont non seulement hydrophiles, mais encore ils absorbent l'eau. Par suite, ces copolymères constituent une matière excellente pour la fabrication de lentilles de contact qui non seulement ne colent pas à l'oeil, mais qui se déplacent suffisamment pendant une utilisation normale, de sorte que le métabolisme
30 cornéen va évoluer normalement.

 Les polymères suivant l'invention sont beaucoup plus
35 résistants que les copolymères produits simplement à partir d'acide acrylique et que les monomères polysiloxanes utilisés suivant l'invention. La résistance à la traction a été augmentée de 10 fois par rapport à ces copolymères. La ré-

sistance au déchirement est également fortement augmentée.

Quand le terme "compatibilité" est utilisé ici, cela signifie que lorsque les matières sont compatibles, ces matières sont optiquement claires, c'est-à-dire transparentes et incolores. Par suite, l'utilisation d'esters polycycliques d'acide acrylique pour former l'un des monomères dans le polymère suivant l'invention conserve la clarté optique du polymère dans une large gamme de concentrations. De nombreux autres monomères font que le polymère perd de sa clarté optique.

Quand les monomères polysiloxanes suivant l'invention sont copolymérisés avec de 1% environ à 30,0% environ en poids, sur la base du poids total du polymère, d'acide acrylique et de 5,0% environ à 50,0% environ en poids, sur la base du poids total du polymère, d'ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, il se forme un polymère ayant une résistance à la traction et une résistance au déchirement de valeur élevée imprévisible, qui est hydrophile et absorbe l'eau. Quand ce copolymère est transformé en lentilles de contact, les lentilles, lorsqu'elles sont saturées par l'eau, absorbent de façon inattendue de 1% environ à 99% environ d'eau en poids sur la base du poids total du copolymère sec. Comme indiqué, ceci est totalement imprévisible, étant donné que de façon connue les polysiloxanes sont hydrophobes, un petit nombre est hydrophile, mais aucun n'est connu qui absorbe l'eau sauf la matière indiquée dans le brevet U.S. N°4.136.250. Cette invention représente un progrès important dans la technique des lentilles de contact en polysiloxanes.

D'une façon plus précise, l'invention concerne une lentille de contact molle ou souple, hydrophile, absorbant l'eau, flexible, sans charge, stable à l'hydrolyse, biologiquement inerte et transparente, capable d'assurer un transfert d'oxygène à un degré suffisant pour satisfaire aux besoins de la cornée humaine. La lentille de contact suivant l'invention est fabriquée à partir d'un monomère polysiloxane lié par des terminaisons en α, ω , par l'intermédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des groupes insaturés

polymérisés, activés en vue d'une polymérisation par un radical libre, copolymérisé avec de l'acide acrylique et un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, en formant un polymère en réseau réticulé capable, lors d'une saturation par l'eau, d'absorber de 1 à 99% environ en poids d'eau sur la base du poids total du polymère.

Les copolymères à réseau tridimensionnel suivant l'invention, sont préparés aisément par des techniques de polymérisation à radical libre classiques. Les monomères ainsi qu'environ 0,05 à environ 4,0% et de préférence de 0,05 à 2,0% en poids d'un amorceur à radical libre approprié peuvent être chauffés à une température allant d'environ 30° à environ 100°C, pour déclencher et compléter la polymérisation. Les monomères polymérisables peuvent être soumis de préférence à la température ambiante à un rayonnement ultraviolet en présence d'activateurs convenables tels que la benzoïne, l'acétophénone, la benzophénone et des composés analogues, pendant un laps de temps suffisant pour former un polymère stabilisé.

La polymérisation peut être effectuée directement dans des moules pour lentilles de contact, ou bien elle peut être réalisée en disques, tiges ou feuilles qui peuvent ensuite être amenés à la forme désirée. De préférence, la polymérisation est effectuée alors que la matière est soumise à un moulage par centrifugation de la manière indiquée dans le brevet U.S. n°3.408.429.

En outre, lorsqu'on utilise dans la présente description l'expression "lentille de contact molle ou souple mobile", cela signifie que la lentille se déplace suffisamment sur l'oeil pour que (1) aucun endommagement physique ne se produise sur la cornée et (2) il s'établisse un échange de fluide lacrymal suffisant sous la lentille, de telle sorte que l'activité métabolique de la cornée soit maintenue à un degré suffisant, avec en conséquence un milieu sain pour la cornée.

Quand l'expression "lentille de contact molle ou souple mobile" est utilisée ici, ceci indique que, lorsque la lentille est placée sur l'oeil et pendant le port normal, cette lentille va se déplacer d'au moins 0,5 mm à chaque cligne-

ment des paupières. De préférence, la lentille doit se déplacer d'environ 0,5 mm à environ 1,0 mm à chaque clignement des paupières.

5 Quand l'expression "lentille de contact molle ou souple non mobile" est utilisée dans la présente description, cela signifie que la lentille va se déplacer d'une distance inférieure à environ 0,5 mm et jusqu'à 0 mm à chaque clignement des paupières.

10 Quand l'expression "lentille de contact molle ou souple hydrophile" est utilisée dans la présente description, cela signifie que la surface de la lentille de contact molle ou souple ne va pas repousser l'eau, par opposition à un caractère "hydrophobe" selon lequel la surface de la lentille va avoir tendance à repousser l'eau.

15 Enfin, quand l'expression "lentille de contact molle ou souple absorbant l'eau" est utilisée dans la présente description, cela signifie que la lentille va absorber d'environ 1% à environ 99% en poids d'eau sur la base du poids total du polymère sec.

20 On décrira maintenant des modes de mise en oeuvre préférés de l'invention.

 Suivant ces modes de mise en oeuvre préférés de l'invention, on fabrique des objets ou articles en forme destinés à des applications biomédicales, y compris les lentilles de contact, à partir de copolymères à réseau tridimensionnel constitués par un monomère polysiloxane lié par ses terminaisons en α, ω , par l'intermédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des groupes insaturés polymérisés, activés en vue d'une polymérisation par un radical libre, polymérisé avec de 1,0% en poids environ à 30,0% en poids environ, sur la base du poids total du polymère, d'acide acrylique, et avec de 5,0% environ en poids à 50,0% environ en poids sur la base du poids total du polymère, d'un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, en formant un polymère selon un réseau réticulé capable d'absorber d'environ 1% à environ 99% en poids d'eau sur la base du poids total du polymère.

 La quantité d'eau préférée absorbée est comprise entre

5,0% environ et 99% environ en poids d'eau sur la base du poids total du polymère sec.

La quantité préférée d'acide acrylique est comprise entre environ 5,0% et 15,0% en poids sur la base du poids total du polymère.

La quantité préférée d'ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique est comprise entre environ 10,0% et environ 40,0% sur la base du poids total du polymère.

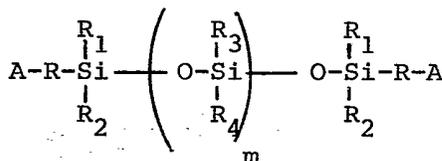
L'expression "ester polycyclique d'acide acrylique" couvre, sans y être limité, l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate d'adamantanyle, l'acrylate de dicyclopentadiényle et l'acrylate d'isopinocampyle.

L'expression "ester polycyclique d'acide méthacrylique" couvre, sans y être limité, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate d'adamantanyle, le méthacrylate de dicyclopentadiényle et le méthacrylate d'isopinocampyle.

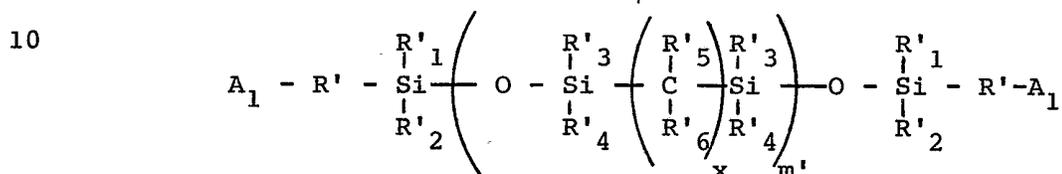
Quand les termes "activés" ou "activés en vue d'une polymérisation par un radical libre" sont utilisés avec le terme "groupes insaturés" dans la présente description, cela signifie qu'un groupe insaturé qui est activé est un groupe comportant un substituant facilitant une polymérisation par un radical libre. Ces groupes insaturés activés sont polymérisés pour former les polymères suivant l'invention. De préférence, les groupes d'activation utilisés ici se prêtent eux-mêmes à une polymérisation par un radical libre dans des conditions douces, par exemple à la température ambiante.

Quand le terme polymère est utilisé ici, il signifie un polymère comprenant au moins deux monomères différents incorporés au polymère.

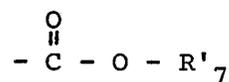
Les polysiloxanes monomères préférés sont choisis dans le groupe comprenant un poly(organosiloxane) monomère de formule



dans laquelle A est un groupe insaturé activé, R est un radical hydrocarboné bivalent ayant de 1 à 22 atomes de carbone environ, R_1 , R_2 , R_3 et R_4 peuvent être identiques ou différents et chacun désigne un radical hydrocarboné monovalent ou un radical hydrocarboné monovalent substitué par un halogène, ayant chacun de 1 à environ 12 atomes de carbone, et m est égal à 0 ou à un nombre supérieur, et un polyparaffinesiloxane monomère de formule



dans laquelle A_1 est un groupe insaturé activé, R' est un radical hydrocarboné bivalent ayant de 1 à environ 22 atomes de carbone, R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à environ 12 atomes de carbone et un radical hydrocarboné monovalent substitué par un halogène ayant de 1 à environ 12 atomes de carbone, R'_5 et R'_6 peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène, un radical hydrocarboné contenant de 1 à environ 12 atomes de carbone, un groupe acide carboxylique, un groupe ester d'acide carboxylique représenté par la formule



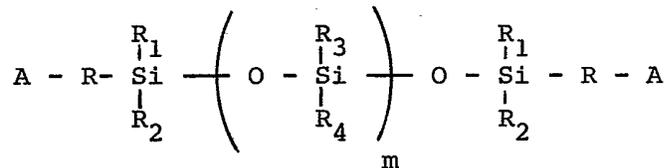
dans laquelle R'_7 est choisi dans le groupe comprenant un groupe hydrocarboné contenant de 1 à environ 12 atomes de carbone et un amide d'acide carboxylique représenté par la formule



dans laquelle R'_8 et R'_9 peuvent être identiques ou différents et chacun est choisi dans le groupe comprenant l'hy-

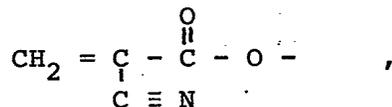
drogène et un groupe hydrocarboné contenant de 1 à environ 12 atomes de carbone, x est égal à 2 ou à un nombre plus élevé, et m' est égal à 1 ou à un nombre plus élevé.

Le polysiloxane monomère qui est préféré principalement est un poly(organosiloxane) monomère de formule

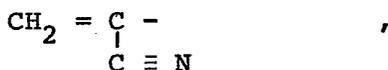


dans laquelle m est de préférence égal à 50-800 et le plus judicieusement à 50-200, et où A désigne l'un des groupes ci-après

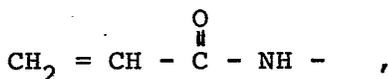
2 - cyanoacryloxy



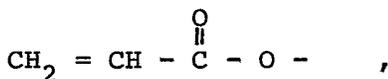
acrylonitrile



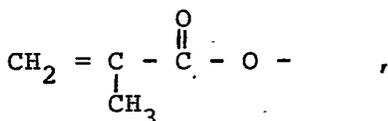
acrylamido



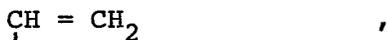
acryloxy



méthacryloxy



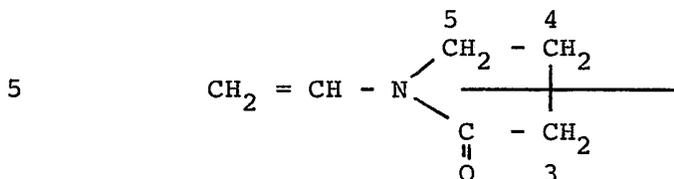
styryle



25

N - vinyl - 2 - pyrrolidinone - x - yle

où x peut être 3, 4 ou 5



De façon préférentielle, A est un groupe acryloxy ou méthacryloxy. Toutefois, d'autres groupes contenant une in-

10 saturation activée peuvent être facilement utilisés, ces groupes étant bien connus des techniciens spécialisés dans ce domaine. De la façon nettement préférable, A est un groupe méthacryloxy ou acrylamido.

R Peut être de préférence un radical alcoylène. Par

15 suite, R est de préférence un groupe méthylène, propylène, butylène, pentaméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, dodécylméthylène, hexadécylméthylène ou octadécylméthylène ; un radical arylène tel que phénylène, biphénylène et les radicaux alcoylènes et arylènes correspondants. De façon

20 préférentielle, R est un radical alcoylène ayant environ 1, 3 ou 4 atomes de carbone. De façon mieux préférée encore, R est un radical alcoylène ayant de 3 à 4 atomes de carbone environ, par exemple butylène.

De préférence, R₁, R₂, R₃ et R₄ sont des radicaux alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple méthyle,

25 éthyle, propyle, butyle, octyle, dodécyle et analogues ; des radicaux cycloalcoyle par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et analogues ; des radicaux aryle mononucléaires et binucléaires, par exemple phényle, naphtyle et analogues ;

30 des radicaux aralcoyle, par exemple benzyle, phényléthyle, phénylpropyle, phénylbutyle et analogues ; des radicaux alcoylaryle, par exemple tolyle, xyle, éthylphényle et analogues ; des radicaux halogénoaryle, tels que chlorophényle, tétrachlorophényle, difluorophényle et analogues ; des radicaux alcoyle inférieurs substitués par un halogène, ayant

35 jusqu'à 4 atomes de carbone environ dans l'alcoyle, tels que fluorométhyle et fluoropropyle. De façon préférentielle, R₁, R₂, R₃ et R₄ sont des radicaux méthyle et des radicaux phényles. De façon encore mieux préférée, R₁, R₂, R₃ et R₄

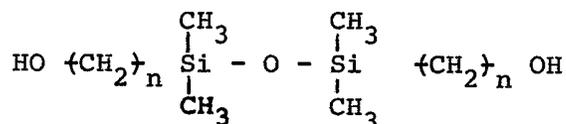
sont des radicaux méthyle.

Les monomères préférés, à savoir les monomères formés par des poly(organosiloxanes) coiffés sur les terminaisons par un groupe insaturé activé utilisés suivant l'invention, peuvent être préparés en équilibrant le disiloxane substitué de façon appropriée, par exemple le 1,3-bis(4-méthacryloxybutyl) tétraméthyl-disiloxane avec une quantité convenable d'un diorganosiloxane cyclique, par exemple d'héxaméthylcyclotrisiloxane, d'octaphényl-cyclotétrasiloxane, d'hexaphénylcyclotrisiloxane, de 1,2,3-triméthyl-1,2,3-triphénylcyclotrisiloxane, de 1,2,3,4-tétraméthyl-1,2,3,4-tétraphénylcyclotétrasiloxane et analogues, en présence d'un catalyseur formé par un acide ou une base. Le degré de dureté, les propriétés physiques comme la résistance à la traction, le module et l'allongement en pourcentage désirés vont déterminer la quantité de diorganosiloxane cyclique équilibré avec le disiloxane. En augmentant la quantité de siloxane cyclique, on augmente également m.

La réaction entre un diorganosiloxane cyclique et des disiloxanes, bien qu'elle ne soit pas spécifiquement décrite pour les disiloxanes utilisés suivant l'invention en vue de fournir les groupes insaturés activés comme terminaisons pour le polysiloxane, est une réaction classique et est décrite par exemple par Kojima et al., Preparation of Polysiloxanes Having Terminal Carboxyl or Hydroxyl Groups, J. POLY. Sci., Partie A-1, Vol. 4, pages 2325-27 (1966) ou dans le brevet U.S. n°3.878.263, auquel on peut se référer.

Les réactions ci-dessous représentent les matières monomères formées par des poly(organosiloxanes) préférées suivant l'invention. On prépare des diméthacrylates de 1,3-bis (hydroxyalcoy)-tétraméthyl-disiloxane par les réactions suivantes : (1) estérification avec du chlorure ou de l'anhydride d'acryloyle ou de méthacryloyle. Par exemple, la réaction ci-dessous est effectuée avec du chlorure de méthacryloyle.

27

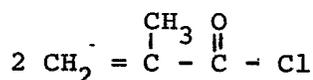


+

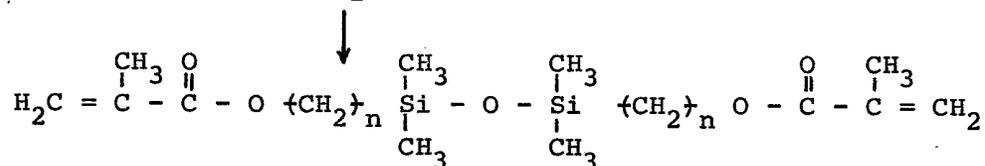
5

n de préférence = 1,3 ou 4

n de façon préférentielle = 3 ou 4



10



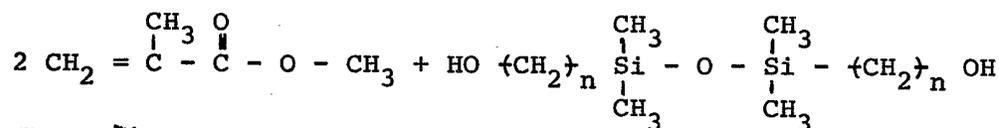
15

n de préférence = 1,3 ou 4

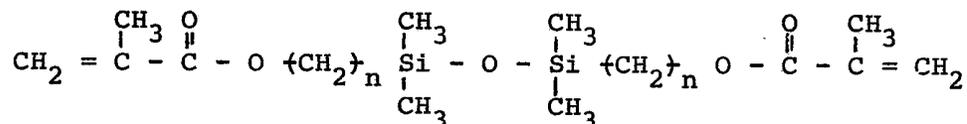
n de façon préférentielle = 3 ou 4

(2) Une autre méthode préférée de préparation de diméthacrylates de 1,3-bis (hydroxyalcoyl) tétraméthyl-disiloxane consiste à effectuer une transestérification avec du méthacrylate de méthyle

20



25



30

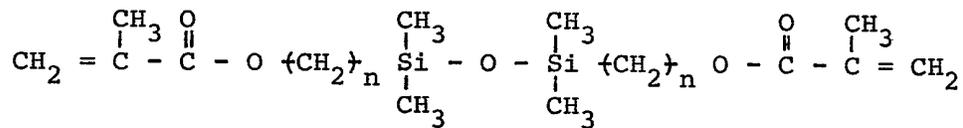
n de préférence = 1,3 ou 4

n de façon préférentielle = 3 ou 4

35

Ensuite, le nombre des groupes siloxanes entre les deux terminaisons méthacrylates peut être augmenté de 2 à 2+4X par une réaction d'insertion avec ouverture du cycle à l'aide de X moles d'octaméthyl-cyclotétrasiloxane ou de 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disila-2-oxacyclopentane ou de mélange de ceux-ci comme suit :

28



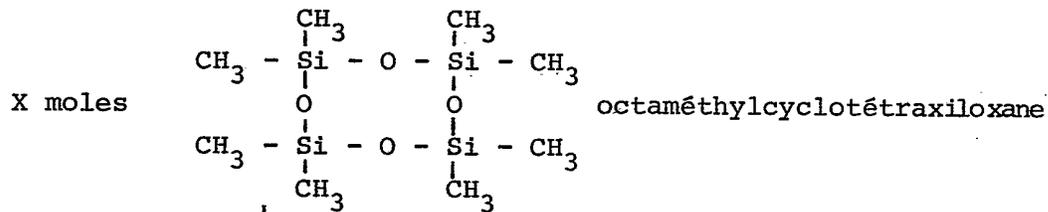
5

n de préférence = 1,3 ou 4

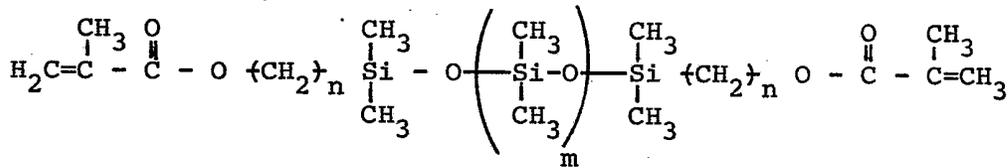
n de façon préférentielle = 3 ou 4

+

10



15



20

n de préférence = 1,3 ou 4

m de préférence = 50 à 800

n de façon préférentielle = 3 ou 4

m de façon préférentielle = 50 à 200

25

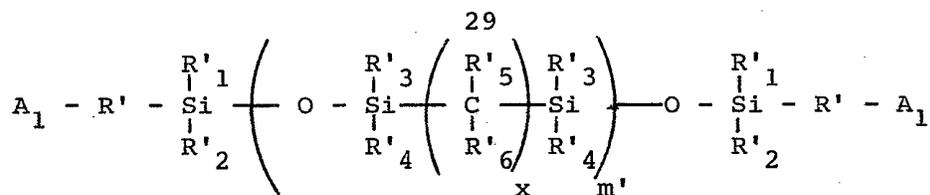
La structure ci-dessus, c'est-à-dire le poly(organo-siloxane) monomère représente le polysiloxane monomère le plus préféré suivant l'invention. De préférence, m est compris entre 50 et 800 environ et de préférence encore m est compris entre 50 et 200 environ.

30

Quand le terme "mou ou souple" est utilisé ici pour décrire les lentilles de contact suivant l'invention, cela signifie que m dans la formule ci-dessus a, après polymérisation, une valeur supérieure à 25 et comprise de préférence entre 50 et 800 environ.

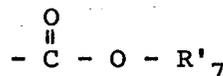
35

Par ailleurs, les polysiloxanes monomères préférés suivant l'invention peuvent comporter un polyparaffinesiloxane monomère répondant à la formule



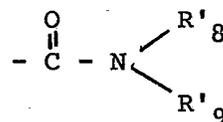
5

dans laquelle A_1 est un groupe insaturé activé, R' est un radical hydrocarboné bivalent ayant de 1 à 22 atomes de carbone environ, R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone environ et un radical hydrocarboné monovalent substitué par un halogène ayant de 1 à 12 atomes de carbone, R'_5 et R'_6 peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène, un radical hydrocarboné contenant de 1 à 12 atomes de carbone environ, un groupe acide carboxylique, un groupe ester d'acide carboxylique représenté par la formule



20

dans laquelle R'_7 est choisi dans le groupe comprenant un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 12 atomes de carbone environ et un amide d'acide carboxylique représenté par la formule



25

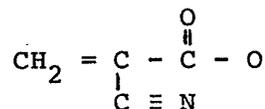
dans laquelle R'_8 et R'_9 peuvent être identiques ou différents, chacun étant choisi dans le groupe comprenant l'hydrogène et un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 12 atomes de carbone environ, x est égal ou supérieur à 2 et m' est égal ou supérieur à 1. De préférence, m' est compris entre 1 et 800 et le plus judicieusement entre 25 et 500.

30

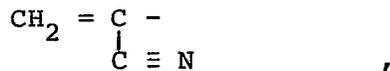
De préférence A' peut être

2 - cyanoacryloxy

35

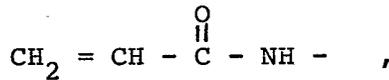


acrylonitrile



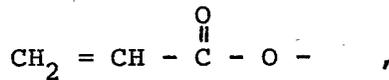
5

acrylamido



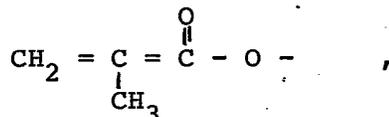
acryloxy

10



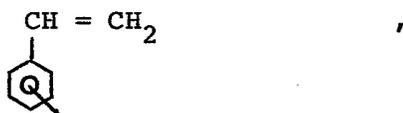
méthacryloxy

15



styryle

20

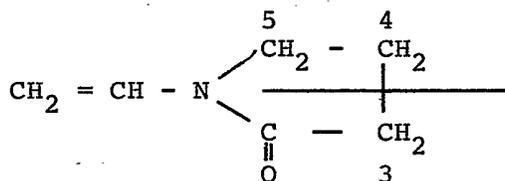


et

N - vinyl - 2 - pyrrolidinone - x - yle

25

où x peut être 3, 4 ou 5



30

De façon préférentielle, A' est un groupe acryloxy ou méthacryloxy. Toutefois, d'autres groupes contenant une insaturation activée peuvent être facilement utilisés, ces groupes étant bien connus des techniciens spécialisés dans ce domaine. De la façon nettement préférable, A' est un groupe méthacryloxy ou acrylamido.

35

R' peut être de préférence un radical alcoylène. Par suite, R' est de préférence un groupe méthylène, propylène,

butylène, pentaméthylène, hexaméthylène, octaméthylène, dodécylméthylène, hexadécylméthylène ou octadécylméthylène ; un radical arylène tel que phénylène, biphénylène et les radicaux alcoylènes et arylènes correspondants. De façon
5 préférentielle, R' est un radical alcoylène ayant environ 1, 3 ou 4 atomes de carbone. De façon mieux préférée encore, R' est un radical alcoylène ayant de 3 à 4 atomes de carbone environ, par exemple butylène.

De préférence, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ sont des radicaux
10 alcoyle ayant de 1 à 12 atomes de carbone, par exemple méthyle, éthyle, propyle, butyle, octyle, dodécyle et analogues ; des radicaux cycloalcoyle par exemple cyclopentyle, cyclohexyle, cycloheptyle et analogues ; des radicaux aryle mononucléaires et binucléaires, par exemple phényle, naphty-
15 le et analogues ; des radicaux aralcoyle, par exemple benzyle, phényléthyle, phénylpropyle, phénylbutyle et analogues ; des radicaux alcoylaryle, par exemple tolyle, xylyle, éthylphényle et analogues ; des radicaux halogénoaryle, tels que chlorophényle, tétrachlorophényle, difluorophényle et ana-
20 logues ; des radicaux alcoyle inférieur substitué par un halogène, ayant jusqu'à 4 atomes de carbone environ dans l'alcoyle, tels que fluorométhyle et fluoropropyle. De façon préférentielle R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ sont des radicaux méthyle et des radicaux phényle. De façon encore mieux préférée, R₁,
25 R₂, R₃ et R₄ sont des radicaux méthyle.

De préférence R'₅ et R'₆ sont choisis dans le groupe
comprenant l'hydrogène, un hydrocarbure contenant de 1 à 6 atomes de carbone environ et un groupe acide carboxylique. De la façon la plus judicieuse, R'₅ et R'₆ sont choisis dans
30 le groupe comprenant l'hydrogène et un méthyle.

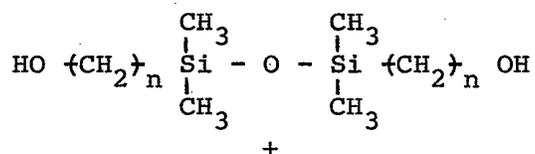
De préférence, R'₇ est un groupe hydrocarboné conte-
nant de 1 à 6 atomes de carbone environ. Le plus judicieusement, R'₇ est un groupe méthyle.

De préférence R'₈ et R'₉ sont choisis dans le groupe
35 comprenant l'hydrogène et un groupe hydrocarboné contenant de 1 à 4 atomes de carbone environ. Le plus judicieusement R'₈ et R'₉ sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène et un groupe méthyle. Les polyparaffine-siloxanes mono-

mères utilisés suivant l'invention peuvent être préparés en équilibrant le disiloxane substitué de façon appropriée, par exemple le 1,3-bis(4-méthacryloxybutyl) tétraméthyl-disiloxane avec une quantité convenable de paraffinesiloxanes cycliques, comme décrit par Piccoli et al, J. Am. Chem. Soc., "Highly Strained Cyclic Paraffin-Siloxanes" Vol. 82, pages 1883-1885 (20 avril 1960). Le degré de dureté, les propriétés physiques comme la résistance à la traction, le module et l'allongement en pourcentage désirés vont déterminer la quantité d'organoparaffinesiloxane cyclique équilibrée avec le disiloxane. En augmentant la quantité de paraffinesiloxane cyclique, on augmente également la valeur de m.

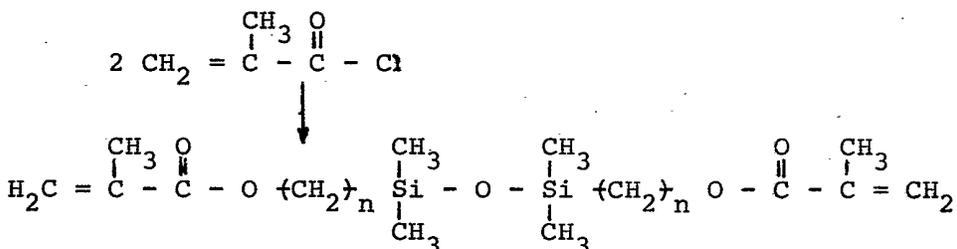
La réaction entre un paraffine-siloxane cyclique et des disiloxanes, bien qu'elle ne soit pas spécifiquement décrite pour les disiloxanes utilisés suivant l'invention, est une réaction classique et est décrite par exemple dans le brevet U.S. n°3.041.362.

Les réactions ci-après représentent les matières préférées suivant l'invention. Les diméthacrylates de 1,3-bis(hydroxyalcoyl) tétraméthyl-disiloxane sont préparés par les réactions suivantes : (1) Estérification avec un chlorure ou un anhydride d'acryloyle ou de méthacryloyle. Par exemple, la réaction suivante est effectuée avec le chlorure de méthacryloyle :



n de préférence = 1,3 et 4

n de façon préférentielle = 3 ou 4

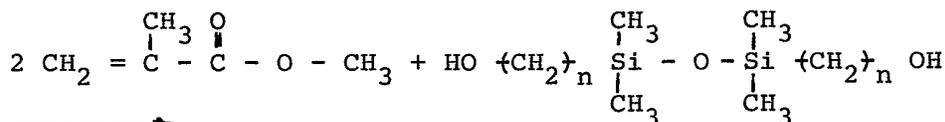


n de préférence = 1,3 ou 4

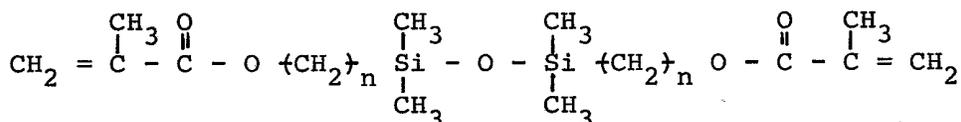
n de façon préférentielle = 3 ou 4

(2) Une autre méthode préférée de préparation des diméthacrylates de 1,3-bis(hydroxyalcoyl) tétraméthyl-disiloxane consiste à effectuer une transestérification avec du méthacrylate de méthyle selon les équations

5



10



n de préférence = 1,3 ou 4

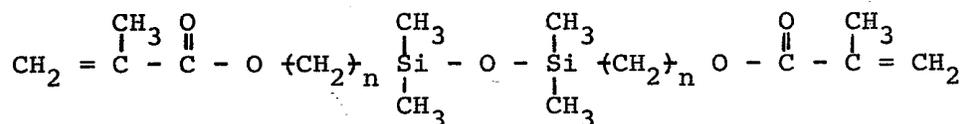
15

n de façon préférentielle = 3 ou 4

Ensuite, les groupes paraffine-siloxanes peuvent être introduits entre les deux chapeaux ou terminaisons méthacrylates par une réaction d'insertion avec ouverture du cycle, avec du 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disila-2-oxacyclopentane et (ou) de l'octaméthyl-cyclotétrasiloxane ou des mélanges de ces composés comme suit :

20

25

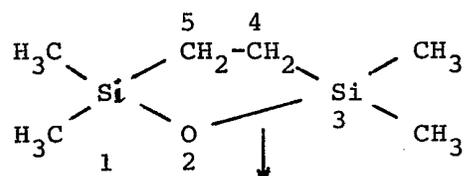


n de préférence = 1,3 ou 4

+

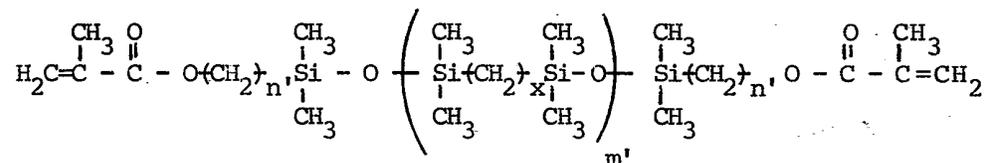
n de façon préférentielle = 3 ou 4

30



1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-tétraméthyl-1,3-disila-2-oxacyclopentane

35



	n'- de préférence = 1,3 ou 4	m' de préférence = 1 à 800 environ
	n'- de façon préférentielle = 3 ou 4	m' de façon préférentielle
		= 20 à 500 environ
		m' de façon préférentielle
5		= 20 à 200
		x de façon préférentielle
		= 2 ou 3

La formule développée ci-dessus représente le monomère formé par un paraffinesiloxane préféré suivant l'invention.

Ces monomères polyparaffinesiloxanes, lorsqu'ils sont polymérisés avec de l'acide acrylique et un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique, peuvent être stabilisés aisément pour donner des pièces de forme obtenues par moulage par des méthodes classiques, par exemple par polymérisation par les ultra-violets ou par l'utilisation d'amorceurs à radical libre et de chaleur. A titre d'exemples d'amorceurs à radical libre pouvant être utilisés, on peut citer le peroxydicarbonate de bis(isopropyle), l'azobisisobutyronitrile, le peroxyde d'acétyle, le peroxyde de lauroyle, le peroxyde de décanoyle, le peroxyde de benzoyle, le peroxyvalate de butyle tertiaire, etc.

Afin de contrôler encore les propriétés des copolymères suivant l'invention, on peut polymériser un mélange de monomères formés par des polyparaffinesiloxanes renfermant des monomères polyparaffinesiloxanes ayant une faible valeur de m et des monomères polyparaffinesiloxanes ayant une valeur élevée de m avec de l'acide acrylique et un ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique. Quand m, dans les monomères formés par des polyparaffinesiloxanes, a une valeur relativement élevée c'est-à-dire supérieure à 20, les lentilles de contact ou les dispositifs biomédicaux résultants sont mous ou souples, hydrophiles, ils absorbent l'eau, ils assurent un transfert d'oxygène, ils sont flexibles, stables à l'hydrolyse, biologiquement inertes, transparents, élastiques, et ils n'ont pas besoin de charges pour améliorer les propriétés mécaniques. Tous les monomères doivent avoir de préférence un poids moléculaire suffisam-

ment faible pour que la viscosité soit assez faible pour permettre un moulage centrifuge des monomères, par exemple d'environ 175 stokes ou moins, mesurée dans des tubes de viscosité Gardner. De préférence, m' est compris entre 1 et 5 800 environ et de façon préférentielle entre 20 et 500.

Les esters polycycliques préférés de l'acide acrylique comprennent l'acrylate d'isobornyle, l'acrylate d'adamantanyle, l'acrylate de dicyclopentadiényle et l'acrylate d'isopinocampyle.

10 Les lentilles de contact suivant l'invention, fabriquées à partir de polymères renfermant, en plus des monomères polysiloxanes et de l'acide acrylique, également des esters polycycliques d'acide acrylique ou méthacrylique ont un module plus élevé et une résistance au déchirement également 15 plus élevée par rapport à des lentilles de contact fabriquées à partir de copolymères formés seulement par des monomères polysiloxanes et de l'acide acrylique.

De préférence, l'ester polycyclique d'acide acrylique ou méthacrylique est présent selon des quantités allant de 20 10,0% en poids environ à 40,0% en poids environ sur la base du poids total du polymère.

De préférence l'acide acrylique est présent selon des quantités allant de 5% en poids environ à 15,0% en poids environ sur la base du poids total du polymère.

25 Les avantages de l'utilisation des polymères suivant l'invention pour la fabrication de lentilles de contact molles ou souples sont nombreux. Toutefois, de la façon la plus importante et imprévisible, les lentilles de contact molles ou souples suivant l'invention sont non seulement hydrophiles, 30 mais encore elles absorbent l'eau. Comme mentionné, la technique indique que les polysiloxanes sont d'une façon générale hydrophobes. Il existe un petit nombre d'exceptions dans la technique, et il semble que certains polysiloxanes soient hydrophiles. Toutefois, seul le brevet U.S. n°4.136. 35 250 indique, à part l'invention, qu'un polysiloxane peut absorber l'eau. Du fait que les polysiloxanes utilisés suivant l'invention absorbent l'eau, les lentilles de contact molles ou souples réalisées à partir de ces polysiloxanes ne vont pas

se fixer elles-mêmes sur la cornée. La technique des lentilles de contact molles ou souples en polysiloxane a effectué un progrès important du fait de cette découverte. En conséquence, la lentille de contact souple en polysiloxane autrement très désirable peut maintenant être portée sans dommage physique pour l'oeil.

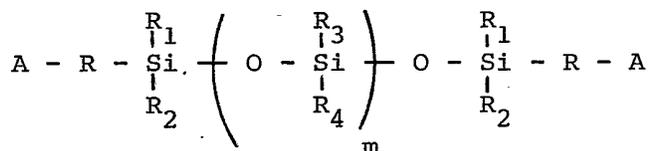
D'autres avantages de l'utilisation des monomères formés par des polysiloxanes sont les suivants : (1) les avantages de l'utilisation de groupes terminaux vinyliques activés pour stabiliser la matière à base de siloxane, qui permet un durcissement rapide de préférence à la température ambiante si des amorceurs convenables sont utilisés. ceci est désirable étant donné que la méthode préférée de moulage de la lentille de contact est un moulage centrifuge. (2) Aucune charge n'est nécessaire pour obtenir la résistance physique utile comme cela est usuel pour la plupart des résines du type des silicones. Ceci est désirable, étant donné que l'utilisation de charges exige que d'autres matières éventuellement indésirables soient ajoutées à la composition pour adapter l'indice de réfraction du polymère à celui de la charge. (3) En outre, les monomères formés par des polysiloxanes et les copolymères suivant l'invention assurent un transfert d'oxygène. Ceci est important si la matière doit être utilisée pour la fabrication de lentilles de contact. La cornée humaine exige environ $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / (\text{sec} \cdot \text{cm}^2 \cdot \text{atm.})$ d'oxygène transmis à travers la lentille de contact, comme indiqué par Hill & Fatt, American Journal of Optometry and Archives of the American Academy of Optometry, Vol.47, page 50, 1970. Quand m est au moins égal à 4 environ, la chaîne du siloxane est suffisamment longue suivant l'invention pour assurer une capacité de transfert d'oxygène qui dépasse les besoins en oxygène de la cornée et des autres tissus vivants. Toutefois, dans des situations particulières m peut avoir une valeur ne dépassant pas 1. A cause des propriétés remarquables des lentilles de contact suivant l'invention, m ou m' dans les monomères polysiloxanes doit être suffisamment élevé pour permettre un transfert d'oxygène suffisant et en même temps

la lentille va conserver ses propriétés désirables d'élasticité, de résistance au déchirement, de flexibilité, d'élasticité et de souplesse ou de faible dureté.

Quand les expressions "faculté de transfert d'oxygène",
5 "transfert d'oxygène" ou "perméable à l'oxygène" sont utilisées dans la présente description, cela signifie que la matière de la lentille va permettre une transmission suffisante d'oxygène à travers elle-même pour satisfaire aux besoins en oxygène de la cornée humaine et des autres tissus vivants.
10 Les besoins en oxygène de la cornée humaine sont, comme indiqué précédemment, d'environ $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / (\text{sec. cm}^2 \text{ atm.})$. La perméabilité à l'oxygène est déterminée par un processus d'essai particulier qui est décrit à propos du Tableau I.
15 (4) Ces lentilles de contact molles ou souples sont stables à l'hydrolyse, ce qui signifie que, lorsque les lentilles de contact ou les dispositifs sont placés dans une solution aqueuse, par exemple dans l'oeil ou pendant une désinfection, c'est-à-dire en contact avec l'eau et la chaleur, les lentilles ne vont pas subir une modification notable de composition chimique, c'est-à-dire qu'elles ne vont pas s'hydrolyser et provoquer un changement de forme des lentilles ayant pour conséquence une modification indésirable des propriétés
20 optiques. (5) Les lentilles de contact suivant l'invention sont également élastiques. Quand le terme "élastique" est utilisé ici, cela signifie qu'après déformation des lentilles, celles-ci ou les dispositifs correspondants reviennent rapidement à leur forme initiale. (6) Les lentilles sont fabriquées de préférence par moulage centrifuge, par exemple par la méthode décrite dans le brevet des Etats Unis d'Amérique
25 n°3.408.429 . Des monomères ayant des viscosités élevées peuvent poser un problème lors d'un moulage centrifuge. Toutefois, d'une façon générale, plus le poids moléculaire des monomères polysiloxanes est élevé, plus les propriétés de transfert de l'oxygène sont désirables. Plus la longueur de chaîne est grande et plus le poids moléculaire est élevé,
30 plus la viscosité des monomères est elle-même élevée. Toutefois, si l'on doit procéder par moulage centrifuge, la viscosité des monomères formés par des polysiloxanes doit être

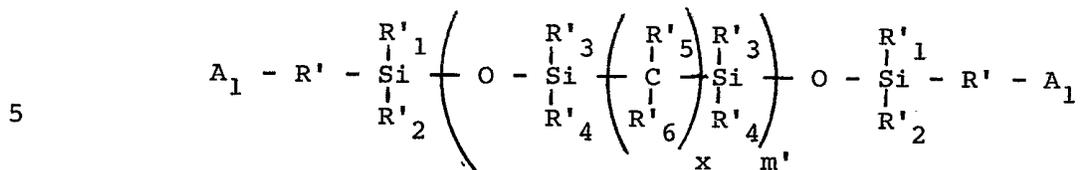
telle que ces matières puissent être moulées par voie centrifuge. Les monomères polysiloxane suivant l'invention peuvent avoir des poids moléculaires suffisamment élevés pour fournir toutes les propriétés désirables lorsqu'ils sont polymérisés, mais suffisamment faibles pour pouvoir subir un moulage centrifuge alors qu'ils sont encore sous la forme monomère. Le poids moléculaire pondéré moyen préféré suivant l'invention est compris entre 4.000 et 60.000 environ pour les monomères polysiloxanes suivant l'invention. (7) Les lentilles de contact faisant l'objet de l'invention sont molles ou souples. L'utilisation du terme "mou" suivant l'invention indique que les lentilles doivent avoir une dureté Shore d'environ 60 ou moins à l'échelle A. (8) Les lentilles de contact préférées suivant l'invention doivent être flexibles. Quand le terme "flexible" est utilisé ici, cela signifie que la lentille de contact est capable d'être pliée ou recourbée sur elle-même.

La lentille de contact préférée suivant l'invention est une lentille de contact polymère molle, hydrophile, absorbant l'eau, sans charge, assurant un transfert d'oxygène, flexible, stable à l'hydrolyse, biologiquement inerte, transparente et élastique, constituée par un monomère formé par un polysiloxane, lié par ses terminaisons en α, ω , par l'intermédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des groupes insaturés polymérisés, activés en vue d'une polymérisation par un radical libre, polymérisé avec de l'acide acrylique et de préférence de l'acrylate d'isobornyle. Le monomère polysiloxane utilisé pour la production du copolymère à partir duquel la lentille de contact est fabriquée présente les formules préférées choisies dans le groupe comprenant le monomère poly(organo)siloxane) de formule :



dans laquelle A est choisi dans le groupe comprenant les groupes méthacryloxy et acryloxy, R est un radical alcoylène ayant de 3 à 4 atomes de carbone environ et m a une valeur allant de 50 à 800 environ, et un monomère polyparaffinesi-

loxane de formule:



10 dans laquelle A_1 est choisi dans le groupe comprenant les groupes méthacryloxy et acryloxy, R' est un radical alcoylène ayant de 3 à 4 atomes de carbone, R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 peuvent être identiques ou différents et sont des radicaux hydrocarbonés monovalents ayant de 1 à 12 atomes de carbone environ, R'_5 et R'_6 sont des atomes d'hydrogène, x est égal à 2 ou 3 et m' est compris entre 20 et 500.

15 Les lentilles de contact préférées suivant l'invention sont, comme indiqué, hydrophiles, elles absorbent l'eau, elles ont une capacité de transfert de l'oxygène d'au moins $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / (\text{sec. cm}^2 \text{ atm.})$ environ, elles sont stables à l'hydrolyse, biologiquement inertes, transparentes, élastiques et ont une dureté qui de préférence est environ égale à 80 ou moins à l'échelle de dureté A Shore. Le plus judicieusement la dureté Shore doit être de 45 à 55 à l'échelle A. Pour illustrer encore mieux les lentilles de contact préférées suivant l'invention et leurs propriétés physiques, le module d'élasticité en traction doit être d'environ 800 g/mm^2 ou moins. Le module d'élasticité en traction préféré va de 50 g/mm^2 à 8000 g/mm^2 environ. Si la matière doit être utilisée comme lentille de contact, la dureté Shore et le module peuvent présenter une relation avec le confort des lentilles pour la personne qui les porte lors d'une utilisation sur l'oeil humain.

35 Un autre avantage du mode de réalisation préféré, qui correspond aux lentilles de contact molles ou souples suivant l'invention, réside dans le fait que les lentilles fabriquées à partir des polymères suivant l'invention peuvent avoir des dimensions suffisantes pour recouvrir la totalité de la cornée de l'oeil, ce qui augmente le confort. Les lentilles de contact dures telles que les lentilles en PMMA doivent être

plus petites par suite de leur mauvaise propriété de transfert de l'oxygène. En outre, plus les lentilles sont grandes, plus il est facile de positionner le centre optique des lentilles. Plus une lentille est grande, plus il est facile de maintenir l'axe optique qui est nécessaire pour fabriquer des lentilles spéciales, par exemple pour les personnes souffrant d'astigmatisme. Un autre avantage des lentilles molles préférées suivant l'invention réside dans le fait que ces lentilles molles préférées peuvent avoir une dureté analogue à celle des lentilles en HEMA, mais en outre, ce qui est très important, elles sont perméables à l'oxygène, c'est-à-dire qu'elles sont capables d'assurer un transfert d'une plus grande quantité d'oxygène et qu'elles peuvent absorber l'eau au même degré que les lentilles en HEMA. Les lentilles en HEMA ne sont pas perméables à l'oxygène ou ne sont pas capables d'assurer un transfert d'oxygène au degré nécessaire pour satisfaire à tous les besoins de la cornée humaine.

Quand l'expression "perméable à l'oxygène" est utilisée ici, cela signifie que les copolymères suivant l'invention vont assurer un transfert d'oxygène à raison d'au moins $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / (\text{sec. cm}^2 \text{ atm.})$ environ.

Bien que les polymères suivant l'invention puissent être utilisés pour préparer des lentilles de contact, ces polymères peuvent également être employés à d'autres fins, par exemple pour la fabrication d'objets en forme utilisables pour des applications biomédicales. Ces polymères peuvent être utilisés pour la fabrication de dispositifs biomédicaux, c'est-à-dire d'objets en forme tels que des diaphragmes d'appareils de dialyse, pour préparer des reins artificiels ou d'autres implants biomédicaux comme décrit dans les brevets U.S. n°2.976.576 et 3.220.960. Les polymères suivant l'invention peuvent également être utilisés pour modifier le collagène en vue de la fabrication de vaisseaux sanguins, de vessies urinaires et d'autres appareils comme décrit dans le brevet U.S. n°3.563.925. Les polymères suivant l'invention peuvent également être utilisés pour la fabrication de cathéters comme décrit dans le brevet U.S. n°3.566.874. Ces polymères peuvent également être utilisés comme feuilles

semi-perméables pour la dialyse, comme prothèses dentaires et pour toutes les applications décrites dans le brevet U.S. n°3.607.848. Ces polymères suivant l'invention peuvent être utilisés pour les prothèses en ophtalmologie et pour toutes les autres applications décrites dans le brevet U.S. n° 3.679.504.

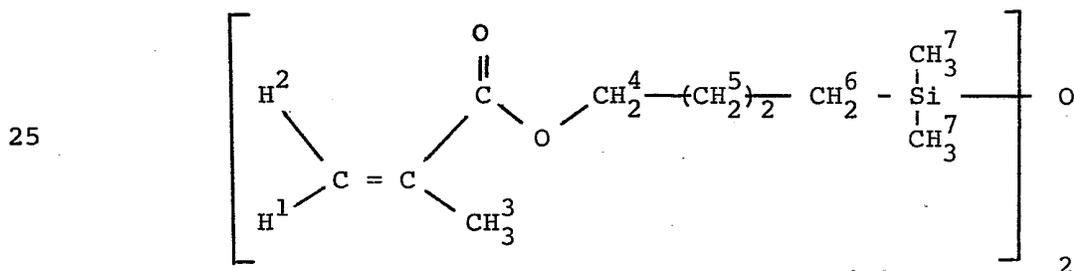
Quand les expressions "objets en forme utilisables pour des applications biomédicales" ou "dispositifs biomédicaux" sont utilisées ici, cela signifie que les matières décrites présentent des propriétés physico-chimiques qui leur permettent d'être utilisées judicieusement en vue d'un contact prolongé avec des tissus humains, du sang et les membranes muqueuses, comme cela est nécessaire pour des objets en forme pour applications biomédicales telles que des implants chirurgicaux, des dispositifs ou appareils pour la dialyse du sang, des vaisseaux sanguins, des urètres artificiels, des tissus pour seins artificiels et des membranes destinées à venir en contact avec les fluides du corps, à l'extérieur de celui-ci, par exemple des membranes pour la dialyse des reins et des appareils cardio-pulmonaires, etc. On sait que le sang, par exemple, est rapidement attaqué par contact avec des surfaces artificielles. La réalisation d'une surface synthétique qui est antithrombogène et non-hémolytique pour le sang est nécessaire pour les prothèses et appareils utilisés avec le sang. Les polymères sont compatibles avec les tissus vivants.

Les polymères décrits ici peuvent être soumis à l'ébullition et (ou) traités à l'autoclave dans l'eau sans être endommagés, ce qui permet une stérilisation. Ainsi, un objet ou article formé à partir des polymères suivant l'invention tels que décrits ici peut être utilisé en chirurgie lorsqu'un objet compatible avec des tissus humains ou avec une membrane muqueuse peut être utilisé.

Les exemples donnés ci-après ne doivent être pris qu'à titre non limitatif de l'invention. Toutes les parties et tous les pourcentages indiqués sont indiqués en poids et toutes les viscosités sont mesurées à 25°C à moins que le contraire ne soit spécifié.

EXEMPLE I

On introduit 557 g de 1,3-bis(4-hydroxybutyl) tétraméthyl-disiloxane, 634 g de pyridine sèche et 2 litres d'hexane dans un ballon formant réacteur d'une capacité de 5 litres équipé d'un agitateur mécanique et d'un tube de séchage. On refroidit le mélange à 0°C, puis on ajoute goutte à goutte 836 g de chlorure de méthacryloyle. On agite le mélange de façon continue pendant une nuit. On extrait successivement la solution réactionnelle avec des solutions aqueuses à 10% de HCl et NH₃, afin d'éliminer les réactifs en excès et le chlorhydrate de pyridine. On sèche la solution résultante du produit dans l'hexane avec MgSO₄ anhydre. On filtre pour éliminer MgSO₄ et on élimine le solvant sous pression réduite. On recueille environ 459 g (rendement 55%) de 1,3-bis(4-méthacryloxybutyl) tétraméthyl disiloxane. La structure est confirmée par le spectre infra-rouge, le spectre de résonance magnétique des protons et l'analyse élémentaire. Le spectre IR ne révèle pas de bande hydroxyle intense entre 3100 et 3600 cm⁻¹ mais présente de fortes absorptions méthacrylates à 1640 et 1720 cm⁻¹. Le spectre de résonance magnétique des protons correspond à la structure proposée :



1,3-bis(4-méthacryloxybutyl) tétraméthyl-disiloxane.

30

Proton	ppm	Surface intégrée	Multiplicité
H ₁	7,0 ₅	1	singulet
H ₂	6,5 ₀	1	singulet
H ₃	3,0 ₀	3	singulet
H ₄	5,1 ₅	2	triplet
35 H ₅	2,7	4	multiplet
H ₆	1,6 ₅	2	triplet
H ₇	1,2 ₀	6	singulet

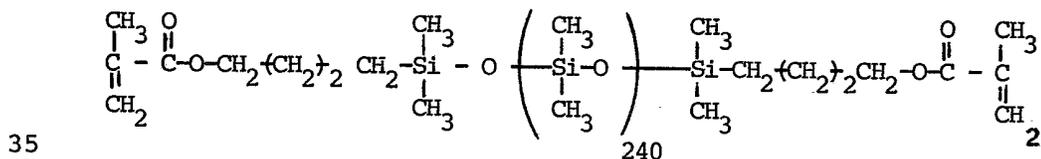
L'analyse élémentaire donne 13,6% de Si (Calc. 13,5%), 58,1% de C (Calc. 57,9%) et 9,4% de H (Calc. 9,2%). Le produit est un fluide clair, incolore et odoriférant.

5

EXEMPLE II

On introduit 489,75 g d'octaméthylcyclotétrasiloxane et 10,25 g de 1,3-bis(4-méthacryloxybutyl) tétraméthyl-disiloxane préparé comme décrit dans l'exemple I dans un réacteur équipé d'un agitateur mécanique. On mélange environ 10 25 g de terre à foulon et 1,35 ml de H₂SO₄ concentré et on ajoute au récipient tout en agitant de façon continue, tandis qu'on fait barboter du N₂ sec à travers le mélange réactionnel. On chauffe la charge à 60°C et on agite pendant deux jours, et à ce moment on neutralise le fluide visqueux avec Na₂CO₃, on dilue avec de l'hexane et on filtre. On lave 15 la solution du monomère dans l'hexane avec de l'eau, on sèche sur MgSO₄ (anhydre). On élimine MgSO₄ par filtration et on élimine le solvant sous pression réduite. On élimine les siloxanes cycliques n'ayant pas réagi de faible poids moléculaire par chauffage du monomère à 110°C sous 0,2 mm de Hg 20 dans un évaporateur rotatif. Le produit obtenu est un fluide inodore, incolore et clair, ayant une viscosité de 8,5 stokes mesurée dans des tubes de viscosité Gardner. Le monomère renferme environ 240 unités Me₂SiO récurrentes. Le fluide recueilli pendant la dévolatilisation du produit ne présente 25 pas d'absorption méthacrylate dans le spectre IR et ne peut pas être durci.

Le spectre IR du monomère révèle une légère absorption méthacrylate et de larges absorptions siloxanes entre 1000 30 et 1100 cm⁻¹ ce qui indique l'existence de poly(diméthylsiloxanes) linéaires répondant à la formule suivante :



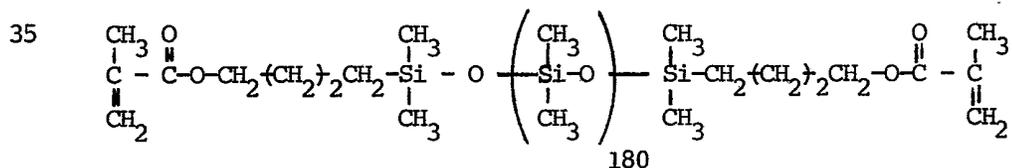
35

EXEMPLE III

On introduit 31,1 g de la matière préparée dans l'exem-

ple 1, c'est-à-dire de 1,3-bis(4-méthacryloxybutyl)tétraméthyl-dixiloxane et 977,3 g d'octaméthylcyclotétrasiloxane dans un ballon de polymérisation à fond rond d'une capacité de 2 litres.

5 On ajoute 1,5 ml d'acide trifluorométhanesulfonique vendu par la Société Aldrich Chemical Company au ballon de polymérisation équipé d'un condenseur de reflux. On note une augmentation de la viscosité du mélange réactionnel deux ou trois minutes après l'addition de l'acide au ballon. On agite le mélange réactionnel avec un agitateur mécanique à environ 10 200 tours/minute pendant environ trois heures. Ensuite, on neutralise le mélange de polymérisation par addition de 14,2g de NaHCO_3 solide. On agite ensuite le mélange pendant environ trois heures à environ 200 tours/minute. Pour éliminer 15 le NaHCO_3 , on ajoute au produit de la réaction 800 ml de n-hexane. On agite le mélange pendant environ 30 minutes à environ 200 tours/minute, puis on interrompt l'agitation et on laisse le produit de la réaction au repos pendant environ 30 minutes pour provoquer le dépôt du NaHCO_3 . Ensuite, on 20 filtre le mélange dans l'hexane à travers une colonne filtrante à millipores comportant un fond de filtration de 5,0 microns. On utilise de la Célite comme adjuvant de filtration. On sèche le filtrat sur MgSO_4 sous agitation afin d'éliminer l'eau. On poursuit l'agitation pendant 30 minutes. On filtre 25 à nouveau le produit de la réaction à travers un filtre à millipores pour éliminer le MgSO_4 hydraté. On élimine le solvant en excès sous vide sur un évaporateur rotatif. Finalement, on soumet le produit de la réaction à une distillation en film mince sous vide poussé pour éliminer les impuretés à bas poids moléculaire. La viscosité du produit, mesurée au moyen de tubes à viscosité Cannon-Fenske est égale 30 à 4,9 stokes. La structure du produit clair et incolore correspond à la formule suivante :



EXEMPLE IV

On ajoute 72,7 parties du monomère préparé dans l'Exemple III, 18,2 parties d'acrylate d'isobornyle (IBA), 9,1 parties d'acide acrylique et 1 partie de diéthoxyacétophone. 5
Après mélange, on place cette solution entre des plaques de verre de 75 mm x 100 mm séparées par un joint périphérique de 0,2 mm, en formant ainsi une cellule. On irradie ensuite la matière par les ultra-violetts pendant deux heures. Après irradiation, on sépare les plaques et on enlève le film.

10 Ce film est optiquement clair et tenace. Tous les polymères, pour lesquels des résultats de tests sont indiqués dans le Tableau I ont été préparés selon cet exemple.

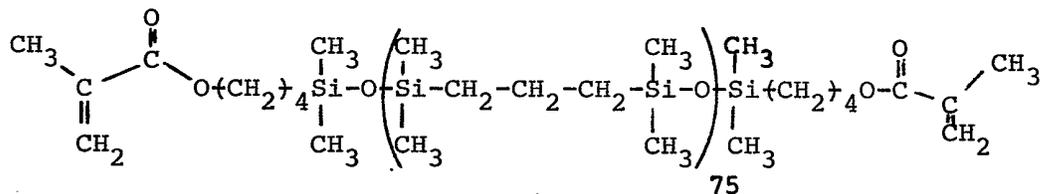
EXEMPLE V

15 On coule des films du produit fluide de l'Exemple III entre des plaques de verre par addition de 0,2% de peroxydicarbonate de bis(isobutyle) au monomère et on chauffe pendant 30mn à 40°C, 30 mn à 60°C et 15 mn à 80°C. On sépare les plaques de verre. On maintient ensuite les films à 80°C 20 pendant 15 mn. Les propriétés de ce film sont indiquées dans le Tableau I, sous la référence matière D.

EXEMPLE VI

25 On introduit 96,9 g de 1,1,3,3-tétraméthyl-1,3-disilano-2-oxacyclohexane produit par Silar Labs, 10 Alplaus Road, Scotia, New York 12302, et 3,1 g de 1,3-bis(4-méthacryloxybutyl)-tétraméthyl-disiloxane tel que préparé dans l'Exemple I, dans un ballon de polymérisation à fond rond d'une capacité de 200 ml. On ajoute 1,3 ml d'acide trifluorométhanesulfonique vendu par Aldrich Chemical Company au ballon de polymérisation et on bouche celui-ci. On note une augmentation de la viscosité du contenu du ballon et un dégagement de chaleur de 2 à 3 minutes après l'addition de l'acide au ballon. On agite le contenu du ballon sur un appareil de secouage pendant une nuit. Ensuite, on refroidit le mélange de polymérisation par addition de 10 g de Na₂CO₃. On ajoute de 35 l'hexane au produit visqueux et on filtre la solution pour éliminer les sels insolubles. On lave ensuite trois fois la

solution du produit dans l'hexane avec de l'eau et on sèche sur MgSO_4 . On élimine l'hexane du produit sous pression réduite. La viscosité du produit mesurée dans des tubes de viscosité Gardner est de 9,0 stokes. Les poids moléculaires
 5 moyens numériques et pondérés mesurés par une chromatographie avec pénétration d'un gel sont égaux à 12.300 et 31.700 respectivement. La structure du produit clair incolore répond sensiblement à la formule suivante :



Voir tableau pages suivantes

Dans le tableau I, dans la première colonne, la lettre A représente un monomère préparé comme dans l'exemple III,
 20 dans la colonne 3 du tableau I, la lettre B représente l'acrylate d'isobornyle, et dans la colonne 5 du tableau I, la lettre C représente l'acide acrylique, tandis que dans la colonne 1 du tableau I la lettre D représente un polymère préparé comme dans l'exemple V. Dans la colonne 1 du tableau
 25 I, PHEMA désigne la matière pour lentilles de contact constituée par du poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle).

La colonne 2 du tableau I indique le pourcentage de monomère formé par un siloxane présent et le pourcentage de PHEMA et de matière D.

30 La colonne 4 du tableau I indique la quantité d'acrylate d'isobornyle présente. La colonne 6 du tableau I représente la quantité d'acide acrylique présente.

La colonne 7 indique la résistance à la traction sous forme tamponnée, mesurée selon la norme ASTM D1708. La résistance à la traction est mesurée en g/mm^2 . La colonne 8
 35 indique le module en traction, mesuré selon la norme ASTM D1708 et exprimé en g/mm^2 .

TABLEAU I

	1 Monomère	2 % en poids	3 Monomère	4 % en poids	5 Monomère	6 % en poids	7 Traction	8 Module	9 Allongement
I	A	85,7	B	9,5	C	4,7	59	108	97
II	A	83,7	B	9,3	C	7,0	65	100	123
III	A	81,9	B	9,1	C	9,0	50	95	89
IV	A	80,0	B	8,9	C	11,1	48	94	89
V	A	78,3	B	8,7	C	13,0	53	99	95
VI	A	74,1	B	8,3	C	16,6	38	78	84
VII	A	72,0	B	8,0	C	20,0	36	70	84
VIII	A	73,9	B	13,1	C	13,0	58	89	132
IX	A	79,1	B	13,9	C	7,0	67	108	134
X	A	84	B	21,00	C	5,0	173	434	170
XI	A	61,9	B	33,3	C	4,76	583	3410	205
XII	PHEMA	100					40	40	150
XIII	D	100					98	98	139

TABLEAU I (Suite)

	Déchetement Initial 10	Déchetement Propag. 11	Déchetement 12	Perm. O ₂ P. 10 ¹⁰ 13	Taux 14	% H ₂ O 15	% H ₂ O 16	17
I	2,8	2,14	59	12,2	14,9	8,98	9	Claif
II	2,4	1,9	29	11,7	14,3	15,9	18,9	Claif
III	2,4	1,9	49	9,57	11,7	21,5	27,4	Claif
IV	2,25	2,09	28	9,0	11,0	30,7	44,3	Claif
V	2,4	2,04	32	4,29	5,2	38,2	61,8	Claif
VI	1,6	1,4	32	9,2	11,2	51,5	106,2	Trouble
VII	1,76	1,76	19	4,19	5,1	60,1	150,62	Trouble
VIII	3,16	2,68	35	7,2	8,8	34,9	53,61	Claif
IX	4,2	3,7	32	9,55	11,7	16,7	20,05	Claif
X	13,1	12,7	153	7,8	9,5			Claif
XI	88	88	651	12,5	15,2	2,4	2,5	Claif
XII				0,82	1,0	38,00	61,3	Claif
XIII	3,28	2,73	78	13,2	16	*	*	Claif

LEGENDE DU TABLEAU I

- A Monomère préparé comme dans l'Exemple III
- B Monomère acrylate d'isobornyle (IBA)
- C Monomère acide acrylique
- D Polymère préparé comme dans l'Exemple V
- PHEMA : matière pour lentilles de contact en poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle)
- Colonne 7 : g/mm^2
- Colonne 8 : g/mm^2
- Colonne 13 : P = Perméabilité à l'oxygène $\frac{\text{cc. cm}}{\text{sec. cm}^2 \text{ mm Hg}}$
- Colonne 14 : Perméabilité à l'oxygène de l'échantillon
Perméabilité à l'oxygène de PHEMA
- Colonne 15 : % en poids d'eau absorbée sur la base du poids total du polymère plus l'eau
- Colonne 16 : % en poids d'eau absorbée sur la base du poids total du polymère
- Colonnes 15* et 16* = matière hydrophobe

La colonne 9 du tableau I indique un allongement en pourcentage. Il est mesuré selon la norme ASTM D1708.

5 Les colonnes 10 et 11 du tableau I indiquent la résistance au déchirement. La résistance au déchirement est mesurée en g/mm d'épaisseur. La résistance au déchirement initiale est indiquée dans la colonne 10 et la résistance au déchirement une fois que le déchirement a commencé est indiquée dans la colonne 11. La résistance au déchirement initiale représente une certaine force qui amorce ou provoque le déchirement. Toutefois, la force requise pour poursuivre ce déchirement est moindre. Par suite, la valeur indiquée dans la colonne 11 représente une force de propagation c'est-à-dire la force nécessaire pour que le déchirement se poursuive. Les tests de déchirement sont effectués selon la norme ASTM 1938.

10 La colonne 12 du tableau I représente la résistance au déchirement mesurée selon la norme ASTM D1004. Cela constitue une autre mesure encore de résistance au déchirement qui est exprimée en g/mm d'épaisseur.

20 La colonne 13 du tableau I indique la perméabilité à l'oxygène sous forme tamponnée. Cette perméabilité à l'oxygène a été déterminée par la technique suivante : Le test consiste à mesurer la perméabilité à l'oxygène d'une matière tandis qu'elle est mouillée par une solution saline tamponnée. Ceci est un essai ayant pour but de simuler les conditions auxquelles est soumise une lentille de contact quand elle est adaptée sur l'oeil humain. Deux chambres remplies de solution saline tamponnée à 32°C sont reliées ensemble par un passage de communication commun. Transversalement à ce passage, on place la matière à tester. La concentration en oxygène dans la première chambre est réduite en faisant barboter de l'azote gazeux dans la seconde chambre jusqu'à ce que la concentration en oxygène dans la première chambre soit inférieure à 0,1 ppm. Une solution saline tamponnée aérée (concentration en oxygène environ 8 ppm) est introduite dans la seconde chambre. On place dans la première chambre une électrode de détection de l'oxygène, qui mesure la concentration en oxygène dans cette première chambre. Ce systè-

me mesure la perméabilité à l'oxygène de la matière recouvrant le passage de communication entre les deux chambres. La perméabilité à l'oxygène de l'échantillon peut être calculée à partir de la vitesse de variation de la concentration en oxygène dans la première chambre. L'unité de perméabilité à l'oxygène est la suivante : $\frac{\text{cc. (STP) cm}}{\text{sec. cm}^2 \text{ mmHg}}$. STP indique des conditions normales de température et de pression.

La colonne 14 indique le nombre de fois dont la perméabilité à l'oxygène de la matière suivant l'invention dépasse celle de la matière témoin formée par du poly(méthacrylate d'hydroxyéthyle) PHEMA, c'est-à-dire par un hydrogel d'HEMA.

De façon importante, la colonne 15 du tableau I indique le pourcentage d'eau en poids sur la base du poids total de l'eau, plus le polymère contenu dans la matière.

La colonne 16 du tableau I indique le pourcentage d'eau en poids sur la base du poids total du polymère contenu dans la matière. Ce test est effectué en utilisant tout d'abord un processus de tamponnage. Ce processus consiste à placer le film à tester, qui a environ 75 mm x 100 mm, dans 100 cc d'hydroxyde d'ammonium 0,1 N pendant 24 heures. Ensuite, le filtre est imprégné dans une solution tampon au phosphate isotonique (pH = 7,2), c'est-à-dire Na_2HPO_4 , NaH_2PO_4 et NaCl pendant encore 24 heures. On prépare cette solution saline tamponnée en mélangeant 1,403 g de Na_2HPO_4 , 0,458 g de NaH_2PO_4 et 8,0 g de NaCl avec de l'eau, pour obtenir un volume final égal à un litre. Le film est ensuite stocké dans une solution saline tamponnée isotonique (pH = 7,2).

Le processus d'essai pour déterminer le pourcentage d'eau dans le film est le suivant : On prélève un échantillon d'environ 0,3 g au film hydraté ci-dessus. On sèche le film entre des rouleaux et on le pèse immédiatement au milligramme près. Le film pesé est placé dans un four sous vide. On fait le vide à environ 1 centimètre de Hg. On maintient l'échantillon à une température d'environ 80°C pendant la nuit. Le jour suivant, on refroidit la matière et on

supprime le vide par admission d'air sec. Quand l'échantillon se trouve à la température ambiante pendant environ 15 minutes, on le pèse au milligramme près.

Le pourcentage d'eau est calculé comme suit pour la colonne 15 :

$$\text{Pourcentage d'eau} = \frac{\text{Poids humide} - \text{Poids à sec}}{\text{Poids humide}} \times 100.$$

Le pourcentage d'eau est calculé comme suit pour la colonne 16 :

$$\text{Pourcentage d'eau} = \frac{\text{Poids humide} - \text{Poids à sec}}{\text{Poids à sec}} \times 100.$$

La colonne 17 représente la transparence des films.

On entend par le terme "clair" un film qui est au moins sensiblement transparent, sans opacité. Le terme "trouble" indique que le film peut présenter une légère opacité.

Comme indiqué dans le tableau I, un but de l'invention est d'augmenter le pourcentage d'eau absorbé par la lentille tout en conservant une résistance à la traction élevée, un pourcentage d'allongement important et ce qui est encore plus important le maintien d'une perméabilité suffisante à l'oxygène. Un problème qui se posait avec les polymères de silico-
 cones selon la technique antérieure était le fait que les lentilles de contact fabriquées à partir de cette matière connue avaient tendance à coller à l'oeil et à provoquer un endommagement de la cornée. L'absorption d'eau par le polymère de polysiloxane suivant l'invention permet de résoudre ce problème. Un autre problème qui se posait avec les polymères de silicones de la technique antérieure lors d'une utilisation pour la fabrication de lentilles de contact était le fait que ces polymères connus n'étaient pas très résistants et avaient une faible résistance au déchirement et une mauvaise résistance à la traction. la matière suivant l'invention a une résistance au déchirement et une résistance à la traction de valeur élevée. En outre, un autre problème qui se posait avec le PHEMA (témoin) était le fait que des lentilles de contact fabriquées à partir de cette matière n'avaient pas les propriétés requises de transfert de l'oxygène pour satisfaire tous les besoins en oxygène de la cornée humaine. Comme indiqué, les besoins en oxygène de la cornée humaine sont d'environ $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3 / (\text{sec. cm}^2 \text{ atm.})$. Le

tableau I indique l'effet des copolymères suivant l'invention sur le pourcentage d'eau absorbé par les copolymères et les polymères.

5 En ce qui concerne le module, il serait extrêmement préférable d'avoir un module inférieur à 500, afin de conserver une lentille de contact molle ou souple. Par suite, d'une façon générale, plus le module est faible plus la lentille de contact est molle.

10 En ce qui concerne l'allongement, il est généralement préférable que cet allongement soit élevé.

En ce qui concerne le transfert d'oxygène, il est désirable que le taux soit rendu maximum. Ce taux doit être supérieur à celui correspondant à l'oxygène requis pour la cornée humaine.

15 Le test de résistance à la traction, le test de mesure du module et les tests de mesure de l'allongement sont effectués comme indiqué sur un appareil Instron ASTM D1708, en utilisant des échantillons classiques en forme "d'os de chien" à une vitesse de 6,35 mm par minute.

20

EXEMPLE VII

On mélange 72,7 parties du monomère préparé dans l'exemple III avec 18,2 parties d'acrylate d'isobornyle (IBA), 9,1 parties d'acide acrylique et une partie de diéthoxyacétophénone. On place environ 30 μ l du mélange dans un moule centrifuge pour lentille de contact sous une atmosphère de N_2 . Après irradiation pendant deux heures avec des rayons ultra-violet, on obtient une lentille de contact durcie. La lentille obtenue absorbe l'eau, est hydrophile, optiquement claire, élastique et résistante.

25
30

EXEMPLE VIII

On place 30 μ l du produit fluide préparé dans l'exemple VII dans un moule pour le moulage centrifuge d'une lentille de contact de forme convenable et on moule par voie centrifuge dans des conditions de polymérisation, pour produire une lentille de contact de la manière indiquée dans le brevet U.S. n°3.408.429. La lentille absorbe l'eau, est

35

hydrophile, optiquement claire, élastique et résistante.

Des modifications peuvent être apportées aux modes de mise en oeuvre décrits, dans le domaine des équivalences techniques, sans s'écarter de l'invention.

5

10

15

20

25

30

35

REVENDEICATIONS

5 1.- Lentille de contact molle ou souple, hydro-
phile, absorbant l'eau, flexible, sans charge, stable à
l'hydrolyse, biologiquement inerte, capable d'assurer un
transfert d'oxygène suffisant pour satisfaire aux besoins
de la cornée humaine, produite à partir d'un polymère ré-
sultant de la polymérisation d'un monomère formé par un
polysiloxane lié par ses terminaisons en α , ω , par l'in-
10 termédiaire de groupes hydrocarbonés bivalents, à des grou-
pes insaturés polymérisés, activés en vue d'une polyméri-
sation par un radical libre, avec de 1,0% en poids à envi-
ron 30,0% en poids, sur la base du poids total du polymère,
d'acide acrylique, et de 5,0% en poids à environ 50,0% en
15 poids, sur la base du poids total du polymère, d'une ma-
tière choisie dans le groupe comprenant un ester polycy-
clique d'acide acrylique et un ester polycyclique d'acide
méthacrylique en formant un polymère selon un réseau ré-
ticulé, ce polymère étant capable, lors d'une saturation
par l'eau, de retenir de 1% environ à 99% environ d'eau
20 en poids sur la base du poids total du polymère sec.

2.- Lentille de contact suivant la revendication
1, caractérisée en ce que l'ester polycyclique d'acide
acrylique est choisi dans le groupe comprenant l'acrylate
d'isobornyle, l'acrylate d'adamantanyle, l'acrylate de di-
25 cyclopentadiényle et l'acrylate d'isopinocampyle.

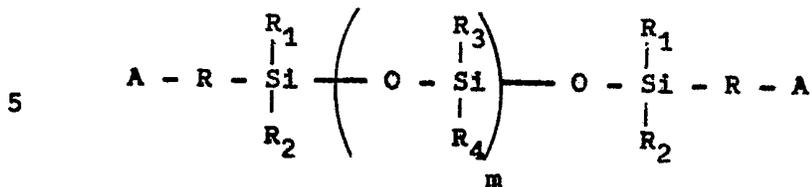
3.- Lentille de contact suivant la revendication
1, caractérisée en ce que l'acide acrylique est présent
en une quantité allant de 5,0% en poids environ à 15,0%
en poids environ.

30 4.- Lentille de contact suivant la revendication
1, caractérisée en ce que l'ester polycyclique d'acide a-
crylique ou méthacrylique est présent en une quantité
allant de 10,0% en poids environ à 40,0% en poids environ.

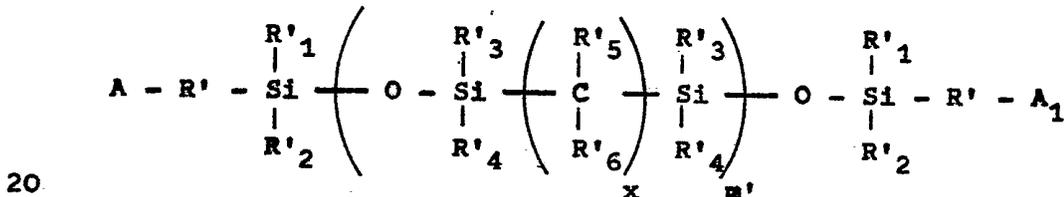
35 5.- Lentille de contact suivant la revendication
1, caractérisée en ce qu'elle est sensiblement transpa-
rente.

6.- Lentille de contact suivant la revendication
1, caractérisée en ce que le monomère polysiloxane est
choisi dans le groupe comprenant un monomère formé par un

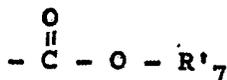
poly (organosiloxane) de formule : -



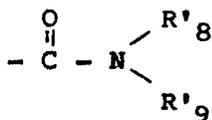
10 dans laquelle A est un groupe insaturé activé, R est un radical hydrocarboné bivalent ayant de 1 à 22 atomes de carbone environ, R₁, R₂, R₃ et R₄ peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant un radical hydrocarboné monovalent ou un radical hydrocarboné monovalent substitué par un halogène, chacun renfermant de 1 à 12 atomes de carbone, et m est égal ou supérieur à 0 et le monomère formé par un polyparaffinesiloxane de formule :



25 dans laquelle A₁ est un groupe insaturé activé, R' est un radical hydrocarboné bivalent ayant de 1 à 22 atomes de carbone environ, R'₁, R'₂, R'₃ et R'₄ peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant un radical hydrocarboné monovalent ayant de 1 à 12 atomes de carbone environ et un radical hydrocarboné monovalent substitué par un halogène ayant de 1 à 12 atomes de carbone environ, R'₅ et R'₆ peuvent être identiques ou différents et sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène, un radical hydrocarboné renfermant de 1 à 12 atomes de carbone environ, un groupe acide carboxylique, un groupe ester d'acide carboxylique représenté par la formule : -



35 dans laquelle R'₇ est choisi dans le groupe comprenant un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 12 atomes de carbone environ, et un amide d'acide carboxylique représenté par la formule : -



- 5 dans laquelle R'₈ et R'₉ peuvent être identiques ou différents et sont choisis chacun dans le groupe comprenant l'hydrogène et un groupe hydrocarboné ayant de 1 à 12 atomes de carbone environ, x est égal ou supérieur à 2 et m' est égal ou supérieur à 1.
- 10 7.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce que m est un nombre allant de 50 à environ 800 et notamment de 50 à 200 environ.
- 15 8.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle possède une capacité de transfert de l'oxygène d'au moins $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{sec. cm}^2 \text{ atm.})$.
- 20 9.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce que A est choisi dans le groupe comprenant les radicaux 2-cyanoacryloxy, acrylonitrile, acrylamido, acryloxy, méthacryloxy, styryle, N-vinyl-2-pyrrolidinone-3-yle, N-vinyl-2-pyrrolidinone-4-yle et N-vinyl-2-pyrrolidinone-5-yle, R est un radical alcoylène et R₁, R₂, R₃ et R₄ désignent un radical alcoyle ayant de 1 à 10 atomes de carbone.
- 25 10.- Lentille de contact suivant la revendication 9, caractérisée en ce que le radical alcoylène a de 1 à 4 atomes de carbone environ et plus spécialement de 3 à 4 atomes de carbone environ.
- 30 11.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce que R₁, R₂, R₃ et R₄ sont choisis dans le groupe comprenant un radical méthyle et un radical phényle.
- 35 12.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce que m' est un nombre allant de 1 à 800 environ, notamment de 20 environ à 500 environ et plus spécialement de 20 environ à 200 environ.
- 13.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce qu'elle présente une capacité de transfert de l'oxygène d'au moins $2 \times 10^{-6} \text{ cm}^3/(\text{sec. cm}^2 \text{ atm.})$.

14.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce que x est un nombre allant de 2 à 3.

5 15.- Lentille de contact suivant la revendication 6, caractérisée en ce que A_1 est choisi dans le groupe comprenant les radicaux 2-cyanoacryloxy, acrylonitrile, acrylamido, acryloxy, méthacryloxy, styryle, N-vinyl-2-pyrrolidinone-3-yle, N-vinyl-2-pyrrolidinone-4-yle et N-vinyl-2-pyrrolidinone-5-yle, R' est un radical alcoylène, et R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 sont des radicaux alcoyle ayant de 1 à 10
10 atomes de carbone.

16.- Lentille de contact suivant la revendication 15, caractérisée en ce que le radical alcoylène comprend de 1 à 4 atomes de carbone environ et plus spécialement de 3 à 4 atomes de carbone environ.

15 17.- Lentille de contact suivant la revendication 9, caractérisée en ce que R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 sont choisis dans le groupe comprenant un radical méthyle et un radical phényle.

20 18.- Lentille de contact suivant la revendication 17, caractérisée en ce que R'_1 , R'_2 , R'_3 et R'_4 sont des radicaux méthyle et R'_5 et R'_6 sont choisis dans le groupe comprenant l'hydrogène et un groupe méthyle.

19.- Lentille de contact suivant la revendication 18, caractérisée en ce que x est un nombre allant de 2 à 3.