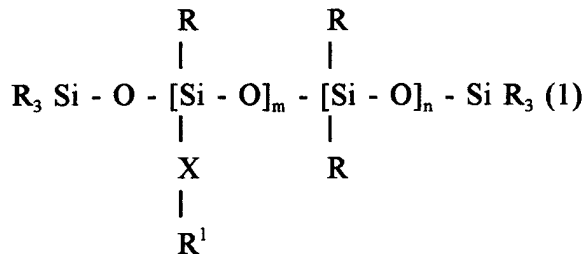


## Epreuve d'un candidat

### Revendications

1. Copolymère constitué de :
- 10 à 40 % en poids d'un composant (A), ledit composant (A) étant lui-même constitué de (a) siloxanes réactifs A' répondant à la formule (1)



dans laquelle :

- les restes R sont, indépendamment les uns des d'autres, des groupement alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>, et/ou phényle.
- R<sup>1</sup> est un reste éthyléniquement insaturé
- X est - R<sup>3</sup> - O - CO - NH - R<sup>5</sup> - NH - CO - O - R<sup>4</sup> -, R<sup>3</sup> et R<sup>4</sup> = reste alkylène (bivalent) linéaire ou ramifié et R<sup>5</sup> = reste alkylène linéaire ou cyclique.
- m ≥ 1
- m + n ≤ 150
- le nombre des restes R<sup>1</sup> - X - étant inférieur ou égal à 25 % par rapport à la totalité de tous les restes organiques R et R<sup>1</sup> - X - liés à du Si,

- b) de 0 à 10 % en poids par rapport au poids total du copolymère, de méthacrylates de flucroalkyle (A'') dont les groupes fluoroalkyle comportent de 2 à 10 atomes de carbone ;

- de 40 à 80 % en poids de méthacrylates d'alkyle (B) en C<sub>1</sub> à C<sub>5</sub> ;
- de 2 à 10 % en poids d'acrylate et/ou de méthacrylates d'alkyle (C) contenant des groupes hydroxy ;
- de 0 à 10 % en poids d'agent réticulant (D) comportant au moins deux groupes éthyléniquement insaturés polymérisables ;

ledit copolymère ayant un degré de réticulation qui se situe dans une zone qui évite un gonflement du copolymère par l'eau de plus de 10 % en volume, et ayant une dureté Shore - D inférieure ou égale à 85.

2. Copolymère selon la revendication 1, caractérisé en ce que le degré de polymérisation des siloxanes réactifs (A') (m + n) est de 100 à 150.
3. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que les restes R des siloxanes réactifs (A') de la formule (1) sont le méthyle ou l'éthyle.

4. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisé en ce que dans les siloxanes réactifs (A'), le nombre des restes R1 - X - est de 5 à 10 % du nombre total de tous les restes R et R1 - X -.
5. Copolymère selon l'une quelconque revendication 1 à 4, caractérisé en ce que le méthacrylate d'alkyle (B) est le méthacrylate d'éthyle ou de méthyle.
6. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisé en ce que le méthacrylate (C) est le méthacrylate d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle.
7. Copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisé en ce qu'il a une dureté Shore - D est supérieure ou égale à 70.
8. Procédé d'obtention de copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 dans lequel :
  - (1) on forme un mélange parfaitement limpide et exempt d'ondes des monomères du copolymère dans les proportions pondérales indiquées,
  - (2) on ajoute à ce mélange de 0,001 à 0,5 % en poids d'un initiateur (E)
  - (3) le mélange comprenant l'initiateur est dégazé sous vide
  - (4) la polymérisation est déclenchée sous gaz inerte de protection
  - (5) la température de réaction est maintenue à une température ne dépassant pas 60°C.
9. Procédé d'obtention selon la revendication 8, caractérisé en ce que la polymérisation est déclenché de manière photochimique par un photoinitiateur.
10. Procédé de fabrication de lentilles de contact dans lequel le procédé d'obtention de copolymères selon la revendication 8 ou 9 est réalisé à l'intérieur d'un moule dont la cavité correspond approximativement à la forme de la lentille.
11. Procédé de fabrication de lentilles de contact selon la revendication 10 dans lequel les ébauches reçoivent leur forme définitive par usinage mécanique, puis par polissage de leur surface.
12. Utilisation de copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de récipients.
13. Utilisation de copolymères selon l'une quelconque des revendications 1 à 7 pour la fabrication de lentilles de contact dures.
14. Lentilles de contact constituées d'un copolymère selon l'une quelconque des revendications 1 à 7.

L'invention concerne des copolymères et plus particulièrement des copolymères pour des lentilles de contact dures.

Les premiers matériaux utilisés pour la fabrication de lentilles de contact étaient constitués par le polyméthacrylate de méthyle et, plus tard, par des polymères de méthacrylates d'alkyle

substitués comme, par exemple, le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle (HEMA). Ces derniers monomères ont conduit en général à des lentilles souples gonflant fortement dans l'eau.

Le document I décrit l'incorporation par copolymérisation de macromères de silicone dans de tels polymères.

L'incorporation par copolymérisation telle que décrit dans le document I, de macromères de silicone dans de tels polymères a conduit à l'obtention de perméabilités spécifiques à l'oxygène accrues mais, à cause de cela, l'hydrophilie des lentilles a été diminuée. Le confort de port en a été diminué. De même, la résistance mécanique des lentilles en a souvent pâti. Par macromères de silicone, de siloxane ou de polysiloxane, on désigne des polysiloxanes possédant des groupes éthyléniquement insaturés polymérisables.

L'invention vise à trouver des copolymères qui ont, à la fois, une perméabilité spécifique à l'oxygène élevée, combinée à une absence de réactions allergiques et d'irritations des yeux. De plus, ces copolymères devraient avoir une résistance aux rayures aussi élevée que possible afin d'éviter une réduction de la durée d'utilisation par une détérioration des propriétés optiques ou du confort de port des lentilles en ces copolymères. La résistance mécanique des copolymères doit également être élevée et les lentilles en ces polymères devraient posséder une surface hydrophile.

Les copolymères doivent également être limpides et exempts d'ondes.

Conformément à la présente invention, ce problème est résolu au moyen des copolymères de la revendication 1.

Les copolymères selon l'invention sont constitués de monomères (A), (B), (C) et (D) dans des proportions quantitatives données.

Le composant (A) est constitué principalement ou totalement par des monomères contenant des groupes siloxane, ci-après désignés par le terme siloxanes réactifs (A'). Dans un but de clarté, il doit être noté que la notion de "monomère" telle qu'utilisée ici est censée englober tous les composés pouvant être (co)polymérisés et par conséquent aussi les oligomères éthyléniquement insaturés.

Les siloxanes réactifs (A') sont décrite par la formule (1) (voir revendication 1)

Il n'est pas obligatoire que les blocs de polymères séparés soient présents dans le siloxane. Les composés de siloxane que nous utilisons ont un degré de polymérisation de jusqu'à 150, de préférence de 100 à 150. Ce type de composé présentant un degré de polymérisation aussi limité est fréquemment qualifié d'oligomère. Dans le cas des siloxanes réactifs (A') selon la formule (1), les restes R ont indépendamment les uns des autres les significations alkyle en C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub> et/ou phényle. Il est constaté de manière générale que l'hydrophilie diminue au fur et à mesure de l'augmentation du nombre des atomes de carbone dans les restes R. En d'autres termes, l'hydrophobie augmente fortement de C<sub>1</sub> à C<sub>4</sub>. Pour cette raison les restes à chaîne courte, par exemple, méthyle et éthyle, en particulier le radical méthyle, sont préférés. Par la sélection de ces restes R il est également possible d'influencer les propriétés optiques.

Le nombre des restes  $R^1-X$  dans chacun desquels un groupe  $R^1$  éthyléniquement insaturé est lié à un atome de silicium du siloxane réactif par l'intermédiaire d'un reste uréthane  $X$  est, selon notre invention, au moins égal à 1. Ce nombre ne peut cependant pas être supérieur à 25 % par rapport à la totalité de tous les restes organiques ( $R$  et  $R^1-X$ ) liés à du silicium. Comme le démontrent les exemples annexés, on obtient des produits d'une qualité particulièrement bonne du point de vue du gonflement et de la résistance mécanique lorsque le nombre de tous ces restes insaturés est de l'ordre de 5 à 10 % du nombre total de tous ces restes  $R$  et  $R^1-X$ . Pour la fabrication de ces siloxanes réactifs, il est renvoyé à notre exemple 1 et au **document I**.

Ces siloxanes réactifs sont polymérisés avec des comonomères constitués en majorité d'esters alkylés de l'acide méthacrylique (= méthacrylates d'alkyle) (**B**). En raison des qualités requises pour les polymères, on a recours exclusivement aux méthacrylates d'alkyle en  $C_1$  à  $C_5$ . Parmi ceux-ci, l'ester d'éthyle et surtout de méthyle sont préférés étant donné que la souplesse des polymères augmente avec la longueur du groupe alkyle de l'ester de l'acide méthacrylique et avec la proportion de ces esters d'alkyle à chaîne longue.

En tant qu'autre composant essentiel on copolymérise des acrylates et/ou méthacrylates d'alkyle (**C**) contenant des groupes hydroxy pour améliorer l'hydrophilie. Il convient de mentionner les méthacrylates et les acrylates d'alcanediols possédant un groupe hydroxy libre. On utilise de préférence le méthacrylate d'hydroxyéthyle ou d'hydroxypropyle.

La résistance mécanique élevée souhaitée est obtenue le plus facilement à l'aide de polymères réticulés. On ajoute par conséquent au mélange réactif comme agents réticulants (**D**) des monomères plusieurs fois éthyléniquement insaturés, dans la mesure où les siloxanes réactifs n'agissent pas déjà suffisamment comme composants de réticulation grâce au fait qu'ils comportent plusieurs groupes  $R^1-X$  éthyléniquement insaturés. A titre d'agents réticulants de ce genre il n'est possible de prendre en considération que des composés comportant au moins deux groupes éthyléniquement insaturés polymérisables. A titre d'exemple, on ne mentionnera que le diacrylate ou diméthacrylate de néopentylglycol. Une réticulation plus forte, pour une composition monomérique identique, rend le polymère plus dur et diminue sa capacité de gonflement.

En ce qui concerne le composant (**A**), une partie des siloxanes réactifs (**A'**) peut, de plus, être remplacée par des méthacrylates de fluoralkyle (**A''**) dont les groupes fluoralkyle comportent de 2 à 10 atomes de carbone. La quantité de ces monomères fluorés ne doit pas dépasser 10 % en poids de la quantité totale des composants (**A**) à (**D**). Plus le groupe fluoroalkyle est long et plus la quantité totale de ce monomère fluoré (**A''**) et du siloxane réactif (**A'**) est grande, moins le polymère est hydrophile. La quantité totale de ce composant (**A**), c'est-à-dire (**A'**) + (**A''**), ne devrait donc en aucun cas dépasser 40 % en poids car dans le cas contraire l'hydrophilie tomberait au dessous d'une valeur-limite acceptable. Celle-ci est définie par un angle de contact d'au moins  $100^\circ$  (voir le **document I**).

Dans un autre aspect, l'invention concerne un procédé d'obtention de copolymères selon l'invention.

Pour obtenir des polymères selon l'invention, on copolymérise les polymères dans les quantités suivantes : le composant (**A**) en des quantités de 15 à 40 % en poids, les méthacrylates d'alkyle (**B**) dans une proportion de 40 à 80 % en poids, les (méth)acrylates (**C**) contenant des groupes hydroxy en des quantités de 2 à 10 % en poids et les agents réticulants (**D**) en des quantités jusqu'à 10 % en poids. Il est déterminant pour le polymère en formation que son degré de

réticulation se situe dans une zone qui évite un gonflement du polymère par l'eau de plus de 10 % en volume afin d'atteindre une stabilité suffisante de la forme du polymère et des lentilles de contact fabriquées à partir de celui-ci. Par ailleurs, la dureté Shore-D ne devrait pas être supérieure à 85. Cette limite s'est révélée utile comme indication simple de la limite de la résistance mécanique exigée.

Les monomères sont mélangés dans les proportions pondérales indiquées et on y ajoute de 0,001 à 0,5 % en poids d'initiateur (E). On n'ajoute au mélange aucune autre substance telle que, par exemple, un solvant. Le mélange de monomères doit déjà être parfaitement limpide et exempt d'ondes. Nous avons constaté lors de nombreux essais qu'à partir de mélanges de monomères non exempts d'ondes on obtient toujours des polymères inutilisables pour notre invention, c.-à-d. des polymères non satisfaisants du point de vue optique.

Pour éviter des bulles de gaz incluses, le mélange est brièvement placé sous vide pendant un court laps de temps avant le déclenchement de la polymérisation. Après ce dégazage, la polymérisation est déclenchée sous gaz inerte de protection ou bien de manière thermique (par des initiateurs radicalaires peroxydiques) ou bien de manière photochimique (par un photoinitiateur). Les polymères peuvent être considérés comme étant identiques indépendamment de la méthode d'initiation de la réaction. Le degré de polymérisation des polymères est amené dans le domaine requis à l'aide de la quantité indiquée d'initiateurs et à l'aide d'une température de réaction ne dépassant pas 60° C.

Selon un autre aspect encore, l'invention concerne également un procédé de fabrication de lentilles de contact dans lequel la polymérisation des copolymères selon l'invention est réalisée à l'intérieur d'un moule dont la cavité correspond approximativement à la forme de la lentille.

A ce sujet, on réalise la polymérisation en vue de la fabrication de lentilles de contact à l'intérieur d'un moule dont la cavité correspond approximativement à la forme de la lentille et permet ainsi de fabriquer directement des ébauches de lentilles. On obtient ainsi une bonne élimination de la chaleur de réaction et on diminue davantage le risque de formation d'ondes. Pour réduire encore davantage ce risque, la polymérisation est initiée de préférence de manière photochimique. On évite ainsi la nécessité d'un apport de chaleur depuis l'extérieur et une surchauffe du mélange réactionnel.

De plus, la polymérisation à l'intérieur du moule simplifie la suite de l'élaboration et diminue des pertes de substance importantes. Les ébauches reçoivent ensuite leur forme définitive par usinage mécanique. Les surfaces subissent ensuite un polissage. Ces étapes de transformation, de pratique courante pour l'homme du métier, sont d'autant plus simples que le polymère est indéformable.

Les exemples suivants vous expliqueront plus amplement l'invention. En ce qui concerne les méthodes de mesure utilisées, nous vous renvoyons à leur description dans le **document I** ci-joint.

#### Exemple 1

Comme décrit dans le **document I**, on a préparé un siloxane réactif ayant trois groupes méthacrylate polymérisables liés à des groupes siloxane à partir d'oligomère de diméthylsiloxane ayant un degré de polymérisation de 100 et possédant dans sa molécule trois groupes d'hydroxyéthyle, de diisocyanate et de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA).

#### Exemples 2 - 7

Après addition d'un photoinitiateur UV commercialisé sous l'appellation "UVInit A" en une proportion de 0,2 % en poids, on a copolymérisé entre des plaques de verre quartzéux préalablement rendues antiadhésives le siloxane réactif préparé dans l'exemple 1 avec les monomères indiqués dans le tableau 1, par exposition à un rayonnement UV, pour former des feuilles d'une épaisseur de 0,1 mm. Sur ces feuilles on a effectué des mesures pour la détermination de la perméabilité spécifique à l'oxygène ( $O_2$ -DK). On a également préparé de la même façon des feuilles d'une épaisseur de 1 mm à partir de chaque mélange de monomères en vue de la détermination de la mouillabilité par l'eau.

De manière analogue et comme décrit dans le **document I**, on a également préparé des échantillons pour la détermination de la dureté et on a examiné ces échantillons.

Le gonflement par l'eau a été déterminé à partir de l'augmentation du volume d'échantillons après un maintien de 48 heures dans de l'eau distillée à 20° C. Les échantillons ont été préparés comme décrit en rapport avec la préparation des échantillons destinés au test de dureté. La valeur de la dureté Shore-D ne devrait jamais être inférieure à 70. En dessous de cette valeur, les polymères deviennent trop mous. Dans le tableau 1 on a résumé les résultats obtenus.

#### Exemples 8-10

D'une manière analogue à l'exemple 1, on a préparé un siloxane réactif d'un degré de polymérisation de 100 et comprenant des groupes méthacrylate polymérisables dont le nombre était 10 % de tous les groupes organiques liés à des groupes siloxane. On a répété les exemples 2, 3 et 4 avec ce siloxane réactif. Les résultats figurent au tableau 1.

Les essais effectués à l'aide de divers photoinitiateurs du commerce ou d'initiateurs radicalaires peroxydiques solubles dans les monomères ont toujours fourni des polymères contenant des teneurs résiduelles négligeables en monomères.

Les polymères peuvent en outre être mis en oeuvre pour d'autres utilisations dans lesquelles on a besoin d'une bonne limpidité et d'une bonne mouillabilité par l'eau, par exemple pour des récipients ou des lentilles optiques.

Tableau 1

Ex.	Comonomères (% en poids, siloxane réactif pour faire le total de 100 %)	Aspect	O <sub>2</sub> -DK	Angle de contact	dureté Shore-D	Gonflement (% en vol.)
2	MMA (60) HEMA (4)	limpide	34	110°	73	6,9
3	MMA (66) HEMA (4)	limpide	28	117°	75	7,4
4	MMA (73) HEMA (4)	limpide	17	123°	80	8,7
5*	MMA (87) HEMA (4)	limpide	7,5	124°	83	9,5
6	MMA (60) NPDA (4) HEMA (4)	limpide	25	117°	77	5,9
7	MMA (60) FPMA (4) HEMA (4)	limpide	33	101°	70	7,5
8	MMA (60) HEMA (4)	limpide	34	110°	79	5,2
9	MMA (66) HEMA (4)	limpide	28	118°	81	5,6
10	MMA (73) HEMA (4)	limpide	16	123°	83	5,9

MMA = méthacrylate de méthyle

HEMA = méthacrylate de 2-hydroxyéthyle

FPMA = méthacrylate d'hexafluoroisopropyle

NPDA = diacrylate de néopentylglycol

\* Exemple comparatif

Note à l'Examineur

1. Pour la revendication 1, je n'ai pas utilisé une forme en 2 parties (R. 29(1)) parce que j'ai estimé que le cas d'espèce ne le justifiait pas. En effet quel est l'art antérieur le plus proche dans ce cas ci ?

Le document I décrit des copolymères constitués de : [A' bis] qui diffère de A' par le degré de polymérisation, par la valeur de m, par le nombre de restes R<sup>1</sup> - X -

. [C]

Un copolymère comprenant à la fois [A' bis], [B] et [C] n'est pas spécifiquement décrit. Le copolymère selon l'invention diffère donc aussi du document I par la présence d'au moins 3 monomères (parfois 4 avec D).

2. Le procédé de fabrication de lentilles directement par polymères dans un moule préformé n'a pas été décrit dans le document I. Une demande de brevet séparée ayant comme objet un tel procédé, tel que décrit dans la revendication 10 mais non limité aux copolymères de la revendication 1 pourrait éventuellement être déposée.