

EUROPÄISCHE EIGNUNGSPRÜFUNG 1996

PRÜFUNGSAUFGABE A CHEMIE

Diese Prüfungsaufgabe enthält:

- | | |
|----------------------------------|----------------|
| * Anweisungen an die Bewerber | 96/A(C)/d/1 |
| * Schreiben des Mandanten | 96/A(C)/d/2-8 |
| * Dokument I (Stand der Technik) | 96/A(C)/d/9-12 |

ANWEISUNGEN AN DIE BEWERBER

Gehen Sie bitte davon aus, daß Sie von Ihrem Mandanten das beigelegte Schreiben bekommen haben, das eine Erfindung beschreibt, für die er ein europäisches Patent erhalten möchte, sowie Bezugnahmen auf den Ihrem Mandanten bekannten einschlägigen Stand der Technik enthält.

Sie sollten die in der Prüfungsaufgabe genannten Tatsachen als gegeben voraussetzen und bei der Beantwortung von diesen Tatsachen ausgehen. Ob und inwieweit Sie diese Tatsachen verwenden, bleibt Ihnen selbst überlassen.

Sie sollten besondere Kenntnisse, die Sie möglicherweise über den Gegenstand der Erfindung besitzen, nicht einsetzen, sondern davon ausgehen, daß der angegebene Stand der Technik tatsächlich vollständig ist.

Ihre Aufgabe besteht darin, einen unabhängigen Anspruch oder unabhängige Ansprüche abzufassen, die dem Anmelder den größtmöglichen Schutz bieten und dabei gute Aussichten haben, vor dem EPA zu bestehen. Bei der Abfassung des Anspruchs oder der Ansprüche sind das Erfordernis der erfinderischen Tätigkeit gegenüber dem angegebenen Stand der Technik, die Vorschriften des Übereinkommens, insbesondere hinsichtlich der Form der Ansprüche sowie die Empfehlungen in den Richtlinien für die Prüfung im EPA zu berücksichtigen. Abhängige Ansprüche sollten ebenfalls abgefaßt werden, so daß Sie für den Fall, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche nicht gewährbar sein sollten, darauf zurückgreifen können; ihre Anzahl sollte sich in vertretbaren Grenzen halten.

Sie sollen auch eine Einleitung ausarbeiten, das heißt, denjenigen Teil der Beschreibung, der vor den Beispielen oder vor der Erläuterung der Zeichnungen steht. Die Einleitung sollte so abgefaßt sein, daß der unabhängige Anspruch oder die unabhängigen Ansprüche ausreichend gestützt werden. Sie sollten insbesondere erwägen, ob es ratsam ist, vorteilhafte Wirkungen der Erfindung in die Einleitung aufzunehmen.

Sie sollen Ansprüche und Beschreibungseinleitung nur für eine europäische Patentanmeldung abfassen. Diese Anmeldung sollte die Erfordernisse des Übereinkommens hinsichtlich der Einheitlichkeit erfüllen. Würden Sie in der Praxis um den Schutz weiterer Erfindungen durch die Einreichung einer oder mehrerer gesonderter Patentanmeldungen nachsuchen, dann sollten Sie den Gegenstand des unabhängigen Anspruchs einer solchen gesonderten Anmeldung oder solcher gesonderter Anmeldungen in einer Anmerkung genau angeben. Es ist jedoch nicht nötig, den Wortlaut des unabhängigen Anspruchs für die oder jede gesonderte Anmeldung auszuformulieren.

Zusätzlich zu der von Ihnen gewählten Lösung können Sie - dies ist jedoch nicht obligatorisch - in einer Anmerkung die Gründe für Ihre Wahl der Lösung angeben, z. B. warum Sie sich für eine bestimmte Anspruchsform, ein bestimmtes Merkmal für einen unabhängigen Anspruch oder einen bestimmten Teil des Stands der Technik als Ausgangspunkt entschieden haben, oder warum Sie einen bestimmten Stand der Technik nicht verwendet oder bevorzugt haben. Jede derartige Anmerkung sollte jedoch kurz sein.

Es wird davon ausgegangen, daß Sie die Prüfungsaufgabe in der Sprache studiert haben, in der Sie Ihre Arbeit abgefaßt haben. Sollte dies nicht zutreffen, so geben Sie bitte auf der ersten Seite Ihrer Arbeit an, in welcher Sprache Sie die Prüfungsaufgabe studiert haben. Dies ist immer von Bewerbern anzugeben, die - nach Stellung eines entsprechenden Antrags in der Anmeldung zur Prüfung - ihre Arbeit in einer anderen Sprache als Deutsch, Englisch oder Französisch anfertigen.

SCHREIBEN DES MANDANTEN

Sehr geehrte Frau Patentanwältin, sehr geehrter Herr Patentanwalt,

wir sind eine kleine Firma, die sich mit der Entwicklung und Herstellung von Sehhilfen befaßt. In letzter Zeit werden aus ästhetischen Gründen wie auch teilweise aus medizinischen Gründen Sehhilfen, die direkt auf der Hornhaut getragen werden, immer wichtiger. Diese Sehhilfen werden üblicherweise als Kontaktlinsen bezeichnet.

Wir haben uns insbesondere mit diesem speziellen Produktbereich beschäftigt, und das Ergebnis unserer Forschungs- und Entwicklungsarbeit würden wir nun gern durch ein europäisches Patent geschützt sehen. Wir bitten Sie daher, die dafür nötigen Schritte zu unternehmen.

Unsere speziellen Produkte, die wir stetig weiterentwickeln, haben in der Fachwelt einen guten Ruf und werden von einer Vielzahl von Kunden in ganz Europa vertrieben. Um unsere Kunden auf dem laufenden zu halten, führen wir einmal jährlich eine internationale Kundentagung durch, die von unserer Werbeabteilung arrangiert wird. Die nächste wird am Montag nächster Woche stattfinden. Dort werden wir unsere Neuentwicklungen vorstellen, zu denen auch die im folgenden beschriebenen Produkte gehören. Kunden, die Interesse zeigen, werden dort auch damit sofort bemustert.

Es sind schon verschiedene Arten von Kontaktlinsen beschrieben worden, und wir verweisen daher auf das beigegefügte **Dokument I**, das die wichtigen Fragen dieses Fachgebietes sehr schön beschreibt.

Unsere Erfindung befaßt sich ausschließlich mit Polymeren für "harte" Kontaktlinsen. 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.

Die ersten Materialien für Kontaktlinsen waren Polymethylmethacrylat und, später, Polymere aus substituierten Alkylmethacrylaten, wie z.B. 2-Hydroxyethylmethacrylat (**HEMA**). Letztgenannte Monomere ergaben im allgemeinen in Wasser stark gequollene weiche Linsen.

Der Einbau von Fluoralkyl(meth)acrylaten und/oder Silikonmakromeren in solche Polymere brachte den Durchbruch zu höheren spezifischen Sauerstoffdurchlässigkeiten, jedoch verminderte sich dadurch die Hydrophilie der Linsen. Dies reduzierte den Tragekomfort. Auch die mechanische Festigkeit der Linsen litt oft. Als Silikon-, Siloxan- oder Polysiloxanmakromere bezeichnet man Polysiloxane, die polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen enthalten.

Wir haben nun herausgefunden, daß die Nachteile des Standes der Technik vermieden werden können durch Copolymerisation von bestimmten Monomeren, die Siloxangruppen enthalten, mit

bestimmen damit copolymerisierbaren Comonomeren in bestimmten Mengenverhältnissen (die im folgenden beschriebenen Komponenten (A) bis (D)). Es sei angemerkt, daß die von uns eingesetzten Verbindungen als solche schon alle prinzipiell bekannt sind; wir haben vor kurzem sogar Silikonverbindungen im Handel gefunden, die die Definition unserer im folgenden beschriebenen Komponente (A') erfüllen.

Sie sollten bei der Formulierung der Anmeldung beachten, daß bereits geringe Mengen ungeeigneter Monomeren die optische Qualität und gegebenenfalls auch die anderen Eigenschaften bis zur Unbrauchbarkeit des Polymeren verschlechtern. Die Anmeldung sollte daher mit größter Sorgfalt formuliert werden, damit nicht ungeeignete Polymere mitumfaßt werden. Wir haben bereits einmal schlechte Erfahrungen gemacht und durch zu breite Formulierung unser Patent in einem Einspruchsverfahren durch Widerruf verloren. Eine solche Erfahrung möchten wir nicht erneut machen.

Die Komponente (A) besteht hauptsächlich oder ganz aus Siloxangruppen enthaltenden Monomeren, die im folgenden als reaktive Siloxane (A') bezeichnet werden. Zur Klarstellung sei angemerkt, daß der hier verwendete Begriff "Monomer" alle Verbindungen umfassen soll, die sich noch (co)polymerisieren lassen, also auch ethylenisch ungesättigte Oligomere.

Die von uns eingesetzten reaktiven Siloxane (A') besitzen eine Struktur, die der im **Dokument I** durch die Formel (1) beschriebenen entspricht. Es ist dabei festzuhalten, daß auch bei uns keine getrennten Polymerblöcke im Siloxan vorliegen müssen. Während bei den in **Dokument I** eingesetzten Silikonmakromeren die Zahl aller Siloxaneinheiten (= Polymerisationsgrad) allerdings bei 500 bis 1000 liegt, besitzen die von uns eingesetzten Siloxanverbindungen einen Polymerisationsgrad von bis zu 150, vorzugsweise 100 bis 150. Diese Art von Verbindungen mit einem so beschränkten Polymerisationsgrad wird vielfach als Oligomer bezeichnet. In den von uns verwendeten reaktiven Siloxanen (A') gemäß der Formel (1) besitzen die Reste **R** unabhängig voneinander die Bedeutungen C_1 - bis C_4 -Alkyl und/oder Phenyl. Dabei wird generell gefunden, daß mit zunehmender Zahl der C-Atome in den Resten **R** die Hydrophilie abnimmt. D.h., die Hydrophobie steigt von C_1 zu C_4 bereits stark an. Daher sind die kurzkettigen Reste, z.B. Methyl und Ethyl, insbesondere das Methyl, bevorzugt. Durch die Auswahl dieser Reste **R** lassen sich auch die optischen Eigenschaften beeinflussen.

Die Zahl der Reste R^1-X , in denen jeweils eine ethylenisch ungesättigte Gruppe R^1 über einen Urethanrest **X** an ein Siliciumatom des reaktiven Siloxans gebunden ist, beträgt in unserer Erfindung mindestens 1. Ihre Anzahl darf jedoch nicht höher als 25 %, bezogen auf die Gesamtzahl aller an Silicium gebundenen organischen Reste (**R** und R^1-X) betragen. Wie die beiliegenden Beispiele zeigen, erhält man besonders gute Produkte hinsichtlich Quellung und mechanischer Festigkeit, wenn die Zahl dieser ungesättigten Reste bei insgesamt 5 bis 10 % der Gesamtzahl aller dieser Reste **R** und R^1-X liegt. Zur Herstellung dieser reaktiven Siloxane sei nur auf unser Beispiel 1 und auf **Dokument I** verwiesen.

Diese reaktiven Siloxane werden mit Comonomeren polymerisiert, deren Hauptmenge aus Methacrylsäurealkylestern (= Alkylmethacrylaten) (**B**) besteht. Wegen der erforderlichen Eigenschaften der Polymeren werden ausschließlich die C_1 - bis C_5 -Alkylmethacrylate eingesetzt. Von diesen werden der Ethyl- und insbesondere der Methylester bevorzugt, da die Polymeren um so weicher sind, je länger die Alkylgruppe des Methacrylsäureesters und je höher der Anteil dieser länger-kettigen Alkylester ist.

Als weitere wesentliche Komponente werden Hydroxygruppen enthaltende Alkylacrylate und/oder -methacrylate (**C**) mitpolymerisiert, um die Hydrophilie zu verbessern. Zu nennen sind

Methacrylester und Acrylester von Alkandiolen, die eine freie Hydroxygruppe besitzen. Vorzugsweise werden das Hydroxyethyl- oder das Hydroxypropylmethacrylat verwendet.

Die gewünschte hohe mechanische Festigkeit läßt sich am einfachsten mit vernetzten Polymeren erreichen. Daher werden dem Reaktionsgemisch auch noch mehrfach ethylenisch ungesättigte Monomere als Vernetzer (**D**) zugesetzt, soweit nicht die reaktiven Siloxane durch mehrere ethylenisch ungesättigte Gruppen R^1-X - bereits ausreichend als Vernetzungskomponente wirken. Als solche Vernetzer kommen nur Verbindungen in Frage, die mindestens zwei polymerisierbare ethylenisch ungesättigte Gruppen besitzen. Beispielhaft sei nur Neopentylglykoldiacrylat und -dimethacrylat genannt. Stärkere Vernetzung bei sonst gleicher Monomerenzusammensetzung macht das Polymere härter und vermindert seine Quelfähigkeit.

Um Polymere zu erhalten, die unsere Anforderungen erfüllen, werden die Monomeren in folgenden Mengen copolymerisiert: die Komponente (**A**) in Mengen von 15 bis 40 Gewichtsprozent, die Alkylmethacrylate (**B**) in Mengen von 40 bis 80 Gewichtsprozent, die Hydroxygruppen enthaltenden (Meth)acrylate (**C**) in Mengen von 2 bis 10 Gewichtsprozent und die Vernetzer (**D**) in Mengen bis zu 10 Gewichtsprozent. Entscheidend ist für das entstehende Polymere, daß sein Vernetzungsgrad in einem Bereich liegt, der eine Quellung des Polymeren durch Wasser um mehr als 10 Volumenprozent verhindert, damit eine genügende Formstabilität des Polymeren und der daraus hergestellten Kontaktlinse erreicht wird. Andererseits sollte die Shore-D-Härte nicht über 85 liegen. Diese Grenze eignet sich als einfacher Anhaltspunkt für die Grenze der geforderten mechanischen Festigkeit.

Ein Teil der reaktiven Siloxane (**A'**) kann in Komponente **A** durch Fluoralkylmethacrylate (**A''**) ersetzt sein, deren Fluoralkylgruppen 2 bis 10 C-Atome besitzen. Die Menge dieser fluorierten Monomeren darf 10 Gewichtsprozent der Gesamtmenge der Komponenten (**A**) bis (**D**) nicht übersteigen. Je länger die Fluoralkylgruppe und je größer die Gesamtmenge dieses fluorierten Monomers (**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 **Dokument I**) 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. Wir haben bei zahlreichen Versuchen festgestellt, daß aus Monomerengemischen, die nicht schlierenfrei sind, auch stets für uns 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. 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 folgenden Beispiele sollen Ihnen die Erfindung weiter erläutern. Zu den hier angewandten Meßmethoden verweisen wir auf deren Beschreibung im beiliegenden **Dokument I**.

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 (O_2 -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 in **Dokument I** 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

Wir hoffen, daß die vorliegenden Daten ausreichend für die Formulierung der Anmeldung sind, und beauftragen Sie, die Anmeldung vor unserer Kundentagung beim Patentamt einzureichen.

Mit freundlichen Grüßen

Durchblick GmbH

DOKUMENT I (Stand der Technik)

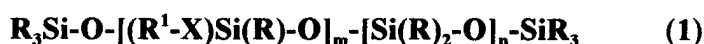
Die vorliegende Erfindung betrifft glasklare, hochfeste, vernetzte Polymere, die man durch Copolymerisation von (A) einem linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren, das mindestens zwei end- oder seitenständige polymerisierbare, über eine Urethangruppe an das Polysiloxan gebundene Vinylgruppen enthält, mit (B) Vinyl- sowie gegebenenfalls Divinylmonomeren, wobei 85 bis 100% dieser Monomeren wasserunlöslich sind. Diese Polymeren, die natürlich schlierenfrei sein sollten, sind zur Herstellung weicher oder harter Kontaktlinsen, insbesondere harter Linsen, verwendbar.

Kontaktlinsen gehören zu zwei Hauptgruppen, die üblicherweise als "hart" und "weich" bezeichnet werden, sich aber besser nach der Art und Weise unterscheiden lassen, in der sie auf das Auge aufgesetzt werden. Harte Linsen werden ziemlich lose aufgesetzt, um den Austausch von Tränenflüssigkeit zwischen der Linse und der Hornhaut zu erleichtern. Sie erreichen dies durch ihre "Schaukelstuhl"-Bewegung, wodurch sie kontinuierlich Tränenflüssigkeit aus dem Raum zwischen der Linse und der Augenoberfläche herauspumpen. Ein solcher Tränenflüssigkeitsaustausch ist der einzige Weg, auf dem der überaus wichtige Sauerstoff der Hornhaut von Trägern herkömmlicher Kontaktlinsen aus Polymethylmethacrylat (PMMA) zugeführt wird. Harte PMMA-Linsen sind zumindest anfänglich unangenehm und reizend für den Träger, weil beim Blinzeln das Augenlid auf eine harte Kante trifft. Sie sind trotzdem verbreitet, da sie durch maschinelle Bearbeitung und Polieren mit hoher Genauigkeit hergestellt werden können. Dies ist besonders bei der Herstellung von Linsen mit asymmetrischer Gestalt zur Korrektur von Astigmatismus bedeutsam. Ein weiterer Vorteil harter Linsen besteht darin, daß sie sehr leicht sauberzuhalten sind.

Weiche Kontaktlinsen haften dagegen dicht an der Hornhaut und sind deshalb angenehmer zu tragen. Da sie nur einen begrenzten Austausch der Tränenflüssigkeit zulassen, müssen sie eine genügend hohe spezifische Sauerstoffdurchlässigkeit besitzen, um Augenschäden selbst bei Tragezeiten von nur wenigen Stunden zu verhindern. Bei allen im Handel erhältlichen weichen Linsen (z.B. aus dem hydrophilen Hydroxyethylmethacrylat) ist diese O_2 -Durchlässigkeit abhängig von ihrem Wassergehalt. Zusätzlich wirkt Wasser als ein Weichmacher, welcher der Linse ihre Weichheit und den erforderlichen hydrophilen Charakter verleiht, der es der Linse ermöglicht, auf der Hornhaut zu schwimmen statt daran zu kleben. Das Ankleben an der Hornhaut ist das Hauptproblem bei wasserabstoßenden weichen Linsen, wie bei bekannten Silikonkautschuklinsen. Die weichen hydrophilen Linsen bieten zwar höheren Tragekomfort, doch wird die optische Genauigkeit in Frage gestellt, da ihre Form wegen der Weichheit des Materials nicht exakt herausgearbeitet werden kann und da gewisse Verzerrungen durch die Wasserquellung unvermeidlich sind. Da sich weiche Linsen an die Hornhaut anpassen, sind sie bei Astigmatismus nicht geeignet. Zudem ist die Pflege herkömmlicher weicher Linsen sehr aufwendig.

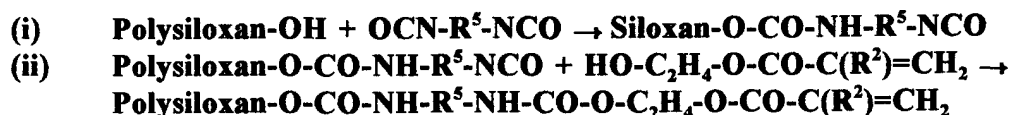
Gegenstand einer Ausführungsform dieser Erfindung ist eine silikonhaltige Linse, deren Oberfläche permanent hydrophil bleibt. Gegenstand einer weiteren Ausführungsform dieser Erfindung sind silikonhaltige polymere Materialien im Bereich von "weich" bis "hart" (gemäß Kontaktlinsengruppen), die die oben genannten Nachteile nicht aufweisen.

Das Polysiloxanmakromer entspricht der allgemeine Formel (1), 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 **CH₂=C(R²)-CO-O-**, **R**² = H oder **CH₃**, **X** = **-R³-O-CO-NH-R⁵-NH-CO-O-R⁴-**, **R**³ und **R**⁴ = jeweils einen linearen oder verzweigten (zweiwertigen) Alkylenrest und **R**⁵ einen linearen oder cyclischen Alkylenrest, und es sind **m** ≥ 2, **n** > 0 und 500 ≤ (**m** + **n**) ≤ 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.

Die daraus hergestellten Polymeren wurden wie folgt getestet.

Die spezifische Sauerstoff-Durchlässigkeit (**O₂-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 ml·cm/(cm²·s·mmHg) (= 7,50·10⁻¹⁴ ml·cm/(cm²·s·Pa)). Unter einem Wert von 15 wird die spezifische O₂-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.

Beispiel 1

Ein unter Schutzgas stehender rührbarer Reaktor wurde mit 30 mol Polydimethylsiloxan mit einem Polymerisationsgrad von 500, welches drei Hydroxyethylgruppen aufwies, beschickt. Dann wurden 94,5 mol Hexandiisocyanat (ein handelsübliches Alkylendiisocyanat) zusammen mit 25 g Dibutylzinndilaurat als Katalysator zugesetzt. Nach fünfstündigem Rühren bei 50° C war der Umsatz praktisch vollständig.

25 mol dieses Zwischenproduktes wurden mit 76 mol Hydroxyethylmethacrylat (**HEMA**) bei Raumtemperatur unter Schutzgas umgesetzt, bis keine Isocyanato-Gruppen (-NCO) mehr vorhanden waren. Das erhaltene Produkt aus Polysiloxan mit Methacrylatgruppen hatte eine Reinheit von mehr als 99,5 %. Dieses Produkt wird im folgenden als Siloxan-Makromer bezeichnet.

Beispiele 2-4

Das in Beispiel 1 hergestellte Siloxan-Makromer wurde mit den in Tabelle 1 angeführten Monomeren nach Zugabe von 0,2 Gew.-% Initiator "UVInit" 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 durchgeführt. Auf gleiche Weise wurden auch 1 mm dicke Folien aus jeder Monomeren-Mischung zur Bestimmung der Benetzbarkeit mit Wasser hergestellt.

In zylindrischen Polypropylen-Formen wurden in analoger Weise Formkörper von 15 mm Durchmesser und 10 mm Höhe polymerisiert. Die zylindrischen Formkörper wurden dann halbiert und an den Schnittflächen zur Härtemessung poliert.

Die Ergebnisse sind in der folgenden Tabelle 1 zusammengefaßt:

Beispiel	Comonomere (Gewichts-%, Ergänzung auf 100%: Siloxan-Makromer)	Aussehen	O ₂ -DK	Kontaktwinkel	Shore-D-Härte
2	MMA (64) HEMA (4)	klar	29	96°	68
3	CHMA (66) HEMA (4)	klar	28	94°	66
4	MMA (60) FPMA (4) HEMA (4)	klar	32	100°	64
5	MMA (50) NPDA (16) HEMA (4)	klar	28	90°	68
6	CHMA (50) NPDA (16) HEMA (4)	klar	27,5	88°	67
7	MMA (72) HEMA (4)	klar	17	98°	76
8	MMA (86) HEMA (4)	klar	7,8	103°	80

MMA = Methylmethacrylat

CHMA = Cyclohexylmethacrylat

FPMA = Hexafluorisopropylmethacrylat

HEMA = 2-Hydroxyethylmethacrylat

NPDA = Neopentylglycoldiacrylat

"klar" bedeutet jeweils glasklar