

PCTWELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales BüroINTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)**(51) Internationale Patentklassifikation ⁶ :**C08F 283/12, C08L 21/00, 9/00, C08G
77/442, G02B 1/04

A1

(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 96/20964**(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum:**

11. Juli 1996 (11.07.96)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/CH95/00308**(22) Internationales Anmeldedatum:** 27. December 1995
(27.12.95)**(30) Prioritätsdaten:**3967/94-8 30. December 1994 (30.12.94) CH
3968/94-0 30. December 1994 (30.12.94) CH**(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US):** CIBA-
GEIGY AG [CH/CH]; Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel
(CH).**(72) Erfinder; und****(75) Erfinder/Anmelder (nur für US):** CHABRECEK, Peter
[SK/CH]; Friedrichstrasse 13, CH-4055 Basel (CH).
LOHMANN, Dieter [CH/CH]; Mittelweg 56, CH-4142
Münchenstein (CH).**(74) Gemeinsamer Vertreter:** CIBA-GEIGY AG; Patentabteilung,
Klybeckstrasse 141, CH-4002 Basel (CH).**(81) Bestimmungsstaaten:** AL, AM, AU, BB, BG, BR, BY, CA,
CN, CZ, EE, FI, GE, HU, IS, JP, KG, KP, KR, KZ, LK, LR,
LT, LV, MD, MG, MK, MN, MX, NO, NZ, PL, RO, RU,
SG, SI, SK, TJ, TM, TT, UA, US, UZ, VN, ARIPO Patent
(KE, LS, MW, SD, SZ, UG), europäisches Patent (AT, BE,
CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT,
SE), OAPI Patent (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, ML,
MR, NE, SN, TD, TG).**Veröffentlicht***Mit internationalem Recherchenbericht.**Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen
Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen
eintreffen.***(54) Title: SILOXANE-CONTAINING NETWORKS****(54) Bezeichnung: SILOXANHALTIGE NETZWERKE****(57) Abstract**

The invention concerns a cross-linked polymer built up from a polymerization product of a highly unsaturated polymer (a) and a polysiloxane (b) with terminal or pendent hydrosilane groups in such a way that numerous unsaturated carbon-carbon bonds remain intact, at least one vinyl monomer optionally being grafted to these bonds. The invention also concerns methods of producing the cross-linked polymers, as well as moulded products, in particular contact lenses, biomedical articles and artificial corneas consisting completely or substantially of such cross-linked polymers, and the use of the polymers to coat the surfaces of moulded products.

(57) Zusammenfassung

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein vernetztes Polymer, das aufgebaut ist aus einem Polymerisationsprodukt eines hoch ungesättigten Polymers (a) und eines Polysiloxans (b) mit terminalen oder pendenten Hydrosilangruppen, wobei noch zahlreiche ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen erhalten bleiben, auf welche gegebenenfalls mindestens ein vinylisches Monomer aufgepfropft ist; Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymere; Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen, biomedizinische Artikel oder künstliche Hornhaut bestehend vollständig oder im wesentlichen aus solchen vernetzten Polymeren; ferner die Verwendung vernetzter Polymere für die Beschichtung von Oberflächen von Formkörpern.

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AM	Armenien	GB	Vereinigtes Königreich	MX	Mexiko
AT	Österreich	GE	Georgien	NE	Niger
AU	Australien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BB	Barbados	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BE	Belgien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BF	Burkina Faso	IE	Irland	PL	Polen
BG	Bulgarien	IT	Italien	PT	Portugal
BJ	Benin	JP	Japan	RO	Rumänien
BR	Brasilien	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
BY	Belarus	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CA	Kanada	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KR	Republik Korea	SG	Singapur
CG	Kongo	KZ	Kasachstan	SI	Slowenien
CH	Schweiz	LI	Liechtenstein	SK	Slowakei
CI	Côte d'Ivoire	LK	Sri Lanka	SN	Senegal
CM	Kamerun	LR	Liberia	SZ	Swasiland
CN	China	LK	Litauen	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
EE	Estland	MG	Madagaskar	UG	Uganda
ES	Spanien	ML	Mali	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	MN	Mongolei	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MR	Mauretanien	VN	Vietnam
GA	Gabon	MW	Malawi		

Siloxanhaltige Netzwerke

Die vorliegende Erfindung beschreibt ein vernetztes Polymer, das aufgebaut ist aus einem Polymerisationsprodukt eines hoch ungesättigten Polymers (a) und eines Polysiloxans (b) mit terminalen oder pendenten Hydrosilangruppen wobei noch zahlreiche ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoffbindungen erhalten bleiben, auf welche gegebenenfalls mindestens ein vinylishes Monomer aufgepfropft ist; Verfahren zur Herstellung vernetzter Polymere; Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen, biomedizinische Artikel oder künstliche Hornhaut bestehend vollständig oder im wesentlichen aus solchen vernetzten Polymeren; ferner die Verwendung vernetzter Polymere für die Beschichtung von Oberflächen von Formkörpern.

Polysiloxan-(Meth)acrylat Copolymere, die beispielsweise durch Photopolymerisation vernetzt werden, zeigen oft Phasenseparation. Ausserdem sind solche Materialien aufgrund ihres relativ hohen Gehaltes an Estergruppen oft nicht genügend stabil, um in gepufferter physiologischer Kochsalzlösung autoklaviert zu werden. Ferner zeigen solche Materialien (beispielsweise in Implantaten) unter physiologischen Bedingungen keine ausreichende Langzeitstabilität und können insbesondere enzymatisch leicht abgebaut werden.

Die zu lösende Aufgabe besteht nun darin, ein hoch sauerstoffdurchlässiges Material anzubieten, das hervorragende mechanische und optische Eigenschaften aufweist, aber keine leicht spaltbaren Bindungen aufweist. Neben den bereits erwähnten Eigenschaften sollen solche Materialien auch gute Lagerstabilität, gute biologische Kompatibilität sowie gute Autoklavierbarkeit in gepufferter physiologischer Kochsalzlösung zeigen.

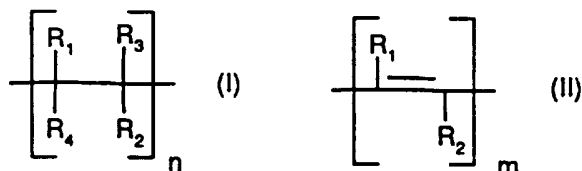
Das Problem wurde gelöst, indem ein ungesättigtes Polymer (a) mit einem Polysiloxan (b) vernetzt, und in einem zweiten optionalen Schritt mit einem vinylishen Monomer nach Bedarf pfropfcopolymerisiert wird.

Ein Gegenstand der vorliegenden Erfindung betrifft daher ein Vernetzungsprodukt, erhältlich durch Umsetzen eines ungesättigten Polymers (a) mit einem Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen.

- 2 -

Die Erfindung betrifft ferner ein Pfropfcopolymer, erhältlich durch Umsetzen eines Vernetzungsprodukts mit einem hydrophilen oder hydrophoben vinyllischen Monomer, wobei das Vernetzungsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung eines ungesättigten Polymers (a) mit einem Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen.

Ein ungesättigtes Polymer (a) steht im Rahmen der vorliegenden Erfindung vorzugsweise für eine Verbindung, enthaltend sich wiederholende Einheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten der Formeln (I) und (II),

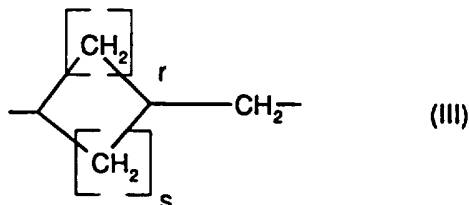


wobei R_1 für Wasserstoff, Alkyl oder Trialkyl-silyl steht;

R_2 für Alkyl steht, das unsubstituiert oder durch Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxy, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Aryl substituiert ist; für Alkenyl, das unsubstituiert oder durch Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Aryl substituiert ist; oder für Alkynyl, das unsubstituiert oder durch Alkoxy, Alkoxycarbonyl, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Aryl substituiert;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen;

R_2 und R_3 zusammen für $-(CH_2)_q-$ stehen, wobei q eine ganze Zahl von 3 bis 5 bedeutet, oder R_2 und R_3 zusammen für einen zweiwertigen Rest der Formel (III) stehen,



wobei r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen;

R_3 und R_4 zusammen für $-(CH_2)_p-$ stehen, wobei p eine ganze Zahl von 3 bis 5 bedeutet;

n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 10 bis 100 000 stehen; und die Summe von n und m ebenfalls für eine ganze Zahl von 10 bis 100 000 steht.

Ein ungesättigtes Polymer (a), das sich wiederholende Einheiten der Formel (I) und/oder (II) enthält, wird typischerweise durch einen Rest R_1 , R_2 , R_3 oder R_4 terminiert.

Die Reste R_1 , R_2 , R_3 und R_4 in den Einheiten der Formel (I) und/oder (II) werden vorzugsweise mit der Massgabe ausgewählt, dass mindestens 20 % aller Segmente mindestens je eine ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff Bindung aufweisen.

R_1 bedeutet bevorzugt Wasserstoff oder Niederalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, bevorzugter Wasserstoff oder Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen, stärker bevorzugt Wasserstoff oder Niederalkyl mit bis zu 2 C-Atomen und insbesondere Wasserstoff oder Methyl. Eine weitere bevorzugte Bedeutung von R_1 ist Triniederalkylsilyl und speziell Trimethylsilyl, insbesondere wenn R_1 an eine Einheit der Formel (II) geknüpft ist.

R_2 steht bevorzugt für Niederalkenyl mit bis zu 8 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Phenyl substituiert ist; stärker bevorzugt Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Niederalkoxy, Niederalkoxycarbonyl, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Phenyl substituiert ist; und insbesondere für Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Halogen oder Phenyl substituiert ist.

R_2 steht bevorzugt für Niederalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Niederalkoxy, Hydroxy, Halogen oder Phenyl substituiert ist; stärker bevorzugt Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Niederalkoxy, Halogen oder Phenyl substituiert ist; und insbesondere für Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen, das unsubstituiert oder durch Halogen oder Phenyl substituiert ist.

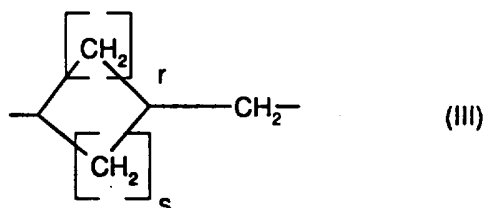
R_3 steht bevorzugt für Wasserstoff oder Niederalkyl mit bis zu 8 C-Atomen, stärker bevorzugt für Wasserstoff oder Niederalkyl mit bis zu 4 C-Atomen, speziell bevorzugt für Wasserstoff oder Niederalkyl mit bis zu 2 C-Atomen und insbesondere für Wasserstoff oder Methyl.

R_4 hat unabhängig von R_3 dieselbe Bedeutung und Bevorzugung.

- 4 -

R_2 und R_3 stehen in einer bevorzugten Bedeutung zusammen für $-(CH_2)_q-$, wobei q eine ganze Zahl von 3 bis 4 bedeutet, R_2 und R_3 stehen insbesondere bevorzugt für Trimethylen.

R_2 und R_3 stehen ebenfalls bevorzugt zusammen für einen zweiwertigen Rest der Formel (III) steht,



wobei r für eine ganze Zahl von 1 bis 3 und s für 2 steht.

R_3 und R_4 stehen in einer bevorzugten Bedeutung zusammen für $-(CH_2)_p-$ wobei p eine ganze Zahl von 3 bis 4 bedeutet. R_3 und R_4 stehen insbesondere für Trimethylen.

Eine bevorzugte Bedeutung von n und m ist unabhängig voneinander eine ganze Zahl von 10 bis 100 000, stärker bevorzugt 20 bis 10 000 und insbesondere 25 bis 1000. Die Summe der Indices m und n steht ebenfalls bevorzugt für eine ganze Zahl von 10 bis 100 000, stärker bevorzugt für 20 bis 10 000 und insbesondere für 25 bis 1000.

Ein bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist eine Verbindung enthaltend sich wiederholende Einheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten der Formel (I) und (II), worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 Niederalkenyl oder durch Halogen substituiertes Niederalkenyl bedeutet.

Ein bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist eine Verbindung enthaltend sich wiederholende Einheiten, die ausgewählt sind aus Einheiten der Formel (I) und (II), worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 für Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen steht.

Ein bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist eine Verbindung enthaltend sich wiederholende Einheiten der Formel (I), worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen steht.

Ein bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist eine Verbindung enthaltend sich wiederholende Einheiten der Formel (II), worin R_1 für Triniederalkylsilyl und R_2 Niederalkyl steht.

Ein bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist eine Verbindung enthaltend alternierend sich wiederholende Einheiten der Formel (I) und (II), worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 für Niederalkyl oder Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen steht.

Ein ungesättigtes Polymer (a) ist beispielsweise ein Polymer eines konjugierten aliphatischen oder alicyclischen konjugierten Diens, das beispielsweise durch Halogen oder Niederalkyl substituiert ist; ein Polymer eines Alkins oder Dialkins, das unsubstituiert oder durch Niederalkyl oder Trimethylsilyl substituiert ist; ein Copolymer von einem konjugierten Dien mit einem hydrophilen oder hydrophoben vinylischen Monomer; ferner partiell hydrierte Derivate der genannten Verbindungen.

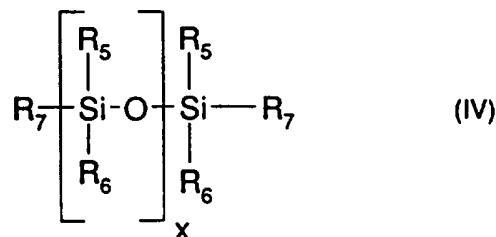
Beispiele für bevorzugte polymere konjugierte Diene sind cis-, trans-, iso- oder syndiotaktisches Poly-1,2-butadien, Poly-1,4-butadien oder Polyisopren; Poly-pentenamer; Polychloropren; Polypiperylen; Beispiele für Copolymere sind Butadien oder Isopren-Copolymere mit hydrophilen oder hydrophoben vinylischen Monomeren wie z.B. Acrylnitril, Styrol, Acrylsäure oder Hydroxyethylmethacrylat; ein Beispiele für ein Polyalkin ist Poly-1-trimethylsilyl-propin.

Ein stark bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist ausgewählt aus syndiotaktischem Poly-1,2-butadien, Poly-1,4-butadien und Polyisopren.

Ein stark bevorzugtes ungesättigtes Polymer (a) ist Poly-1-trimethylsilyl-propin.

Unter einem Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen wird im Rahmen der vorliegenden Erfindung bevorzugt ein Polysiloxan der Formel (IV) verstanden,

- 6 -



wobei der Index x für 1 bis 1000, insbesondere für 1 bis 500, vor allem für 1 bis 200 oder für 1 bis 100 und besonders bevorzugt für 2 bis 85 steht.

Die Reste R_5 , R_6 und R_7 stehen unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder fluorhaltiges Niederalkyl, mit der Massgabe dass in einer Verbindung der Formel (IV) mindestens zwei der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten.

Vorzugsweise bedeuten in einer Verbindung der Formel (IV) höchstens etwa 20% der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff.

Im Zusammenhang mit den Resten R_5 , R_6 und R_7 muss die Bedingung erfüllt sein, dass mindestens zwei von ihnen, aber vorzugsweise nicht mehr als etwa 20 % aller Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten. Besonders bevorzugt ist, dass nicht mehr als etwa 15 % aller Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten. Speziell bevorzugt ist, dass genau zwei der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten. Dies sind bevorzugtermassen die beiden Reste R_7 .

Eine bevorzugte Kombination von Bedeutungen, bei der zwei Silicium-Wasserstoff-Bindungen endständig angeordnet sind, ist die folgende:

Die Reste R_5 und R_6 bedeuten vorzugsweise Alkyl, fluorhaltiges Niederalkyl oder Phenyl, insbesondere Niederalkyl, wie Methyl oder Ethyl, oder Phenyl. Besonders bevorzugt ist für die Reste R_5 und R_6 die Bedeutung Niederalkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, wie Methyl. Die Reste R_7 bedeuten Wasserstoff. Verbindungen der Formel (IV), bei denen die Reste R_5 , R_6 und R_7 diese Bedeutungen aufweisen, sind α , ω -Dihydrogen-polysiloxane.

Eine andere bevorzugte Kombination von Bedeutungen, bei der Silicium-Wasserstoff-Bindungen nicht notwendigerweise endständig angeordnet sind, ist die folgende:

Die Reste R_5 , R_6 und R_7 bedeuten Wasserstoff, fluorhaltiges Niederalkyl, Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff, Niederalkyl, wie Methyl oder Ethyl, oder Phenyl, mit der Massgabe, dass mindestens zwei der Reste R_5 , R_6 und R_7 und vorzugsweise maximal 20 % der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten.

Ein ungesättigtes Polymer (a) und ein vorstehend genanntes Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen wird in An- oder Abwesenheit von einem Lösungsmittel und vorteilhafterweise in Anwesenheit eines Katalysators umgesetzt, was im Folgenden als Vernetzung bezeichnet wird.

Vorteilhafterweise wird ein Lösungsmittel verwendet, das sich weitgehend inert verhält, d.h. an der Reaktion nicht teilnimmt. Geeignete Beispiele hierfür sind Ether wie Tetrahydrofuran (THF), Dimethoxyethan, Diethylenglykoldimethylether oder Dioxan, halogenierte Kohlenwasserstoffe wie Chloroform oder Chlorbenzol, Kohlenwasserstoffe wie Toluol, Hexan, Methylcyclohexan oder Gemische mehrerer dieser Lösungsmittel. Die Menge an eingesetztem Lösungsmittel liegt bevorzugt in einem Bereich, dass Lösungen mit einer Konzentration von 1 bis 60 %, stärker bevorzugt 20 bis 60 % und insbesondere 5 bis 50 % Gewicht / Volumen resultieren, wobei sich die Gewichtsangabe auf die Menge an eingesetzten Reaktanden bezieht.

Als Katalysatoren für die Vernetzungsreaktion (oder Polyadditionsreaktion) zwischen einem ungesättigten Polymer (a) und einem Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen, also einer Hydrosilylierungsreaktion, eignen sich vor allem Platin- und Rhodium-Komplexe oder Salze solcher Metalle wie z.B. H_2PtCl_6 , $PtCl_4$ oder Platin-divinyltetramethyldisiloxan; ferner Peroxide wie z.B. Dibenzoylperoxid oder energiereiche Strahlung, wie z.B. UV-Licht geeigneter Wellenlänge. Die Menge an zugefügtem Katalysator liegt insbesondere bei flüssigen in einem Bereich von 0.0001 bis 1 Volumen % und vorteilhafterweise in einem Bereich von 0.001 bis 0.1 Volumen %. Bei festen Katalysatoren sind die genannten Zahlenbereiche Gewichts %.

Die Reaktanden, ein ungesättigtes Polymer (a) und ein Polysiloxan (b), werden typischerweise in solch einem Massenverhältnis eingesetzt, dass ein Vernetzungsprodukt daraus ein Polysiloxangehalt von bevorzugt 30 - 80 Gew. % und insbesondere von 40 - 70 Gew. % aufweist.

Die Reaktionstemperatur der Vernetzung kann zum Beispiel von -30 bis 150°C betragen. Der Bereich von 10 bis 100°C ist ein bevorzugter Temperaturbereich. Ein weiterer bevorzugter Temperaturbereich ist die Raumtemperatur (RT). Die Reaktionszeiten liegen im Bereich von etwa 5 Minuten bis zu 48 Stunden, vorzugsweise etwa im Bereich von 0.5 bis 12 Stunden. Falls erforderlich wird unter Argon oder Stickstoff als Schutzgas gearbeitet.

Die Reaktionsendpunktbestimmung erfolgt zweckmässigerweise durch eine Infrarot (IR) Absorptionsmessung der Si-H Schwingung. Sobald die Si-H Bande im IR-Spektrum verschwindet, nähert sich die Vernetzung (Polyadditionsreaktion) dem Ende.

Ein vinylishes Monomer, das auf ein Vernetzungsprodukt, erhältlich durch Umsetzen eines ungesättigten Polymers (a) mit einem Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen, aufgepfropft wird, kann hydrophil oder hydrophob sein. Diese Reaktion wird Pfropfcopolymerisation genannt.

Eine Pfropfcopolymerisation wird typischerweise unter Zusatz eines Radikalbildners (oder Radikalinitiators) erwärmt. Ein solcher Radikalbildner ist z.B. Azadiisobutyronitril (AIBN), Kaliumperoxodisulfat, Dibenzoylperoxid, Wasserstoffperoxid oder Natriumpercarbonat. Werden beispielsweise die genannten Komponenten erwärmt, so bilden sich unter Homolyse Radikale, die dann typischerweise eine Pfropfcopolymerisation einleiten. Die Menge an zugesetztem Radikalbildner liegt typischerweise im Bereich von etwa 0.001 bis 5 Gew.% bezüglich der Gesamtmenge an Polymer, bevorzugt im Bereich von etwa 0.01 bis 2 Gew.% und insbesondere im Bereich von etwa 0.05 bis 1 Gew. %.

Eine Pfropfcopolymerisation kann auch mit energiereicher Strahlung, wie z.B. UV-Licht geeigneter Wellenlänge ausgelöst werden, insbesondere unter Zusatz von geeigneten Photoinitiatoren wie z.B. Darocure®2959, Darocure®1171 oder Irgacure®184. Die Menge an zugesetztem Photoinitiator liegt typischerweise im Bereich von etwa 0.001 bis 10 Gew.% bezüglich der Gesamtmenge an Polymer, bevorzugt im Bereich von etwa 0.01 bis 5 Gew.% und insbesondere im Bereich von etwa 0.05 bis 2 Gew. %.

Eine Pfropfcopolymerisation kann in An- oder Abwesenheit von einem Lösungsmittel durchgeführt werden. Als Lösungsmittel sind grundsätzlich alle Lösungsmittel geeignet, die die verwendeten Monomere lösen, z.B. dipolar aprotische Lösungsmittel wie Dimethylsulfoxid, Acetonitril, N-Methylpyrrolidon (NMP) oder Dimethylacetamid, Ketone wie z.B. Methylethylketon oder Cyclohexanon, Ether wie z.B. THF, Dimethoxyethan oder Dioxan, Kohlenwasserstoffe wie z.B. Toluol oder Cyclohexan, ebenso Gemische von geeigneten Lösungsmitteln, wie z.B. Gemische von THF und Methylethylketon oder NMP und Cyclohexanon. Lösungen enthaltend ein vinylishes Monomer zum Aufpfropfen werden üblicherweise auf einen Bereich von 10 bis 70 % und bevorzugt auf einen Bereich von 20 bis 60 % Gewicht / Volumen eingestellt, wobei sich die Gewichtsangabe auf die Menge an eingesetztem Monomer bezieht. Wenn kein Lösungsmittel anwesend ist, kann beispielsweise ein vinylishes Monomer als Lösungsmittel per se fungieren, das idealerweise auch für die Pfropfcopolymerisation verwendet wird.

Ein Vernetzungsprodukt, auf welches ein vinylishes Monomer aufgepfropft werden soll, wird beispielsweise in einer Lösung, enthaltend ein vinylishes Monomer, beispielsweise für 2 bis 15 Minuten gequollen, aus der Lösung entfernt, und dann thermisch oder mit energiereicher Strahlung gemäss der nachstehenden Methoden pfropfcopolymerisiert.

Die Pfropfpolymerisation, in der thermischen Variante, wird vorzugsweise in einem Temperaturbereich von 0 bis 150°C und stärker bevorzugt in einem Bereich von 20 bis 100°C durchgeführt. Die Reaktionszeiten liegen typischerweise im Bereich von etwa 5 Minuten bis zu etwa 12 Stunden, vorzugsweise in einem Bereich von 0.5 bis 4 Stunden. Falls erforderlich wird unter Argon oder Stickstoff als Schutzgas gearbeitet.

Wird die Pfropfpolymerisation unter dem Einfluss energiereicher Strahlung ausgeführt, so wird typischerweise mit UV-Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt, üblicherweise bei Raumtemperatur und typischerweise für etwa 2 bis 10 Minuten (z.B. mit einer 2000 Watt UV Hochdrucklampe). Falls erforderlich wird unter Argon oder Stickstoff als Schutzgas gearbeitet.

Das Ausmass, in dem ein vinylishes Monomer aufgepfropft wird, ist typischerweise abhängig von der Beschaffenheit eines Vernetzungsproduktes einerseits, und von dem vinylishen Monomer andererseits. Je mehr ungesättigte Kohlenstoff-Kohlenstoff

Bindungen ein Vernetzungsprodukt im allgemeinen noch aufweist, desto mehr vinylishes Monomer kann üblicherweise auch aufgepfropft werden. Ein weiterer Faktor ist z.B. die sterische Hinderung sowohl beim Grundkörper wie auch bei einem vinylishen Monomer, die z.B. darüber entscheidet wieviel eines Monomers aufgepfropft werden kann.

Ein auf ein Vernetzungsprodukt (Primärpolymer) aufgepfropftes vinylishes Monomer stellt ein Sekundärpolymer dar, welches das Vernetzungsprodukt entweder teilweise oder vollständig durchdringt, oder es bildet eine aufgepfropfte Schicht. Die Schichtdicke eines Pfpfropfpolymer, die typischerweise durch die Dauer einer Pfpfropfcopolymerisation gesteuert werden kann, liegt im allgemeinen im Bereich von 1 bis 200 μm , bevorzugt im Bereich von 1 bis 150 μm und insbesondere im Bereich von 1 bis 100 μm .

Das Mengenverhältnis Primärpolymer zu Sekundärpolymer kann in weiten Grenzen variieren, es liegt bevorzugt in einem Bereich von 10 : 90 bis 90 : 10 Gew.%.
.

Wird ein Sekundärpolymer mit einem hydrophilen vinylishen Monomer aufgepfropft, so richtet sich die Menge von hydrophilen vinylishen Monomer bevorzugt nach dem Wassergehalt des Endproduktes, des Pfpfropfcopolymer, der z.B. bevorzugt bis zu 50 Gew.% und insbesondere von 15 - 35 Gew.% betragen soll.

Unter einem hydrophoben vinylishen Monomer wird ein Monomer verstanden, das als Homopolymer typischerweise ein Polymer ergibt, das wasserunlöslich ist und weniger als 10 Gewichtsprozent Wasser absorbieren kann.

Analog wird unter einem hydrophilen vinylishen Monomer ein Monomer verstanden, das als Homopolymer typischerweise ein Polymer ergibt, das wasserlöslich ist oder mindestens 10 Gewichtsprozent Wasser absorbieren kann.

Geeignete hydrophobe vinyliche Monomere umfassen, ohne dass diese Aufzählung abschliessend wäre, C_1 - C_{18} -Alkyl- und C_3 - C_{18} -Cycloalkylacrylate und -methacrylate, C_3 - C_{18} -Alkylacrylamide und -methacrylamide, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinyl- C_1 - C_{18} -alkanoate, C_2 - C_{18} -Alkene, C_2 - C_{18} -Haloalkene, Styrol, Niederalkylstyrol, Niederalkylvinylether, C_2 - C_{10} -Perfluoralkyl-acrylate und -methacrylate oder entsprechend partiell fluorierte Acrylate und

Methacrylate, C_3 - C_{12} -Perfluoralkyl-ethyl-thiocarbonylaminoethyl-acrylate und methacrylate, Acryloxy und Methacryloxy-alkylsiloxane, N-Vinylcarbazol, C_1 - C_{12} -Alkylester der Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure und dergleichen. Bevorzugt sind z.B. Acrylnitril, C_1 - C_4 -Alkylester von vinyllisch ungesättigten Carbonsäuren mit 3 bis 5 Kohlenstoffatomen oder Vinylester von Carbonsäuren mit bis zu 5 Kohlenstoffatomen.

Beispiele geeigneter hydrophober vinyllischer Monomere umfassen Methylacrylat, Ethylacrylat, Propylacrylat, Isopropylacrylat, Cyclohexylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Propylmethacrylat, Butylacrylat, Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbutyrat, Vinylvalerat, Styrol, Chloropren, Isopren, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, 1-Buten, Butadien, Methacrylnitril, Vinyltoluol, Vinylethylether, Perfluorhexylethylthiocarbonylaminoethylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Trifluorethylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, Hexafluorbutylmethacrylat, Tris-trimethylsilyloxy-silylpropylmethacrylat, 3-Methacryloxypropylpentamethyldisiloxan und Bis(methacryloxypropyl)-tetramethyldisiloxan.

Bevorzugte Beispiele hydrophober vinyllischer Monomere sind, Tris-trimethylsilyloxysilylpropylmethacrylat, Methylmethacrylat, Trifluorethylmethacrylat und Hexafluorisopropylmethacrylat.

Geeignete hydrophile vinyllische Monomere umfassen, ohne dass diese Aufzählung abschliessend wäre, durch Hydroxy substituierte Niederalkylacrylate und -methacrylate, Acrylamid, Methacrylamid, Niederalkylacrylamide und -methacrylamide, ethoxylierte Acrylate und Methacrylate, durch Hydroxy substituierte Niederalkylacrylamide und Methacrylamide, durch Hydroxy substituierte Niederalkylvinylether, Natriumvinylsulfonat, Natriumstyrolsulfonat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, N-Vinylpyrrol, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 2- und 4-Vinylpyridin, vinyllisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Aminoniederalkyl- (wobei der Begriff "Amino" auch quaternäres Ammonium umfasst), Mononiederalkylamino-niederalkyl- und Diniederalkylamino-niederalkylacrylate und -methacrylate, Allylalkohol und dergleichen. Bevorzugt sind z.B. N-Vinyl-2-pyrrolidon, Acrylamid, Methacrylamid, durch Hydroxy substituierte Niederalkyl(meth)acrylate, durch Hydroxy substituierte Niederalkylacrylamide und -methacrylamide und vinyllisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen.

Beispiele geeigneter hydrophiler vinylischer Monomere umfassen Hydroxyethylmethacrylat, Hydroxyethylacrylat, Hydroxypropylacrylat, Ammoniumethylmethacrylat-hydrochlorid, Acrylamid, Methacrylamid, N,N-Dimethylacrylamid, N-(meth)acryloylmorpholin, Allylalkohol, Vinylpyridin, Glycerinmethacrylat, N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)acrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon, (Meth)acrylsäure, Methacrylsäure und dergleichen.

Bevorzugte hydrophile vinylische Monomere sind N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon, Glycerinmethacrylat, (Meth)acrylsäure und N-(meth)acryloylmorpholin.

Unter einem vernetztem Polymer wird vor- und nachstehend sowohl ein Vernetzungsprodukt als auch ein Pfropfcopolymer verstanden, vorausgesetzt es wird nicht ausdrücklich etwas anderes gesagt. In einer bevorzugten Bedeutung wird unter einem vernetzten Polymer ein Pfropfcopolymer verstanden.

Alkyl weist bis zu 20 Kohlenstoffatome auf und kann geradkettig oder verzweigt sein. Alkyl steht bevorzugt für Niederalkyl, das bis zu 8 Kohlenstoffatome und weiter bevorzugt bis zu 4 und insbesondere bis zu 2 C-Atome aufweist. Geeignete Beispiele umfassen Dodecyl, Octyl, Hexyl, Pentyl, Butyl, Propyl, Ethyl, Methyl, 2-Propyl, 2-Butyl oder 3-Pentyl.

Aryl steht für eine carbocyclische aromatische Verbindung mit bis zu 20 C-Atomen, die unsubstituiert oder durch vorzugsweise Niederalkyl oder Niederalkoxy substituiert ist. Beispiele sind Phenyl, Toluy, Xylyl, Methoxyphenyl, t-Butoxyphenyl, Naphthyl oder Phenantryl.

Der Begriff "nieder" bedeutet im Rahmen dieser Erfindung im Zusammenhang mit Resten und Verbindungen, soweit er nicht abweichend definiert ist, insbesondere Reste oder Verbindungen mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, vorzugsweise mit bis zu 6 und insbesondere mit bis zu 4 Kohlenstoffatomen.

Fluorhaltiges Niederalkyl steht für ein lineares oder verzweigtes Niederalkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen, das teilweise oder vollständig durch Fluor substituiert ist. Beispiele hierfür sind Trifluormethyl, Difluormethyl, Hexafluorpropyl oder 1,1,1-Trifluorpropyl.

Alkenyl weist bis 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf und kann linear oder verzweigt sein. Alkenyl steht insbesondere für Niederalkenyl mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen. Beispiele für Alkenyl sind Vinyl, Allyl, 1-Propen-2-yl, 1-Buten-2- oder -3- oder -4-yl, 2-Buten-3-yl, die Isomeren von Pentenyl, Hexenyl oder Octenyl.

Alkynyl weist bis 2 bis 20 Kohlenstoffatome auf und kann linear oder verzweigt sein. Alkynyl steht insbesondere für Niederalkynyl mit 2 bis 8 C-Atomen, bevorzugt 2 bis 6 C-Atomen und insbesondere 2 bis 4 C-Atomen. Beispiele für Alkynyl sind Ethynyl, Propargyl, 1-Butin-1-, 3- oder -4-yl, die Isomeren von Pentinyl, Hexinyl oder Octinyl.

Halogen steht insbesondere für Fluor, Chlor, Brom oder Jod, bevorzugt für Fluor, Chlor und Brom und speziell für Fluor und Chlor.

Alkoxy weist bis zu 20 Kohlenstoffatome auf und steht bevorzugt für Niederalkoxy. Niederalkoxy weist bis zu 8 Kohlenstoffatome auf, vorzugsweise bis zu 6 Kohlenstoffatome, und ist z.B. Methoxy, Ethoxy, Propoxy, Butoxy, tert.-Butoxy oder Hexyloxy.

Trialkylsilyl steht für Silyl das unabhängig voneinander drei Alkylgruppen trägt. Trialkylsilyl steht bevorzugt für Triniederalkylsilyl. Beispiele für Triniederalkylsilyl sind t-Butyl-dimethylsilyl, Thexyl-dimethylsilyl oder Trimethylsilyl.

Die Erfindung betrifft ferner Verfahren zur Herstellung der erfindungsgemässen vernetzten Polymere. Ein ungesättigtes Polymer (a), beispielsweise Polybutadien, wird z.B. mit einem Polysiloxan-dihydrid, beispielsweise im Verhältnis 1 : 1 oder 2 : 1, vermischt, wobei üblicherweise ein geeignetes Lösungsmittel verwendet wird; das resultierende Gemisch wird dann vorzugsweise entgast, üblicherweise mit einem geeigneten Katalysator versetzt und bevorzugt unter Schutzgas beispielsweise in eine Form, z.B. eine Kontaktlinseform gefüllt; die Formen werden geschlossen und typischerweise während 0.5 - 12 Stunden auf 20 - 100°C erwärmt, bis alle H-Si Gruppen umgesetzt sind, was geeigneterweise mittels einer IR-spektroskopischen Messung bestimmt werden kann; schliesslich werden die vernetzten Formkörper entfernt.

Diese Formkörper enthaltend ein (primäres, wie vorstehend beschriebenes) Vernetzungsprodukt können typischerweise in einem zweiten Schritt pfropfcopolymerisiert werden, z.B. wie folgt:

Die Formkörper werden z.B. in eine Lösung getaucht, die vinylisches Monomer sowie gegebenenfalls einen Pfropfcopolymerisationskatalysator enthalten, und für beispielsweise 10 Minuten gequollen; die gequollenen Formkörper werden im allgemeinen aus der Lösung entfernt, und schliesslich typischerweise unter Schutzgas erwärmt sowie, alternativ oder additiv dazu, mit z.B. UV-Licht geeigneter Wellenlänge bestrahlt.

Alternativ können die zwei Verfahrensschritte auch in umgekehrter Reihenfolge ausgeführt werden, nämlich z.B. folgendermassen:

Ein vinylisches Monomer kann zunächst auf ein ungesättigtes Polymer (a) aufgefropft werden, typischerweise unter den vorstehend genannten Pfropfcopolymerisationsbedingungen, und kann dann in einem zweiten Schritt mit einem Polysiloxan (b), enthaltend Hydrosilangruppen, vernetzt werden, üblicherweise unter den vorstehend beschriebenen Vernetzungsbedingungen einer Hydrosilylierungsreaktion.

Die erfindungsgemässen Polymere können auf an sich bekannte Weise zu Formkörpern verarbeitet werden, insbesondere zu Kontaktlinsen, beispielsweise indem die Vernetzung der Polymere in einer geeigneten Kontaktlinsenform erfolgt. Ein weiterer Gegenstand der Erfindung ist daher auf Formkörper und insbesondere auf Kontaktlinsen gerichtet, die im wesentlichen oder vollständig aus einem erfindungsgemässen Vernetzungsprodukt und insbesondere einem Pfropfcopolymer bestehen. Weitere Beispiele für erfindungsgemässe Formkörper, neben Kontaktlinsen, sind biomedizinische Artikel oder speziell ophthalmische Formkörper, z.B. künstliche Hornhaut, Intraokularlinsen, Augenverbände, Formkörper, die in der Chirurgie Verwendung finden können, wie Herzklappen, künstliche Arterien oder dergleichen, ferner Beschichtungen, Filme oder Membranen, z.B. Membranen für Diffusionskontrolle, photostrukturierbare Folien für Informationsspeicherung, oder Photoresistmaterialien, z.B. Membranen oder Formkörper für Aetzresist oder Siebdruckresist, ferner Partikel, insbesondere Mikropartikel, Kapseln, insbesondere Mikrokapseln, Filme und Pflaster für Drug Delivery Systeme.

Kontaktlinsen, insbesondere weiche, die ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer enthalten, weisen eine Palette ungewöhnlicher und äusserst vorteilhafter Eigenschaften auf. Unter diesen Eigenschaften sind beispielsweise ihre ausgezeichnete Verträglichkeit mit der menschlichen Cornea (gegebenenfalls nach einer geeigneten Oberflächenbehandlung (z.B. Plasma-Hydrophilierung)) sowie mit der Tränenflüssigkeit zu nennen, die auf einem ausgewogenen Verhältnis von Wassergehalt, Sauerstoffdurchlässigkeit und mechanischen sowie adsorptiven Eigenschaften beruhen. Aufgrund ihrer günstigen Permeabilitätseigenschaften bezüglich verschiedenartiger Salze, Nährstoffe, Wasser sowie diverser anderer Komponenten der Tränenflüssigkeit und Gase (CO_2 , O_2) beeinträchtigen erfindungsgemässe Kontaktlinsen die natürlichen metabolischen Prozesse in der Cornea nur unwesentlich oder gar nicht. Im Gegensatz zu vielen Siloxan-haltigen Kontaktlinsen aus dem Stand der Technik, zeigen Linsen, die ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer als wesentlichen Bestandteil enthalten hohe Formbeständigkeit und ausgezeichnete Lagerstabilität.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen, die im wesentlichen oder vollständig aus einem erfindungsgemässen Vernetzungsprodukt oder einem erfindungsgemässen Pfcopolymer bestehen.

Ein weiterer Gegenstand ist gerichtet auf Kontaktlinsen, die im wesentlichen oder vollständig aus einem erfindungsgemässen Pfcopolymer bestehen, wobei der Wassergehalt insbesondere in einem Bereich von 15 - 30 Gew.% liegt.

Erfindungsgemässe Kontaktlinsen mit einem bevorzugten Wassergehalt in einem Bereich von 15 - 30 Gew.% zeigen auch eine hohe Wasserdurchlässigkeit und ferner eine vorteilhafte Beweglichkeit auf dem Auge.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf Kontaktlinsen, die im wesentlichen aus einem erfindungsgemässen vernetzten Polymer bestehen, wobei es sich um schwach wasserhaltige, flexible gasdurchlässige (RGP) Kontaktlinsen handelt.

Alle die vorstehend genannten Vorteile gelten naturgemäss nicht nur für Kontaktlinsen, sondern auch für andere erfindungsgemässe Formkörper.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist gerichtet auf die Verwendung eines erfindungsgemässen vernetzten Polymers für die Beschichtung von einem Grundmaterial, wie z.B. Glas, Keramik oder Metall, sowie bevorzugt von Polymersubstraten, wie z.B. ophthalmisch verwendbaren Produkten wie Kontaktlinsen, Intraokularlinsen oder Augenverbände, sowie von medizinisch verwendbaren Produkten z.B. in chirurgischen oder pharmazeutischen Systemen, wobei in den letztgenannten Fällen (ophthalmische Verwendungen) hydrophile Beschichtungen (Coatings) bevorzugt sind.

Ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer ist auch geeignet, um als Hornhautimplantat oder künstliche Hornhaut (corneal implant, artificial cornea) verwendet zu werden; ferner als Zellwachstumssubstrate, als Material für die Befestigung und die Züchtung von Tierzellen in vitro und in vivo, als medizinische Implantate wie z.B. implantierbare semipermeable Membranmaterialien, als Gewebsimplantate für die kosmetische Chirurgie, als Implantat, das hormonausscheidende Zellen enthält, wie z.B. Pankreas-Inselzellen, als Brustimplantat oder als künstliches Gelenk und dergleichen.

Ein weiterer Gegenstand der vorliegenden Erfindung ist daher gerichtet auf ein Hornhautimplantat, das aus einem vorstehend beschriebenen vernetzten Polymer hergestellt ist. Ein genanntes Hornhautimplantat kann mit dem gleichen Verfahren hergestellt werden, wie vorstehend bei der Herstellung von Kontaktlinsen beschrieben worden ist. Hornhautimplantate können mit konventionellen chirurgischen Verfahren eingepflanzt werden, z.B. unter, in oder durch das Epithelgewebe der Hornhaut oder in die Stroma der Hornhaut oder in andere Gewebsschichten der Hornhaut. Solche Implantate können die optischen Eigenschaften der Hornhaut ändern, z.B. im Sinne einer Korrektur eines visuellen Defizits und / oder indem das Erscheinungsbild des Auges verändert wird, wie z.B. die Pupillenfärbung. Ein Hornhautimplantat kann das Gebiet über der optischen Achse umfassen, das bei der Implantation die Pupille bedeckt und Sehfähigkeit vermittelt, ferner das Gebiet, das die Peripherie der optischen Achse umgibt. Das Implantat kann über den gesamten Bereich die gleichen visuellen Eigenschaften besitzen.

Es wurde gefunden, dass der Durchfluss von hochmolekularen Komponenten von Gewebeflüssigkeit, beispielsweise von Proteinen oder Glykoproteinen, wie z.B. Wachstumsfaktoren, Peptide, Hormone oder Proteine, die verantwortlich sind für den Transport von essentiellen

Metallionen durch ein Hornhautimplantat, insbesondere zwischen Epithelzellen und Stromazellen und selbst hinter die Endothelschicht, wichtig ist sowohl für ein Überleben von Gewebe als auch für die Lebensfähigkeit von Gewebe ausserhalb und innerhalb eines Hornhautimplantats. Ein Hornhautimplantat wird daher bevorzugt hergestellt mit einer Porosität, die ausreicht, um Flüssigkeitskomponenten von Gewebe mit einem Molekulargewicht von $> 100'000$ Dalton durchzulassen, wobei ein Durchfluss von Komponenten von Gewebsflüssigkeit gewährleistet ist zusätzlich zu einem Durchfluss von niedermolekularen Nährstoffkomponenten wie z.B. Glucose, Fette oder Aminosäuren oder Atemgase zwischen Zellen beidseits eines Implantates.

Die Porosität eines Hornhautimplantates ist entweder gegeben durch das Polymermaterial selbst aus dem es hergestellt wird. Andererseits können Poren zusätzlich in ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer eingebaut werden, nämlich durch eines der zahlreichen bekannten Verfahren, die beispielsweise beschrieben sind in WO 90/07575, WO91/07687, US5'244'799, US5'238'613, US 4'799'931 oder US 5'213'721.

Gleichgültig mit welcher Methode die erforderliche Porosität eines erfindungsgemässen Implantates ausgebildet wird, ein Implantat hat vorzugsweise eine Porosität die ausreicht, um Proteine und andere biologische Makromoleküle mit einem Molekulargewicht bis zu oder grösser als $10'000$ Dalton durchzulassen, wie beispielsweise ein Molekulargewicht von $10'000 - 1'000'000$ Dalton, aber nicht so gross, dass ganze Zellen passieren können und in das Gebiet über der optischen Achse des Implantates eindringen können. Wo die Porosität des Implantates durch Poren ermöglicht wird, enthält das Gebiet über der optischen Achse eine Vielzahl von Poren, dessen Zahl nicht beschränkt sein soll, die aber ausreichen soll, um zwischen dem äusseren und dem inneren Gebiet eines Implantates freien Durchfluss von Gewebekomponenten zu ermöglichen. Die Poren, die über dem Gebiet der optischen Achse liegen, verursachen vorzugsweise keine Streuung von sichtbarem Licht in einem Ausmass, das sich als problematisch hinsichtlich einer Sehkorrektur auswirken würde. Mit dem Begriff einer Pore wird vor- und nachstehend eine Pore verstanden, die keine geometrische Einschränkungen aufweist und sowohl eine regelmässige als auch eine unregelmässige Morphologie aufweist. Die Angabe einer Porengrösse bedeutet nicht, dass alle Poren den gleichen Durchmesser aufweisen. Vielmehr handelt es sich um einen durchschnittlichen Durchmesser.

Auf dem Gebiet ausserhalb der optischen Achse kann das Hornhautimplantat die gleiche Porosität aufweisen wie im Gebiet über der optischen Achse. Dieses periphere Gebiet eines Implantates, das das Gebiet der optischen Achse umgibt, wird auch als Schürze (skirt) bezeichnet, und kann aber im Gegensatz zum Gebiet der optischen Achse ein Einwachsen von Hornhautzellen zulassen, wodurch eine Verankerung des Implantates am Auge geschieht.

Die Porosität in der Schürze kann auch ein eigenständiges Merkmal des Materials sein, aus dem die Schürze hergestellt wird. Ist die Schürze aus dem gleichen Material wie das Material über der optischen Achse, so können Poren mit unterschiedlichem Durchmesser einerseits an der Schürze und zum andern über der optischen Achse eingebaut werden. Andererseits kann die Schürze aus einem andern Material hergestellt werden als das Material über der optischen Achse, wobei wie vorstehend ausgeführt wurde, die Porosität in der Schürze grösser sein soll als jene über der optischen Achse. Eine Schürze besteht vorzugsweise aus einem optisch klaren Polymer wie eines über der optischen Achse; die Schürze kann aber auch aus einem optisch nicht-klaren Material bestehen, oder sie wird hergestellt aus porösem Material, das optisch nicht klar ist.

Ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer kann die Besiedelung mit Gewebezellen wie beispielsweise vaskuläre Endothelzellen, Fibroblasten oder in Knochen gebildete Zellen unterstützen, wobei es nicht notwendig ist, dass eine spezifische Oberflächenbeschaffenheit vorhanden ist, um die Zelladhäsion und das Zellwachstum zu stimulieren. Dies ist vorteilhaft, da die Verfahrenskosten klein gehalten werden können. Andererseits kann ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer mit einer bekannten Technik an seiner Oberfläche modifiziert werden, wie z.B. die Plasmabehandlung einer Oberfläche mittels Radiofrequenz-Glimmentladung, beispielsweise wie in US 4'919'659 oder in WO 89/00220 beschrieben, oder durch Bestrahlung oder mit einer chemischen Behandlung.

Ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer kann mit einer oder mit mehreren Komponenten auf seiner Oberfläche beschichtet werden, um beispielsweise das Wachstum von Gewebe zu fördern. Solche Materialien sind beispielsweise Fibronectin, Chondroitinsulfat, Collagen, Laminin, Zellanheftungsproteine, Globulin, Chondronectin, epidermale Wachstumsfaktoren, Muskelfaserproteine, und / oder Derivate davon, aktive Fragmente

und Mischungen davon. Fibronectin, epidermale Wachstumsfaktoren und / oder deren Derivate, aktive Fragmente und Mischungen davon sind speziell nützlich. Eine solche Oberflächenbeschichtung kann falls erforderlich auch nach einer oben beschriebenen Oberflächenmodifikation vorgenommen werden. Ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer kann vorteilhafterweise mehrere der genannten Eigenschaften in sich vereinigen, wie z.B. das Anheften an Zellen mit guter Biostabilität sowie Resistenz gegenüber Ablagerungen.

Die mechanischen Eigenschaften eines erfindungsgemässen vernetzten Polymers sind geeignet, um als Hornhautimplantat verwendet zu werden, wobei das Material vorzugsweise einen Elastizitätsmodul von 0.5 - 10 MPa aufweist. Ein genannter Elastizitätsmodul verleiht einem Hornhautimplantat eine geeignete Flexibilität, um das Einfügen ins Auge zu ermöglichen, wie beispielsweise über dem Gebiet der Bowman'schen Membran.

Ein erfindungsgemässes vernetztes Polymer kann ferner verwendet werden als Zellwachstumsunterlage, z.B. als Zellkulturgerät, z.B. Geschirr, Flaschen, Schalen und ähnliches, ferner in biologischen Reaktoren wie beispielsweise in der Herstellung von wertvollen Proteinen und anderen Zellkulturkomponenten.

Die nachfolgenden Beispiele erläutern den Gegenstand der Erfindung, ohne ihn jedoch etwa auf den Umfang der Beispiele zu beschränken. Prozente bei Mengenangaben sind Gewichtsprozente soweit nicht ausdrücklich anders angegeben. Temperaturen sind in Grad Celsius angegeben.

Beispiel 1

2.2 g Poly(1,2-syndiotaktisches)-butadien (Polysciences Inc.) mit einem mittleren Molekulargewicht von 100'000 g/Mol werden in einem Dreihalskolben vorgelegt. Unter Stickstoff und unter Rühren werden 50 ml absolutes Dimethoxyethan (DME) zugegeben und kurz auf 60°C erwärmt. Dann wird auf Raumtemperatur (RT) gekühlt und eine Lösung von 1.1 g H - Siloxan (Versuchsprodukt 1085 von Goldschmidt AG) in 5 ml absolutem DME langsam zugegeben. Es wird auf 40°C erwärmt, so dass eine homogene Lösung entsteht (ca. 10 Minuten). Es wird erneut auf RT gekühlt und dann 1 Stunde lang Stickstoff durch diese Mischung geleitet. Danach wird auf 40°C erwärmt und unter Rühren 2 Tropfen des Kata-

lysators Platin-divinyltetramethyl-disiloxan (PC 072, ABCR) zugegeben. Nach 5 Minuten Rühren wird mit dieses Reaktionsgemisch zu einem 1.0 mm dicken Film zwischen zwei Glasplatten gegossen. Dieser Film wird zwischen den Glasplatten unter Stickstoff bei 60°C für 16 Stunden belassen. Dann wird auf RT gekühlt, die Glasplatten werden entfernt, der verbleibende hochelastische, optisch klare Film wird mit Ethanol extrahiert und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 2

In Analogie zu Beispiel 1 wurden 2.2 g Poly(1,2-syndiotaktisches)-butadien und 4.4 g H - Siloxan (Versuchsprodukt K-3272, Goldschmidt AG) in DME umgesetzt.

Der Film dieses Beispiels ist ziemlich spröde.

Beispiel 3

1.1 g Poly(1,2-syndiotaktisches)-butadien werden in 20 ml absolutem THF und unter Erwärmen auf 40°C unter Stickstoff gelöst. Hierzu werden 1.1 g H - Siloxan (Versuchsprodukt 1085 von Goldschmidt AG) gegeben und bei dieser Temperatur 10 Minuten ausgerührt. Dann wird auf RT gekühlt und entgast, indem man noch eine Stunde lang Stickstoff durch die Lösung leitet. Hierauf werden 2 Tropfen des Katalysators Platin-divinyltetramethyl-disiloxan (PC 072, ABCR) zugegeben und 5 Minuten verrührt. Danach wird ein 1.0 mm dicker Film zwischen 2 Glasplatten gegossen. Der Film wird zwischen den Glasplatten unter Stickstoff bei 60°C für 16 Stunden belassen. Dann wird auf RT gekühlt, die Glasplatten werden entfernt, der verbleibende Film wird einmal mit THF und zweimal mit Isopropanol extrahiert und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 4

2.2 g Poly(1,2-syndiotaktisches)-butadien werden in 30 ml Methylcyclohexan (MCH) bei 40°C unter Stickstoff gelöst. Eine Lösung von 2 g H - Siloxan (Versuchsprodukt K-3272, Goldschmidt AG) in 5 ml MCH wird langsam zugegeben und für 5 Minuten verrührt. Dann wird auf RT gekühlt und für 30 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet. Danach gibt man 3 Tropfen des Katalysators Platin-divinyltetramethyl-disiloxan (PC 072, ABCR) in 1 ml MCH zu., und erwärmt auf 50°C unter Rühren für 3 Minuten. Danach wird ein 1.5 mm dicker Film zwischen 2 Glasplatten gegossen. Der Film wird zwischen den Glasplatten unter Stickstoff bei 60°C für 16 Stunden belassen. Dann wird auf RT gekühlt, die Glasplatten werden

entfernt, der verbleibende Film wird mit THF extrahiert und dann bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 5

In Analogie zu Beispiel 4 wird ein Polymerfilm hergestellt mit den folgenden Komponenten: 3.3 g Poly(1,2-syndiotaktisches)-butadien und 2.0 g H - Siloxan (Versuchsprodukt K-3272, von Goldschmidt AG).

Beispiel 6

In Analogie zu Beispiel 4 wird ein Polymerfilm hergestellt mit den folgenden Komponenten: 3.0 g Poly(1,2-syndiotaktisches)-butadien und 2.0 g H - Siloxan (Versuchsprodukt 1085 von Goldschmidt AG).

Beispiel 7

7.0 g Hydroxylterminiertes Polybutadien (Polysciences Inc., Katalog Nr. 06508, mittleres Molekulargewicht ca. 2800) werden unter Stickstoff und Rühren in 9 ml MCH gelöst. In diese Lösung werden 3.5 g H - Siloxan (Versuchsprodukt 1085 von Goldschmidt AG) eingerührt. Dann wird für 30 Minuten Stickstoff durch die Lösung geleitet. Hierzu gibt man 3 Tropfen des Katalysators Platin-divinyltetramethyl-disiloxan (PC 072, ABCR) und rührt weitere 10 Minuten. Mit einem Teil dieser Lösung werden Polypropylen Kontaktlinsen-Förmchen (Molds) mit einem Durchmesser von 21 mm und einer Mittenhöhe von 0.5 mm gefüllt und dann mit einem lose sitzenden Polypropylendeckel verschlossen. Diese Förmchen werden für 12 Stunden unter Stickstoff erwärmt (60°C).

Danach werden die Förmchen geöffnet, die Linsen entfernt, mit THF/Aceton (1:1) extrahiert und bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Beispiel 8

In Analogie zu Beispiel 7 werden Linsen hergestellt, ausgehend von 6 g Hydroxyl-terminiertem Polybutadien (Polysciences Inc., Katalog Nr. 06508) und 4.0 g H-Siloxan (Versuchsprodukt 1085 von Goldschmidt AG).

Eigenschaften der Polymere aus den Beispielen

Beispiel	Polybutadien (PB) mittleres MG	H-Siloxan (HS) mittleres MG	Verhältnis PB / HS	Shore A Härte
1	100'000	566	2 : 1	42
3	100'000	566	1 : 1	43
4	100'000	2200	1 : 1	52
5	100'000	2200	3 : 2	62
6	100'000	566	3 : 2	46
7	3000	566	2 : 1	63
8	3000	566	3 : 2	57

Eigenschaften der Polymere aus den Beispielen

Beispiel	E-Modulus (MPa)	O ₂ Dk (Barrer)	Bruchdehnung (%)	Extrahierbare Anteile (%)
1	1.27	152	370	3.1
3	0.74	105	80	3.5
4	1.13	196	420	2.5
5	1.21	159	430	2.7
6	0.82	129	174	4.5
7	1.24	57	52	2.9
8	0.84	55	67	4.71

Beispiel 9

In Analogie zu Beispiel 4 wird ein Polymerfilm hergestellt und ein 2 x 1 cm grosses Stück davon für 10 Minuten in eine Lösung getaucht, die 2.6 g N-Vinylpyrrolidon (NVP), 6.4 g Methylethylketon und 0.2 g Irgacure®184 (Photoinitiator Ciba-Geigy) enthält. Der gequollene Film wird dann entnommen und mit Methylethylketon abgespült und mit Fliesspapier abge-

trocknet. Der so präparierte Film wird beidseitig je 2 Minuten mit UV (2000 W) bestrahlt. Dann wird der Film für 12 Stunden mit Methylethylketon extrahiert und danach bis zur Gewichtskonstanz getrocknet.

Kontaktwinkel	Advancing Angle	Receding Angle
vor der NVP-Modifikation	111	71
nach der NVP-Modifikation	97	38

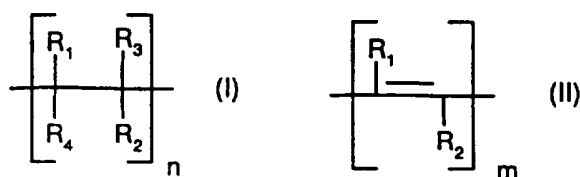
Beispiel 10

In Analogie zu Beispiel 9 wurde der Polymerfilm aus Beispiel 4 mit einer Lösung behandelt, die 2.6 g Dimethylacrylamid (DMA), 4 g Methylethylketon und 0.2 g Irgacure®184 (Photo-initiator Ciba-Geigy) enthält. Es wird wie in Beispiel 9 zehn Minuten getaucht, gespült und mit UV bestrahlt.

Kontaktwinkel	Advancing Angle	Receding Angle
vor der DMA-Modifikation	111	71
nach der DMA-Modifikation	92	44

Ansprüche

1. Vernetzungsprodukt, erhältlich durch Umsetzen eines ungesättigten Polymers (a) und eines Polysiloxans (b) enthaltend Hydrosilangruppen.
2. Pfropfcopolymer, erhältlich durch Umsetzen eines Vernetzungsprodukts mit einem hydrophilen oder hydrophoben Monomer, wobei das Vernetzungsprodukt erhältlich ist durch Umsetzung eines ungesättigten Polymers (a) mit einem Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilangruppen.
3. Vernetztes Polymer gemäss Anspruch 1 oder 2, wobei das ungesättigte Polymer (a) eine Verbindung darstellt, die sich wiederholende Einheiten enthält, die ausgewählt sind aus Einheiten der Formel (I) und (II),



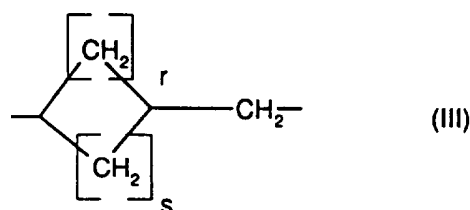
wobei R_1 für Wasserstoff, Alkyl oder Trialkyl-silyl steht;

R_2 für Alkyl steht, das unsubstituiert oder durch Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Hydroxy, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Aryl substituiert ist; Alkenyl, das unsubstituiert oder durch Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Aryl substituiert ist; oder Alkynyl, das unsubstituiert oder durch Alkoxy, Alkoxy-carbonyl, Hydroxycarbonyl, Halogen oder Aryl substituiert;

R_3 und R_4 unabhängig voneinander für Wasserstoff oder Alkyl stehen;

oder R_2 und R_3 zusammen für $-(CH_2)_q-$ stehen, wobei q eine ganze Zahl von 3 bis 5

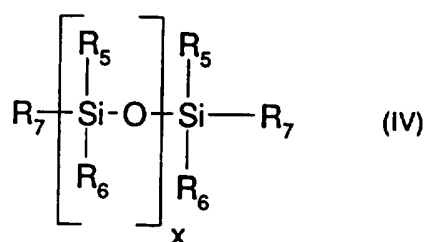
bedeutet, oder R_2 und R_3 zusammen für einen zweiwertigen Rest der Formel (III) stehen,



wobei r und s unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 1 bis 3 stehen;

R_3 und R_4 zusammen für $-(CH_2)_p-$ stehen, wobei p eine ganze Zahl von 3 bis 5 bedeutet; n und m unabhängig voneinander für eine ganze Zahl von 10 bis 100 000 stehen; und die Summe von n und m ebenfalls für eine ganze Zahl von 10 bis 100 000 steht.

4. Polymer gemäss Anspruch 1 oder 2, wobei das Polysiloxan (b) enthaltend Hydrosilan-
gruppen für eine Verbindung der Formel (IV) steht,



wobei der Index x für 1 bis 1000 steht; und

die Reste R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder fluorhaltiges Niederalkyl stehen, mit der Massgabe, dass in einer Verbindung der Formel (IV) mindestens zwei der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten.

5. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) sich wiederholende Einheiten enthält, die ausgewählt sind aus Einheiten der Formel (I) und (II), worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 Niederalkenyl oder durch Halogen substituiertes Niederalkenyl bedeutet.

6. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) sich wiederholende Einheiten enthält, die ausgewählt sind aus Einheiten der Formel (I) und (II), worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 für Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen steht.

7. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) sich wiederholende Einheiten der Formel (I) enthält, worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 für Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen steht.

8. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) sich wiederholende Einheiten der Formel (II) enthält, worin R_1 für Triniederalkylsilyl und R_2 für Niederalkyl steht.

9. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) alternierend sich wiederholende Einheiten der Formel (I) und (II) enthält, worin R_1 , R_3 und R_4 für Wasserstoff stehen und R_2 für Niederalkyl oder Niederalkenyl mit bis zu 4 C-Atomen steht.
10. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) ausgewählt ist aus syndiotaktischem Poly-1,2-butadien, Poly-1,4-butadien und Polyisopren.
11. Polymer gemäss Anspruch 4, wobei das Polysiloxan (b) für eine Verbindung der Formel (IV) steht und die Reste R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder fluorhaltiges Niederalkyl stehen, wobei höchstens etwa 20% der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten.
12. Polymer gemäss Anspruch 4, wobei das Polysiloxan (b) für eine Verbindung der Formel (IV) steht und die Reste R_5 , R_6 und R_7 unabhängig voneinander für Wasserstoff, Alkyl, Alkoxy, Phenyl oder fluorhaltiges Niederalkyl stehen und wobei genau zwei der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten.
13. Polymer gemäss Anspruch 12, wobei die beiden Reste R_7 Wasserstoff bedeuten.
14. Polymer gemäss Anspruch 4, wobei das Polysiloxan (b) für eine Verbindung der Formel (IV) steht, zwei Silicium-Wasserstoff-Bindungen endständig angeordnet sind und die Reste R_5 und R_6 für Alkyl, fluorhaltiges Niederalkyl oder Phenyl, insbesondere Niederalkyl, wie Methyl oder Ethyl, oder Phenyl stehen.
15. Polymer gemäss Anspruch 14, wobei die Reste R_5 und R_6 für Niederalkyl mit bis zu 8 Kohlenstoffatomen und insbesondere für Methyl stehen.
16. Polymer gemäss Anspruch 4, wobei das Polysiloxan (b) für eine Verbindung der Formel (IV) steht, und die Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff, fluorhaltiges Niederalkyl, Alkyl oder Phenyl, insbesondere Wasserstoff, Niederalkyl, wie Methyl oder Ethyl, oder Phenyl bedeuten, mit der Massgabe, dass mindestens zwei der Reste R_5 , R_6 und R_7 und vorzugsweise maximal 20 % der Reste R_5 , R_6 und R_7 Wasserstoff bedeuten.

17. Polymer gemäss Anspruch 4, wobei x für 1 bis 500, vor allem für 1 bis 200 oder für 1 bis 100 und besonders bevorzugt für 2 bis 85 steht
18. Polymer gemäss Anspruch 3, wobei das ungesättigte Polymer (a) ausgewählt ist aus der Gruppe eines polymeren konjugierten aliphatischen oder alicyclischen konjugierten Diens, das beispielsweise durch Halogen oder Niederalkyl substituiert ist; eines Polymers eines Alkins oder Dialkins, das unsubstituiert oder durch Niederalkyl oder Trimethylsilyl substituiert ist; eines Copolymers von einem konjugierten Dien mit einem hydrophilen oder hydrophoben vinylischen Monomer; ferner von partiell hydrierten Derivaten der genannten Verbindungen.
19. Polymer gemäss Anspruch 2, wobei das hydrophobe vinylische Monomer ausgewählt ist unter C_1 - C_{18} -Alkyl- und C_3 - C_{18} -Cycloalkylacrylat und -methacrylat, C_3 - C_{18} -Alkylacrylamid und -methacrylamid, Acrylnitril, Methacrylnitril, Vinyl- C_1 - C_{18} -alkanoat, C_2 - C_{18} -Alken, C_2 - C_{18} -Haloalken, Styrol, Niederalkylstyrol, Niederalkylvinylether, C_2 - C_{10} -Perfluoralkyl-acrylat und methacrylat oder entsprechend partiell fluoriertes Acrylat und Methacrylat, C_3 - C_{12} -Perfluoralkyl-ethyl-thiocarbonylaminoethyl-acrylat und methacrylat, Acryloxy und Methacryloxyalkylsiloxan, N-Vinylcarbazol, C_1 - C_{12} -Alkylester der Maleinsäure, Fumarsäure, Itaconsäure, Mesaconsäure und dergleichen.
20. Polymer gemäss Anspruch 2, wobei das hydrophile vinylische Monomer ausgewählt ist unter durch Hydroxy substituiertes Niederalkylacrylat und -methacrylat, Acrylamid, Methacrylamid, Niederalkylacrylamid und -methacrylamid, ethoxyliertes Acrylat und Methacrylat, durch Hydroxy substituiertes Niederalkylacrylamid und Methacrylamid, durch Hydroxy substituierter Niederalkylvinylether, Natriumvinylsulfonat, Natriumstyrolsulfonat, 2-Acrylamido-2-methylpropansulfonsäure, N-Vinylpyrrol, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 2- und 4-Vinylpyridin, vinylisch ungesättigte Carbonsäuren mit insgesamt 3 bis 5 Kohlenstoffatomen, Aminoniederalkyl- (wobei der Begriff "Amino" auch quaternäres Ammonium umfasst), Mononiederalkylamino-niederalkyl- und Diniederalkylamino-niederalkylacrylat und -methacrylat, Allylalkohol und dergleichen.

21. Formkörper, insbesondere Kontaktlinsen, die im wesentlichen oder vollständig aus einem erfindungsgemässen Vernetzungsprodukt gemäss Anspruch 1 oder einem erfindungsgemässen Pfropfpolymer gemäss Anspruch 2 bestehen.
22. Verwendung eines Polymers gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Herstellung von Formkörpern, insbesondere Kontaktlinsen.
23. Verwendung eines Polymers gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 zur Beschichtung von einem Grundmaterial, wie z.B. Glas, Keramik, Metall oder von Polymersubstraten, wie z.B. ophthalmisch verwendbaren Produkten.
24. Verwendung eines Polymers gemäss einem der Ansprüche 1 oder 2 als Hornhaut-implantat oder künstliche Hornhaut (corneal implant, artificial cornea).

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 95/00308

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 6 C08F283/12 C08L21/00 C08L9/00 C08G77/442 G02B1/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 6 C08F C08L C08G G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	FR,A,2 641 785 (ESSILOR INTERNATIONAL) 20 July 1990	1
A	see the whole document	3-18, 21-24

X	EP,A,0 279 414 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 24 August 1988	1
	see page 4, line 42 - page 8, line 4	

X	DE,A,42 24 559 (BAYER) 27 January 1994	1
	see claims 1-3	

	-/--	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents:

- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- *E* earlier document but published on or after the international filing date
- *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.
- *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

26 April 1996

Date of mailing of the international search report

09.05.96

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax (+ 31-70) 340-3016

Authorized officer

Andriollo, G

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/CH 95/00308

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	<p>DATABASE WPI Week 8827 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-187368 XP002001802 & JP,A,63 125 541 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) , 28 May 1988 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 9145 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-328014 XP002001803 & JP,A,03 217 480 (GOYO SHIKO KK) , 25 September 1991 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 7737 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-66045y XP002001804 & JP,A,52 093 718 (SHINETSU CHEM IND KK) , 6 August 1977 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 8008 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-13926c XP002001805 & JP,A,55 005 904 (TOKYO SHIBAURA ELEC) , 17 January 1980 see abstract</p> <p style="text-align: center;">---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 7434 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-60530v XP002001806 & JP,A,49 007 346 (SAKAI CHEM IND) , 23 January 1974 see abstract</p> <p style="text-align: center;">-----</p>	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No
PCT/CH 95/00308

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
FR-A-2641785	20-07-90	US-A- 5166298	24-11-92
EP-A-279414	24-08-88	CA-A- 1336928	05-09-95
		DE-D- 3889350	09-06-94
		DE-T- 3889350	29-09-94
		JP-A- 1103636	20-04-89
		JP-B- 7116325	13-12-95
		US-A- 5010137	23-04-91
DE-A-4224559	27-01-94	CA-A- 2100995	25-01-94
		EP-A- 0582841	16-02-94
		JP-A- 6192524	12-07-94

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 95/00308

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES

IPK 6 C08F283/12 C08L21/00 C08L9/00 C08G77/442 G02B1/04

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierte Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)

IPK 6 C08F C08L C08G G02B

Recherchierte aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 641 785 (ESSILOR INTERNATIONAL) 20.Juli 1990	1
A	siehe das ganze Dokument	3-18, 21-24

X	EP,A,0 279 414 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) 24.August 1988	1
	siehe Seite 4, Zeile 42 - Seite 8, Zeile 4	

X	DE,A,42 24 559 (BAYER) 27.Januar 1994	1
	siehe Ansprüche 1-3	

	-/--	

☒ Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen

☒ Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

A Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

E älteres Dokument, das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

L Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

O Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

P Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

T Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

X Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden

Y Veröffentlichung von besonderer Bedeutung, die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderscher Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren anderen Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

Z Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

26.April 1996

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09.05.96

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Andriollo, G

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Inter nales Aktenzeichen
PCT/CH 95/00308

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	<p>DATABASE WPI Week 8827 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 88-187368 XP002001802 & JP,A,63 125 541 (JAPAN SYNTHETIC RUBBER) , 28.Mai 1988 siehe Zusammenfassung ---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 9145 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 91-328014 XP002001803 & JP,A,03 217 480 (GOYO SHIKO KK) , 25.September 1991 siehe Zusammenfassung ---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 7737 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 77-66045y XP002001804 & JP,A,52 093 718 (SHINETSU CHEM IND KK) , 6.August 1977 siehe Zusammenfassung ---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 8008 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 80-13926c XP002001805 & JP,A,55 005 904 (TOKYO SHIBAURA ELEC) , 17.Januar 1980 siehe Zusammenfassung ---</p>	1
X	<p>DATABASE WPI Week 7434 Derwent Publications Ltd., London, GB; AN 74-60530v XP002001806 & JP,A,49 007 346 (SAKAI CHEM IND) , 23.Januar 1974 siehe Zusammenfassung -----</p>	1

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/CH 95/00308

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
FR-A-2641785	20-07-90	US-A- 5166298	24-11-92

EP-A-279414	24-08-88	CA-A- 1336928	05-09-95
		DE-D- 3889350	09-06-94
		DE-T- 3889350	29-09-94
		JP-A- 1103636	20-04-89
		JP-B- 7116325	13-12-95
		US-A- 5010137	23-04-91

DE-A-4224559	27-01-94	CA-A- 2100995	25-01-94
		EP-A- 0582841	16-02-94
		JP-A- 6192524	12-07-94
