(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 557 576**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **84 00050**

(51) Int Cl⁴ : C 08 F 283/00; A 61 F 2/00, 5/47, 13/00; A 61 K 47/00; A 61 L 15/00; A 61 M 1/16, 31/00.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) Date de dépôt : 3 janvier 1984.

(30) Priorité :

(43) Date de la mise à disposition du public de la demande : BOPI « Brevets » n° 27 du 5 juillet 1985.

(60) Références à d'autres documents nationaux apparentés :

(71) Demandeur(s) : *GOULD Francis E. et JOHNSTON Christian W.* — US.

(72) Inventeur(s) : Francis E. Gould et Christian W. Johnston.

(73) Titulaire(s) :

(74) Mandataire(s) : Cabinet Z. Weinstein.

(54) Composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile, son procédé de préparation et son utilisation comme pansement pour brûlures, implant, contraceptif, dispositif intra-utérin, canule, système d'application orale, membrane perméable aux gaz, prothèse de la cornée, pansement chirurgical, membrane de dialyse, lentille de contact et enrobage de coques de bateau.

(57) L'invention concerne une composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile qui formera un hydrogel lors d'une immersion dans l'eau en étant perméable aux gaz, aux ions et aux matériaux non ioniques de divers poids moléculaires.

Selon l'invention, cette composition contient environ 100 parties en poids d'un polyuréthane hydrophile et environ 10 à environ 50 parties en poids d'un acrylate.

L'invention s'applique notamment à la production de pansements pour brûlures, d'implants, de contraceptifs, de dispositifs intra-utérins, de canules, de systèmes d'application orale, de membranes perméables aux gaz, de pansements chirurgicaux, de membranes de dialyse, de lentilles de contact ainsi que pour l'enrobage de coques de bateaux.

FR 2 557 576 - A1

La présente invention se rapporte à des compositions d'acrylate de polyuréthane hydrophile. Plus particulièrement, la présente invention se rapporte à des compositions obtenues par réaction d'un ou plusieurs acrylates en présence d'un ou plusieurs polyuréthanes hydrophiles que l'on peut obtenir par la réaction d'un polyalcoylène glycol avec un diisocyanate.

Dans la demande de brevet US N° 206 407 déposée le 12 Novembre 1980, sont décrites des compositions de diacrylate de polyuréthane qui sont sensiblement insolubles dans des alcools comme l'éthanol et le méthanol. Les compositions d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon l'invention formeront un hydrogel lors d'une immersion dans l'eau et sont perméables aux gaz, ions et matériaux non ioniques de divers poids moléculaires. Contrairement aux compositions de diacrylate de polyuréthane hydrophile cependant, elles sont solubles dans les alcools.

Les compositions d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon l'invention peuvent être préparées par réaction d'un acrylate en présence d'un ou plusieurs polyuréthanes hydrophiles. Un catalyseur de radicaux libres peut être présent pour amorcer la réaction de l'acrylate.

Les polyuréthanes hydrophiles qui sont employés pour l'un des composants de la présente invention peuvent être produits par la réaction de :

(A) un ou plusieurs diols ayant un poids moléculaire moyen en nombre compris entre environ 106 et 20.000, choisis dans le groupe consistant en :

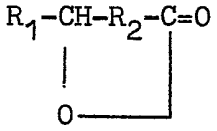
(a) diéthylène glycol,

(b) polyoxyalcoylène diols à chaîne longue et

(c) dialcanol amines avec

(B) un précurseur d'uréthane choisi dans le groupe consistant en polyisocyanates organiques et carbonates de nitrile en présence d'un catalyseur d'étain organique. Si on le souhaite, on peut ajouter, en quantités

de 0,1% à 30% du poids total du mélange réactionnel, une lactone polyfonctionnelle ayant pour formule :



où R_1 est un radical monovalent choisi dans le groupe consistant en -H, $-CH_2NH_2$, $-SO_2CH_3$, -CHOHCOOH , et $-(CHOH)_nCH_2OH$; n étant un nombre entier de 0 à 5; et R_2 est un radical divalent $-(-CH)H_m-$; m étant un nombre entier de 2 à 10; et des éthers dérivés desdites lactones. Des résines de polyuréthane contenant lesdites lactones polyfonctionnelles sont décrites dans les brevets US N°s 4 156 066 et 4 156 067.

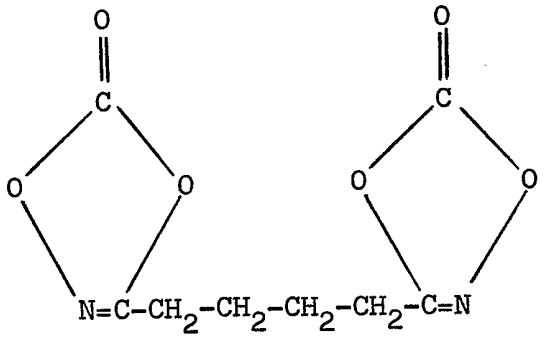
Le composant de polyuréthane hydrophile qui est présent avec le diacrylate au moment de sa réaction contient du diéthylène glycol et un diol à chaîne longue. Les diols à chaîne longue doivent avoir un poids moléculaire d'au moins environ 106 et de préférence de 1.450 à 7.500. Les diols appropriés comprennent de façon prédominante des groupes oxyéthylènes ou oxypropylènes, bien qu'une proportion mineure d'autres groupes oxyalcoylènes puissent être incorporés.

Le polyisocyanate utilisé pour former le premier composant de la présente invention peut être représenté par $R(NCO)_n$ où n est supérieur à 1, de préférence de 2 à 4 et R est un composé d'hydrocarbure aliphatique, alicyclique, aliphatique-alicyclique, aromatique ou aliphatique-aromatique ayant de 4 à 26 atomes de carbone, mais plus traditionnellement de 6 à 20 et généralement de 6 à 13 atomes de carbone. Des exemples représentatifs des isocyanates ci-dessus sont : le diisocyanate de tétraméthylène; le diisocyanate d'hexaméthylène; le diisocyanate de triméthylhexaméthylène; le diisocyanate acide dimère; le diisocyanate d'isophorone; le diisocyanate de diéthylbenzène; le 1,10-diisocyanate de décaméthylène; le 1,2-diisocyanate de cyclohexylène et le 1,4-diisocyanate

de cyclohexylène et l'isocyanate aromatique comme le diisocyanate de 2,4- et 2,6-tolylène; le diisocyanate de 4,4-diphénylméthane; le diisocyanate de 1,5-naphtalène; le diisocyanate de dianisidine; le diisocyanate de tolidine; un polyisocyanate polymérique comme le tétraisocyanate de néopentyle; le diisocyanate de m-xylylène; le tétrahydronaphtalène-1,5-diisocyanate; et le bis(4-isocyanatophényl)-méthane.

L'isocyanate préféré est le di(cyclohexyl isocyanate) de méthylène. D'autres diisocyanates légèrement moins préférés sont le diisocyanate de triméthyl hexaméthylène et le diisocyanate d'isophorone.

D'autres composés qui sont utiles sont les équivalents d'isocyanate qui produisent des liaisons uréthanes comme le carbonate de nitrile, c'est-à-dire le carbonate d'adiponitrile de formule :



Dans la fabrication du composant de résine de polyuréthane hydrophile selon l'invention, des glycols de faible poids moléculaire comme du diéthylène glycol et du dipropylène glycol ou un glycol aromatique peuvent être ajoutés au mélange réactionnel. Les polyols aromatiques de faible poids moléculaire préférés sont le bisphénol A et le 4,4'-sulfonyldiphénol.

Les proportions dans lesquelles le polyglycol à chaîne longue et le glycol de faible poids moléculaire, c'est-à-dire le diéthylène glycol, sont présents dans le composant de polyuréthane hydrophile selon l'invention dépendent de l'équilibre hydrophobe-hydrophile présent dans

chacun et souhaité dans la composition finale. L'augmentation du poids moléculaire du polyoxyéthylène glycol à chaîne longue et/ou de la quantité de ce polyol contribue aux propriétés fortement hydrophiles du produit final. Cet effet peut être contre-balancé en augmentant la proportion du glycol de faible poids moléculaire, c'est-à-dire le diéthylène glycol ou le dipropylène glycol.

En gardant ce qui précède à l'esprit (c'est-à-dire le nombre de groupes d'oxydes de polyéthylène dans la molécule du polymère qui détermine les propriétés hydrophiles), il est simple de choisir des mélanges de réactifs tels que le polyuréthane hydrophile devant être présent au moment de la réaction de l'acrylate ait les propriétés souhaitées. En choisissant le poids moléculaire du polyéthylène glycol ou en utilisant deux polyalcoylène glycols d'un poids moléculaire différent on peut "faire sur mesure" le composant de polyuréthane hydrophile pour satisfaire à une large plage de propriétés. On comprendra que le terme "polyuréthanes hydrophiles" utilisé dans toute la présente description est employé pour décrire des polyuréthanes qui forment des hydrogels par liaison d'hydrogène et qui absorbent au moins 20% en poids d'eau lorsqu'ils sont immergés dans l'eau. Par ailleurs, les compositions d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon l'invention, comme le composant de polyuréthane hydrophile forment également des hydrogels quand elles sont immergées dans l'eau pour absorber au moins 20% en poids d'eau.

Comme on l'a ci-dessus mentionné, le composant de polyuréthane hydrophile que l'on fait réagir avec l'acrylate pour former les compositions de l'invention peut contenir une lactone polyfonctionnelle. Des exemples représentatifs de lactones polyfonctionnelles sont celles dérivées de polysaccharides et monosaccharides comme la mannolactone, la delta gluconolactone, la sorbolactone et la D-glucuronolactone.

Il est souhaitable que les lactones employées aient au moins 3 et de préférence 4 groupes hydroxyles ou

plus dans la molécule ou au moins un de plus que ce qui est requis pour former une chaîne de polyuréthane linéaire. Les groupes hydroxyles libres (n'ayant pas réagi) restent dans l'arête du polymère et sont disponibles pour une réticulation du polymère. Le noyau de lactone est également réactif et peut être ouvert, par exemple par hydrolyse, pour former des groupes carboxylates ou des groupes carboxyles dans l'arête du polymère.

Pour former le premier composant de la présente invention, les glycols sont mélangés à la lactone, si elle est présente, et l'on fait réagir le polyisocyanate avec le mélange bien que d'autres techniques puissent être utilisées. La réaction est catalysée par un catalyseur connu pour une telle réaction, les catalyseurs appropriés étant les sels d'étain et esters organiques d'étain comme le dilaurate de dibutyl-étain, des amines tertiaires comme la triéthyl diamine (DABCD), la N,N,N',N'-tétraméthyl-1,3-butane diamine et autres catalyseurs reconnus pour des réactions d'uréthane qui sont bien connus . La réaction peut être entreprise en l'absence ou en présence d'un diluant ou solvant.

Le second composant de la composition de la présente invention est un acrylate. Dans toute la présente description, le terme "acrylate" signifiera et sera l'ester monoacrylique ou monométhacrylique d'un alcool ayant moins de 13 atomes de carbone qui peut être produit en combinant une mole d'acide acrylique ou méthacrylique avec une mole d'un alcool. Les acrylates préférés sont le méthacrylate d'hydroxyéthyle, le mathécrylate de méthyle et l'acrylate de méthyle bien que d'autres esters de l'acide acrylique et méthacrylique puissent être utilisés.

Pour préparer la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon l'invention, on dissout de préférence 100 parties en poids d'un ou plusieurs polyuréthanes avec environ 10 à environ 50 parties en poids d'un ou plusieurs acrylates dans un solvant comme

du méthanol ou 95% d'éthanol et un catalyseur de radicaux libres est ajouté pour amorcer la polymérisation de l'acrylate. La solution des deux composants peut être coulée pour former une pellicule et thermodurcie à des températures comprises entre 110 et 135°C ou bien, la pellicule coulée peut être durcie par l'action de lumière ultraviolette. Si l'insolubilisation de la composition à deux composants doit être amorcée par la lumière ultraviolette, il n'est pas nécessaire que le catalyseur de radicaux libres soit présent. Il peut cependant être souhaitable d'ajouter un agent absorbant les ultraviolets comme la Rhodamine B ou un catalyseur du type azo comme l'azo bis-isobutyl nitrile, dans le mélange des deux composants.

Si l'on souhaite préparer des articles en forme ou tubes à partir des compositions d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon l'invention, le solvant peut être retiré sous pression réduite et le mélange résiduel peut être moulé à des températures de 110 à 135°C pendant environ 20 à environ 60 minutes pour durcir la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile.

Les compositions d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon l'invention absorbent l'eau et la quantité d'eau qui est absorbée peut être modifiée par la nature du polyuréthane hydrophile présent et par les quantités et types de l'acrylate présent dans la composition.

Les compositions ci-dessus décrites de résine d'acrylate de polyuréthane hydrophile sont également utiles comme revêtements, composés à mouler, agents absorbants, agents de démoulage contrôlé, résines échangeuses d'ions, en dentisterie et dans la fabrication des membranes de dialyse, des canules, des lentilles de contact, des composants d'emballage, des membranes de dessalement, des pansements pour brûlures, des contraceptifs, des sutures, des implants chirurgicaux, des oxygénateurs du sang, des dispositifs intra-utérins, des prothèses

vasculaires, des systèmes d'application orale, des plaques de séparateur de batterie, des bandages pour les yeux, des prothèses pour la cornée, des revêtements anti-brouillard, des pansements chirurgicaux, des membranes d'échange d'oxygène, des ongles artificiels , des doigtiers, des adhésifs, des membranes perméables aux gaz et dans des revêtements de protection et résistant à la traînée ou au tirage.

La mise en pratique de l'invention sera mieux illustrée par les exemples qui suivent qui ne doivent en aucun cas la restreindre, les parties étant en poids à moins que cela ne soit indiqué autrement.

EXEMPLE I

On prépare un polymère de polyuréthane en faisant fondre ensemble, dans un récipient, 822,3 parties de CARBOWAX 8.000 (marque déposée) (polyéthylène glycol ayant un poids moléculaire moyen en nombre de 8.000 fabriqué par Union Carbide Corporation, New York, New York 10017, E.U.A.), 23,0 parties de diéthylène glycol, 5,4 parties d'eau. Le mélange devient limpide à environ 80°C et est refroidi à 75°C. Quand la température atteint 75°C, on ajoute 149,7 parties de bis-cyclohexyl-4,4'-isocyanate de méthylène (produit identifié sous le nom de DESMODUR W (marque déposée) par Mobay Chemical Corporation, Penn Lincoln Parkway West, Pittsburgh , Pennsylvanie 15205, E.U.A.). On agite le mélange à 75°C pendant 15 minutes, on le refroidit à 50°C puis on y ajoute 2,0 parties en volume d'un catalyseur d'étain organique, du dilaurate de dibutyl-étain (produit identifié par T_{12} (fabriqué par Metal and Thermite Company, Rahway, New Jersey, E.U.A.). On ajoute le catalyseur et on laisse le mélange réactionnel avoir une réaction exothermique de 50 à 75°C. Le produit fondu est versé à une température de 75°C dans des cuvettes en polypropylène et est chauffé dans un four à 100°C pour accomplir la réaction et former un polyuréthane hydrophile mousse . Lors d'une immersion dans l'eau, 100 partie de ce produit absorberont 470 parties d'eau (absorption d'eau 470%).

Le polyuréthane produit est refroidi à la température ambiante, retiré des cuvettes et dissous dans 95% d'éthanol pour donner une solution contenant 9,82% en poids de solides. A 305,5 parties de cette solution de polyuréthane dans l'éthanol, on ajoute, tout en agitant, 6,0 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle et 0,427 partie en volume de peroctoate de tert-butyle. Le solvant est évaporé à la température ambiante sous vide pour donner un produit contenant 100 parties de polyuréthane hydrophile et 20 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle, que l'on durcit subséquemment à une température de 121°C pendant 20 minutes. Ce produit, après durcissement, absorbe 408%-428% d'eau et présente un allongement de 70-75%.

EXEMPLE II

Une lentille de contact peut être préparée par tournoiement à partir de la solution. Le mélange de 305,5 parties de la solution de polyuréthane dans l'éthanol, de 6,0 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de 0,427 partie en volume de peroctoate de butyle tertiaire décrit ci-dessus à l'exemple I, est évaporé sous vide pour augmenter la teneur en solides jusqu'à ce que la viscosité de la solution atteigne 12-15 poises (environ 11%-12% de matières non volatiles).

Un moule concave se conformant à la forme souhaitée du côté convexe d'une lentille de contact est monté sur un arbre vertical qui peut être entraîné en rotation à une vitesse au sommet de 200 t/mn.

La partie concave du moule est à moitié remplie de la solution à 12-15 poises. Le moule est lentement mis en marche et est amené à la vitesse supérieure en 5 minutes. On le laisse tourner à la vitesse supérieure pendant encore 5 minutes. On laisse le moule tournoyant s'arrêter.

Le moule est alors placé dans un four à une atmosphère d'azote. On laisse la température monter lentement à 125°C et on maintient pendant 20 minutes. Après refroidissement, le moule est placé dans l'eau et

le polymère s'hydrate et se sépare du moule.

Si on le souhaite, la composition de polyuréthane-méthacrylate d'hydroxyéthyle décrite ci-dessus à l'exemple I peut être mélangée avec des médicaments ou utilisée pour les enrober avant l'étape de durcissement. Les médicaments qui peuvent être dispersés de cette façon sont par exemple, des vitamines, des hormones, des stéroïdes, des protagonistes de médicament et des médicaments anti-tuberculeux.

Le polymère durci libèrera lentement le médicament quand il sera placé dans une solution aqueuse ou saline ou dans les fluides corporels. La composition de résine décrite dans cet exemple peut par conséquent être mise sous toute forme pratique, par exemple, des comprimés pour une ingestion orale, des implants, des dispositifs intra-utérins, des membranes et des suppositoires pour permettre une libération contrôlée du médicament. Si cela est souhaitable, un contraceptif tel que l'acide lactique peut être ajouté à la membrane ou bien au contraceptif pendant la fabrication.

EXEMPLE III

A 305,5 parties de la solution à 9,82% dans l'éthanol, contenant 30 parties d'une résine de polyuréthane hydrophile décrite à l'exemple I ci-dessus, on ajoute 6,0 parties d'acrylate de méthyle et 0,427 partie de peroctoate de butyle tertiaire. Le solvant est évaporé à la température ambiante sous vide pour donner un produit comprenant 100 parties de polyuréthane hydrophile et 20 parties d'acrylate de méthyle.

Ce produit peut être durci à diverses formes en le chauffant dans un four à 121°C pendant 30-60 minutes sous azote. La composition durcie de polyuréthane-acrylate de méthyle absorbera de 716% à 758% d'eau et aura environ 112% d'allongement.

Alternativement, la composition de polyuréthane-acrylate de méthyle peut être pressée à la forme d'une feuille plate ou d'une lentille de contact en la chauffant

sous pression dans une presse à 100°C et en augmentant la température à 130°C pendant 2 minutes tout en maintenant la pression. La feuille peut être utilisée comme membrane pour les transmissions d'eau et de vapeur et elle a des applications médicales comme pansement chirurgical (qui peut être enduit d'un côté d'un adhésif) et elle est particulièrement avantageuse comme pansement pour brûlure où des médicaments comme de la sulfadiazine peuvent être incorporés . La composition de polyuréthane-acrylate (contenant aussi peu que 10% en poids d'acrylate de méthyle) est utile comme membrane de dialyse et trouve son application des techniques de séparation.

EXEMPLE IV

Une composition de polyuréthane-méthacrylate de méthyle est produite par le procédé décrit à l'exemple I ci-dessus à partir du mélange qui suit :

Polyuréthane hydrophile (solution à 9,8% dans l'éthanol de l'exemple I)	305,5 parties
Méthacrylate de méthyle	6,0 parties
Peroctoate de butyle tertiaire	0,432 partie

La solution peut être évaporée à siccité à la température ambiante sous vide pour donner un produit pouvant être extrudé sous chaleur et pression pour donner une canule hydrophile ayant des propriétés physiques souhaitables. Si on le souhaite, un médicament peut être incorporé à la résine avant son extrusion. La composition d'acrylate de polyuréthane de l'exemple (dans la solution dans l'éthanol) peut également être employée pour enduire une canule préformée et durcie à une température de 120°C à la suite de l'évaporation du solvant.

Quand la composition ci-dessus est durcie dans un four ayant une atmosphère inerte à 201°C pendant 30 minutes, le produit résultant peut absorber 726% d'eau et a un allongement de 111%.

Des pellicules coulées ou moulées et durcies qui sont utiles comme pansements pour des blessures et

qui libèreront lentement de l'iode peuvent être préparées à partir de la composition de résine de cet exemple en incorporant, dans la composition de polyuréthane-méthacrylate de méthyle, après durcissement, de l'iode.

EXEMPLE V

Dans la solution de 305,5 parties de polyuréthane hydrophile (9,82% de solides), 6 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle et 0,427 partie de peroctoate de butyle tertiaire dans l'éthanol ci-dessus décrite à l'exemple II, on peut mettre en suspension 3% en poids d'acétate mercureux et 1% en poids de cire d'abeille (en se basant sur les solides dans la résine). Cette solution peut être appliquée à la coque d'un bateau et sera durcie par les rayons actiniques du soleil pour former un revêtement insoluble qui diminuera la résistance à la traînée et inhibera la croissance marine par la lente libération du mercure.

EXEMPLE VI

La solution de 305,5 parties de polyuréthane hydrophile (9,82% de solides), de 6 parties de méthacrylate d'hydroxyéthyle et de 0,427 partie de peroctoate de butyle tertiaire dans l'éthanol ci-dessus décrite à l'exemple II, est chauffée à la température ambiante sous vide pour retirer l'éthanol. Le solide blanc résultant peut être extrudé à des températures inférieures à la température de durcissement sous pression pour former un tube qui est subséquemment durci et est perméable à l'eau et aux gaz. Un tel tube est utile dans un équipement de dialyse des reins.

REVENDICATIONS

1.- Composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile qui formera un hydrogel lors d'une immersion dans l'eau et qui est perméable aux gaz, ions et matériaux non ioniques de divers poids moléculaire, caractérisée en ce qu'elle contient environ 100 parties d'un polyuréthane hydrophile et environ 10 à environ 50 parties en poids d'un acrylate.

2.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acrylate est du méthacrylate d'hydroxyéthyle.

3.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acrylate est du méthacrylate de méthyle.

4.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acrylate est de l'acrylate de méthyle.

5.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que l'acrylate représente environ 17% en poids de la composition.

6.- Composition selon la revendication 5, caractérisée en ce que l'acrylate est du méthacrylate d'hydroxyéthyle.

7.- Composition selon la revendication 1, caractérisée en ce que le polyuréthane est dérivé d'un mélange de polyols et d'un diisocyanate.

8.- Composition selon la revendication 7, caractérisée en ce que l'un des polyols est un polyol ayant un poids moléculaire de 8.000.

9.- Pansement pour brûlure, caractérisé en ce qu'il comprend la composition d'acrylate de polyuréthane selon la revendication 1 sous forme d'une pellicule.

10.- Pansement selon la revendication 9, caractérisé en ce qu'un médicament est présent dans la composition de l'acrylate de polyuréthane hydrophile.

11.- Pansement selon la revendication 10, caractérisé en ce que le médicament est de la sulfadiazine.

12.- Implant caractérisé en ce qu'il contient la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1 et un médicament.

13.- Implant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le médicament est un médicament anti-tuberculeux.

14.- Implant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le médicament est un protagoniste de médicament.

15.- Implant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le médicament est une hormone.

16.- Implant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le médicament est un stéroïde.

17.- Implant selon la revendication 12, caractérisé en ce que le médicament est une vitamine.

18.- Implant selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il a la forme d'un contraceptif.

19.- Contraceptif selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il a la forme d'un diaphragme.

20.- Contraceptif selon la revendication 18, caractérisé en ce qu'il a la forme d'un dispositif intra-utérin.

21.- Dispositif intra-utérin selon la revendication 20, caractérisé en ce que le contraceptif est l'acide lactique.

22.- Canule caractérisée en ce que ses parois sont formées de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

23.- Canule selon la revendication 22, caractérisée en ce qu'un médicament est distribué dans toute la masse de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile.

24.- Canule selon la revendication 23, caractérisée en ce que le médicament est de l'iode.

25.- Canule caractérisée en ce qu'au moins l'une de ses parois est enduite de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

26.- Système d'application orale, caractérisé en ce qu'il comprend un agent pharmacologiquement actif et la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1 ainsi que son véhicule.

27.- Membrane perméable aux gaz, caractérisée en ce qu'elle est formée de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

28.- Prothèse de la cornée, caractérisée en ce qu'elle comprend la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

29.- Procédé pour impartir de l'humidité à un gaz sec, caractérisé en ce qu'il consiste à faire passer ledit gaz à travers un tube formé de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

30.- Pansement chirurgical, caractérisé en ce qu'il comprend une pellicule de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

31.- Membrane de dialyse, caractérisée en ce qu'elle est formée de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

32.- Oxygénateur du sang, caractérisé en ce qu'il contient une membrane d'échange gaz carbonique-oxygène formée de la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

33.- Lentille de contact, caractérisée en ce qu'elle comprend la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile moulée selon la revendication 1.

34.- Composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1, caractérisée en ce qu'elle a été moulée pour lui donner une forme souhaitée.

35.- Procédé de préparation d'une composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile, caractérisé en ce

qu'il consiste à faire réagir environ 10 à environ 50 parties en poids d'un acrylate en présence d'environ 100 parties en poids d'un polyuréthane hydrophile.

36.- Objet transparent, caractérisé en ce qu'il est rendu résistant au brouillard par la composition d'acrylate de polyuréthane hydrophile selon la revendication 1.

37.- Bateau caractérisé en ce que sa coque a été enduite de la composition d'acrylate de polyuréthane selon la revendication 1 pour lui donner des propriétés de résistance à la traînée.