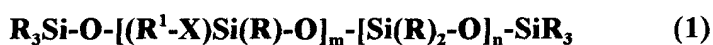


Prüfungsarbeit eines Bewerbers

Die Erfindung betrifft Copolymerisate, Verfahren zu deren Herstellung, daraus hergestellte Formkörper und geeignete Verfahren zur Herstellung dieser Formkörper, insbesondere zur Herstellung von Kontaktlinsen.

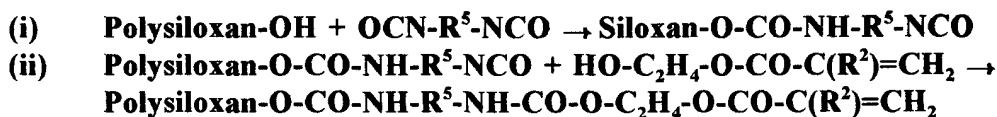
Copolymerisate, die zur Herstellung "harter" Kontaktlinsen geeignet sind, sind bekannt.

In DI sind derartige Copolymerisate beschrieben. Diese werden aus Polysiloxanmakromeren und weiteren Comonomeren hergestellt. Als Polysiloxan wird eine Verbindung der allgemeinen Formel (1) verwendet, wobei die $-(R^1-X)Si(R)-O-$ und $-[Si(R)_2-O]-$ -Gruppen nicht in der Form von getrennten Polymerblöcken vorliegen müssen, sondern auch z.B. mehr oder weniger statistisch, z.B. gleichmäßig, über das Molekül verteilt sein können:



Darin bedeuten R = Methyl, Ethyl, Propyl oder Butyl, R^1 = einen ethylenisch ungesättigten Rest, insbesondere $CH_2=C(R^2)-CO-O-$, $R^2 = H$ oder CH_3 , $X = -R^3-O-CO-NH-R^5-NH-CO-O-R^4-$, R^3 und R^4 = jeweils einen linearen oder verzweigten (zweiwertigen) Alkylenrest und R^5 einen linearen oder cyclischen Alkylenrest, und es sind $m \geq 2$, $n > 0$ und $500 \leq (m + n) \leq 1000$.

Hergestellt werden die Siloxanmakromeren durch eine zweistufige Reaktion gemäß folgendem Schema aus freie Hydroxygruppen enthaltendem Polysiloxan, Diisocyanat und z. B. Hydroxyethyl(meth)acrylat:



Als Comonomere kommen Styrole oder C₁- bis C₁₂-Alkyl-, C₆- bis C₁₂-Cycloalkyl- oder C₆- bis C₁₂-Aralkylacrylate oder -methacrylate in Frage. Die längerkettigen Ester eignen sich dabei besser für weiche Linsen. Es können auch geringe Mengen von Divinyl-Verbindungen und Hydroxyalkyl-, sowie C₂- bis C₁₀-Fluoralkylacrylate und/oder -methacrylate, z.B. Hydroxyethylmethacrylat und Hexafluorisopropylmethacrylat, mitverwendet werden.

Diese Copolymerisate weisen jedoch nicht die geforderten Eigenschaften auf: Es wird immer mehr Wert auf den Tragekomfort gelegt, das heißt, daß die Linsen problemlos über lange Zeit getragen werden können. Um den Tragekomfort zu erreichen, ist die Kombination der folgenden Eigenschaften der Linsen notwendig: Zunächst ist eine hohe spezifische Sauerstoffdurchlässigkeit verbunden mit der Freiheit von allergischen Reaktionen oder von Irritationen der Augen zu nennen. Außerdem sollte die Kratzfestigkeit der Linsen möglichst hoch sein, damit die Nutzungsdauer weder durch die Verschlechterung der optischen Eigenschaften noch des Tragekomforts verkürzt wird. Harte Linsen sind zerbrechlicher als die weichen. Daher werden an ihre mechanische Festigkeit besondere Anforderungen gestellt. Bruchempfindliche Linsen werden vom Markt nicht mehr angenommen. Schließlich sollte die Linse eine hydrophile Oberfläche (d.h. eine gute Wasserbenetzbarkeit) besitzen und diese Eigenschaft auch über die gesamte Nutzungsdauer behalten. Grundvoraussetzung für ihre Herstellung ist natürlich ein glasklares Polymer ohne Schlieren.

Insbesondere weisen diese bekannten Copolymere nur eine mäßig hohe Hydrophilie auf. Außerdem kann nicht in jedem Fall eine Shore-D-Härte über 70 erreicht werden. Auch andere

mers (A'') und des reaktiven Siloxans (A') sind, desto weniger hydrophil ist das Polymere. Die Gesamtmenge dieser Komponente (A), also (A')+(A''), von 40 Gew.-% sollte daher unter keinen Umständen überschritten werden, denn sonst fällt die Hydrophilie unter einen akzeptablen Grenzwert. Dieser Grenzwert wird durch einen Kontaktwinkel (siehe unten) von mindestens 100° definiert.

Die Monomeren werden in den angegebenen Mengenverhältnissen zusammengemischt und mit 0,001 bis 0,5 Gew.-% Initiator (E) versetzt. Andere Substanzen wie z.B. Lösungsmittel werden der Mischung nicht zugesetzt. Das Monomerengemisch muß bereits glasklar und schlierenfrei sein. Bei zahlreichen Versuchen wurde festgestellt, daß aus Monomerengemischen, die nicht schlierenfrei sind, auch stets ungeeignete, da optisch unbefriedigende Polymerisate erhalten werden.

Zur Vermeidung von Blasen eingeschlossener Gase wird an das Gemisch noch vor Auslösen der Polymerisation kurzzeitig Vakuum angelegt. Die Polymerisation wird dann nach diesem Entgasen unter inertem Schutzgas entweder thermisch (durch peroxidische Radikalinitiatoren) oder photochemisch (mittels Photoinitiator) ausgelöst. Die Polymeren können unabhängig von der Methode der Initiierung der Reaktion als identisch betrachtet werden. Der Polymerisationsgrad der Polymeren wird durch die angegebene Initiatormenge und eine Reaktionstemperatur von nicht über 60° C in den erforderlichen Bereich gesteuert.

Üblicherweise wird die Polymerisation für die Herstellung der Kontaktlinsen in einer Form durchgeführt, deren Hohlraum ungefähr der Form der Linse entspricht und daher direkt Linsenrohlinge ergibt. Diese können dann in geeigneter Weise weiterverarbeitet werden. Dadurch wird eine gute Abfuhr der Reaktionswärme gewährleistet und die Gefahr der Schlierenbildung weiter vermindert. Um diese Gefahr noch weiter zu reduzieren, wird die Polymerisation vorzugsweise photochemisch ausgelöst. Dies vermeidet die Notwendigkeit der Wärmezufuhr von außen und die Überhitzung des Reaktionsgemisches.

Außerdem vereinfacht die Polymerisation in der Form die weitere Verarbeitung und vermindert hohe Substanzverluste. Die exakte Formgebung unter der Verwendung solcher Rohlinge erfolgt danach durch maschinelle Bearbeitung. Danach werden die Oberflächen noch poliert. Diese Verarbeitungsschritte sind um so einfacher, je formstabiler das Polymere ist. Sie sind dem Fachmann vertraut und bekannt.

Die Polymere können wie folgt getestet werden:

Die spezifische Sauerstoff-Durchlässigkeit (O_2 -DK) wurde durch Messung der Durchlässigkeit für gelösten Sauerstoff bei 35° C mittels einer Polarographieelektrode in luftgesättigter wäßriger Umgebung bestimmt und in "Barrer"-Einheiten angegeben: $10^{-11} \text{ ml cm}/(\text{cm}^2 \text{ s mmHg})$ ($= 7,50 \cdot 10^{-14} \text{ ml cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$). Unter einem Wert von 15 wird die spezifische O_2 -Durchlässigkeit kaum mehr als zufriedenstellend betrachtet.

Zur Bestimmung der Benetzbarkeit mit Wasser wurde eine 1 mm starken Probenfolie in 36° C warmes Wasser eingetaucht, das mit n-Octan gesättigt war. Dann wurde ein n-Octantröpfchen an die Unterseite der Folie aufsteigen gelassen und der **Kontaktwinkel** des Tröpfchens gemessen. Große Werte dieser Messung bedeuten eine große Wasser-Benetzbarkeit (Hydrophilie).

Die Härte wurde mit einem **Shore-D**-Durometer an polierten Oberflächen eines aus der Mitte eines Polymerformkörpers geschnittenen Rundstückes bestimmt (vgl. DIN 53 505, ASTM D-2240, ISO 868).

Natürlich geben, wie bei Polymeren allgemein bekannt ist, quantitative Angaben bei Polymeren und Oligomeren nur Durchschnittseigenschaften gemäß einer statistischen Gauß-Verteilung wieder.

Die folgenden Beispiele sollen Ihnen die Erfindung weiter erläutern

Beispiel 1

Wie im **Dokument I** beschrieben ist, wurde ein reaktives Siloxan mit drei an Siloxangruppen gebundenen, polymerisierbaren Methacrylatgruppen aus Dimethylsiloxanoligomer mit einem Polymerisationsgrad von 100, welches drei Hydroxyethylgruppen im Molekül aufwies, Diisocyanat und Hydroxyethylmethacrylat (**HEMA**) hergestellt.

Beispiele 2-7

Das in Beispiel 1 hergestellte reaktive Siloxan wurde mit den in Tabelle 1 angeführten Monomeren nach Zugabe von 0,2 Gew.-% UV-Photoinitiator, der als "UVInit A" im Handel ist, zwischen Quarzglasplatten, die gegen Anhaften vorbehandelt waren, mittels UV-Bestrahlung zu 0,1 mm dicken Folien copolymerisiert. An diesen Folien wurden Messungen der spezifischen Sauerstoffdurchlässigkeit (**O₂-DK**) durchgeführt. Auf gleiche Weise wurden auch 1 mm dicke Folien aus jeder Monomerenmischung zur Bestimmung der Benetzbarkeit mit Wasser hergestellt.

In analoger Weise und wie weiter oben beschrieben, wurden auch Proben für die Härtemessung hergestellt und untersucht.

Die Wasserquellung wurde anhand der Volumenzunahme von Proben nach 48-stündiger Lagerung in destilliertem Wasser bei 20° C bestimmt. Die Proben wurden wie bei der Härtemessung beschrieben hergestellt. Die Shore-D-Härte sollte nie unter 70 liegen. Darunter werden die Polymeren zu weich. Die Ergebnisse sind in Tabelle 1 zusammengefaßt.

Beispiele 8-10

Analog zu Beispiel 1 wurde ein reaktives Siloxan mit einem Polymerisationsgrad von 100 und mit polymerisierbaren Methacrylatgruppen, die in einer Zahl von 10 % aller organischen Reste an die Siloxangruppen gebunden waren, hergestellt. Mit diesem reaktiven Siloxan wurden die Beispiele 2, 3 und 4 wiederholt. Die Ergebnisse in Tabelle 1 dargestellt.

Versuche mit verschiedenen handelsüblichen Photoinitiatoren oder mit monomerlöslichen peroxidischen Radikalinitiatoren führten stets zu Polymeren mit vernachlässigbar geringen Restgehalten an Monomeren.

Die Polymeren lassen sich übrigens auch für andere Verwendungen einsetzen, bei denen es auf gute Durchsichtigkeit und Benetzbarkeit mit Wasser ankommt, z.B. als Behälter oder optische Linsen.

Tabelle 1

Bei- spiel	Comonomere (Gewichts-%, Ergänzung auf 100%: reaktives Siloxan)	Aus- sehen	O ₂ -DK	Kontakt- winkel	Shore-D- Härte	Quellung (Vol.-%)
2	MMA (60) HEMA (4)	klar	34	110°	73	6,9
3	MMA (66) HEMA (4)	klar	28	117°	75	7,4
4	MMA (73) HEMA (4)	klar	17	123°	80	8,7
5*	MMA (87) HEMA (4)	klar	7,5	124°	83	9,5
6	MMA (60) NPDA (4) HEMA (4)	klar	25	117°	77	5,9
7	MMA (60) FPMA (4) HEMA (4)	klar	33	101°	70	7,5
8	MMA (60) HEMA (4)	klar	34	110°	79	5,2
9	MMA (66) HEMA (4)	klar	28	118°	81	5,6
10	MMA (73) HEMA (4)	klar	16	123°	83	5,9

MMA = Methylmethacrylat

FPMA = Hexafluoroisopropylmethacrylat

HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat

NPDA = Neopentylglycoldiacrylat

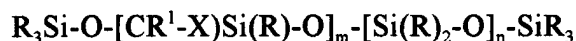
"klar" bedeutet jeweils glasklar

* Vergleichsversuch

Patentansprüche:

1. Copolymerisat aus

A: 15-40 Gew.-% eines Polysiloxanmakromeren der allgemeinen Formel



worin R unabhängig voneinander C₁- bis C₄-Alkyl- und/oder Phenylreste, R¹ eine ethylenisch ungesättigte Gruppe, X-R³-O-CO-NH-R⁵-CO-OR⁴-, R³, R⁴ jeweils einen linearen oder verzweigten Alkylrest und R⁵ einen linearen oder cyclischen Alkylrest, m>0 und n>0 bedeuten, wobei ferner die Anzahl der Gruppen R¹-X nicht höher als 25 %, bezogen auf die Gesamtzahl aller an Si gebundenen organischen Reste R und R¹-X ist und der Polymerisationsgrad n+m bis zu 150 beträgt und wobei keine getrennten Polymerblöcke im Siloxan vorliegen müssen;

B: 40-80 Gew.-% C₁- bis C₅-Alkylmethacrylate;

C: 2-10 Gew.-% Hydroxygruppen enthaltende Alkylacrylate und/oder Alkylmethacrylate;

D: bis zu 10 Gew.-% eines monomeren Vernetzers, der mindestens zwei polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen R¹-X, wobei R¹ und X die vorgenannten Bedeutungen besitzen

wobei die genannten Mengen auf die Gesamtmenge der Komponenten A, B, C und D bezogen ist und, abgesehen von geringen Mengen eines Initiators, der für die Herstellung verwendet werden kann, keine weiteren Komponenten enthalten sind, wobei ferner der Vernetzungsgrad des Copolymerisats in einem Bereich liegt, der eine Quellung durch Wasser um mehr als 10 Volumenprozent verhindert und die Shore-D-Härte nicht über 85 liegt.

2. Copolymerisat nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß R = Methyl oder Ethyl in Komponente A ist.
3. Copolymerisat nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß die Anzahl der Gruppen R¹-X in der Komponente A 5 - 10 % der Gesamtzahl aller dieser Reste R und R¹-X in A ist.
4. Copolymerisat nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Methyl- und Ethylmethacrylat als Komponente B.
5. Copolymerisat nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch (Meth)acrylester von Alkandiolen als Komponente C.
6. Copolymerisat nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Hydroxyethyl- und Hydroxypropylmethacrylat als Komponente C.
7. Copolymerisat nach einem der vorangehenden Ansprüche, gekennzeichnet durch Neopentylglykoldi(meth)acrylat als Komponente D.

8. Copolymerisat nach einem der vorangehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, daß ein Teil der Komponente A durch Fluoralkylmethacrylate A "deren Fluoralkylgruppen 2 bis 10 C-Atome besitzen, ersetzt ist, wobei die Menge der Fluoralkylmethacrylate A" 10 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmenge der Komponenten A, B, C und D nicht übersteigt.
9. Verfahren zur Herstellung des Copolymerisats nach einem der vorangehenden Ansprüche, bei dem die Komponenten A, B, C, D und gegebenenfalls A zusammengemischt, dem Gemisch 0,001-0,5 Gew.-% eines Initiators E zugesetzt, das Gemisch glasklar und schlierenfrei gemacht, an das Gemisch Vakuum angelegt und anschließend unter inertem Schutzgas die Polymerisationsreaktion thermisch bei einer Temperatur nicht über 60°C oder photochemisch ausgelöst wird.
10. Verfahren nach Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, daß die Reaktion in einer Form durchgeführt wird.
11. Formkörper aus einem Copolymerisat nach einem der Ansprüche 1-8.
12. Formkörper in Form einer Kontaktlinse nach Anspruch 11.
13. Formkörper in Form von Behältern oder optischen Linsen nach Anspruch 11.
14. Verfahren zur Herstellung des Formkörpers nach Anspruch 11, dadurch gekennzeichnet, daß das Verfahren nach einem der Ansprüche 9 oder 10 in einer Form durchgeführt wird, die der Form des zu bildenden Formkörpers entspricht.
15. Verwendung der Copolymerisate nach einem der Ansprüche 1 bis 8 zur Herstellung von Formkörpern.
16. Verfahren zur Herstellung der Kontaktlinsen nach Anspruch 12, dadurch gekennzeichnet, daß das Copolymerisat nach einem der Ansprüche 1-8 in einer Form gebildet wird, deren Hohlraum ungefähr der Form der Linse entspricht, und daß der gebildete Linsenrohlinge in geeigneter Weise weiterverarbeitet wird.

Anmerkungen an den Prüfer:

1. Anspruch 1 wurde einteilig formuliert, da eine einfache Aufteilung in Oberbegriff und kennzeichnenden Teil wegen der teilweise fehlenden Übereinstimmung der Merkmale mit der Offenbarung in DI nicht möglich war und eine zweiteilige Fassung zu einer umständlichen Formulierung geführt hätte.

Dasselbe gilt für die Ansprüche 8, 9, 11, 14, 15 und 16.

2. Es kann eine Teilanmeldung für ein Verfahren zur Herstellung eines blasenfreien Copolymerisats eingereicht werden, das die Merkmale von Anspruch 9 enthält ohne ausdrückliche Angabe der Reaktionskomponenten. Ebenfalls kann das Merkmal "nicht über 60°C" fehlen. In den kennzeichnenden Teil ist das Merkmal "Anlegen von Vakuum" aufzunehmen.

Auszugehen ist hierbei von DI als nächstliegendem Stand der Technik.

Die Aufgabe, die gelöst werden soll, besteht darin, ein blasenfreies Copolymerisat herzustellen.

3. Eine weitere Teilanmeldung könnte in einem Verfahrensanspruch bestehen, der in der Herstellung schlierenfreier Polymerisate aus schlierenfreien Monomeren bestehen.

Die erfinderische Tätigkeit ergibt sich aus der unbekannten Aufgabe (schlierenfreies Polymerisat herstellen).