

EXAMEN EUROPEEN DE QUALIFICATION 1996

EPREUVE A CHIMIE

Cette épreuve contient :

- | | |
|-------------------------------------|----------------|
| * Instructions aux candidats | 96/A(C)/f/1 |
| * Lettre du client | 96/A(C)/f/2-8 |
| * Document I (Etat de la technique) | 96/A(C)/f/9-12 |

INSTRUCTIONS AUX CANDIDATS

Vous devez supposer que vous avez reçu de votre client la lettre jointe en annexe, qui comporte la description d'une invention pour laquelle il souhaite obtenir un brevet européen, ainsi que des renseignements relatifs à l'état de la technique le plus pertinent dont votre client a connaissance.

Vous devez accepter les faits exposés dans le sujet de l'épreuve et fonder vos réponses sur ces faits. Vous décidez sous votre propre responsabilité si vous faites usage de ces faits, et dans quelle mesure.

Vous ne devez faire usage d'aucune connaissance particulière que vous pourriez avoir sur l'objet de l'invention, mais vous devez admettre que l'état de la technique indiqué est effectivement exhaustif.

Il vous est demandé de rédiger une ou plusieurs revendications indépendantes donnant au demandeur la protection la plus étendue possible et ayant une chance raisonnable d'être admises par l'OEB, sans perdre de vue l'exigence d'activité inventive par rapport à l'état de la technique indiqué, les exigences de la Convention, en particulier concernant la forme des revendications, et les recommandations formulées dans les Directives relatives à l'examen pratiqué à l'OEB. Vous devez également rédiger des revendications dépendantes, sans dépasser un nombre raisonnable, telles que vous puissiez y trouver une position de repli au cas où la ou les revendications indépendantes ne pourraient être admises.

Vous devez également rédiger un préambule, c'est-à-dire la partie de la description qui précède les exemples ou l'explication des dessins. Le préambule devrait être suffisant pour supporter les revendications indépendantes. En particulier, vous devez examiner s'il est opportun de mentionner des avantages de l'invention dans le préambule.

Vous devez rédiger des revendications et un préambule de la description pour une seule demande de brevet européen. Cette demande doit satisfaire aux exigences de la Convention en matière d'unité d'invention. Au cas où, dans la pratique, vous demanderiez la protection d'autres inventions en déposant une ou plusieurs autres demandes distinctes, vous devrez indiquer clairement dans une note l'objet de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte. Il n'est toutefois pas nécessaire de rédiger le texte de la revendication indépendante de chaque autre demande distincte.

Outre la solution que vous aurez choisie, vous pouvez, mais ce n'est pas obligatoire, indiquer dans une note les raisons du choix de votre solution, par exemple pourquoi vous avez choisi telle ou telle forme de revendication, telle ou telle caractéristique pour une revendication indépendante, tel ou tel élément de l'état de la technique comme point de départ, ou pourquoi vous avez rejeté ou préféré un élément particulier de l'état de la technique. Toute note de ce genre devrait cependant être brève.

Nous supposons que vous avez étudié le sujet de l'épreuve dans la langue que vous utilisez pour rédiger votre réponse. S'il n'en est pas ainsi, veuillez indiquer sur la première page de votre réponse la langue dans laquelle vous avez étudié le sujet de l'épreuve. Cette indication est obligatoire pour tous les candidats qui, après en avoir fait la demande lors de l'inscription à l'examen, rédigent leur réponse dans une langue autre que l'allemand, l'anglais ou le français.

LETTRE DU CLIENT

Chère Madame, Cher Monsieur,

Nous sommes une petite société qui travaille dans le domaine du développement et de la fabrication de dispositifs correcteurs pour la vue. Pour des raisons d'esthétique, mais en partie également pour des raisons médicales, les dispositifs correcteurs de la vue qui se portent directement sur la cornée prennent une importance croissante. Ces dispositifs correcteurs sont communément appelés lentilles de contact.

Nos activités ont concerné particulièrement ce domaine de produits et nous aimerions voir protéger le résultat de nos travaux de recherche et développement par un brevet européen. Nous vous prions donc de prendre les mesures nécessaires à cette fin.

Nos produits particuliers que nous perfectionnons constamment bénéficient d'une bonne renommée parmi les professionnels et sont commercialisés par de nombreux clients dans toute l'Europe. Afin de tenir nos clients au courant, nous organisons tous les ans un colloque international pour les clients, organisé par notre service de publicité. Le prochain colloque aura lieu le lundi de la semaine prochaine. Nous y présenterons nos produits nouvellement développés, dont ceux décrits ci-après font partie. Les clients qui se montrent intéressés recevront immédiatement des échantillons.

Différents types de lentilles de contact ont déjà été décrits. Nous nous référons à cet égard au **document I** ci-joint qui donne une très bonne description des questions importantes concernant ce domaine technique.

Notre invention concerne exclusivement des polymères pour des lentilles de contact "dures". On attache de plus en plus d'importance au confort lors du port de lentilles de contact, c'est-à-dire à la possibilité de porter les lentilles sans problème même pendant une longue durée. Le confort précité dépend de la combinaison des caractéristiques suivantes : en premier lieu, il convient de mentionner une perméabilité spécifique à l'oxygène élevée, combinée à une absence de réactions allergiques et d'irritations des yeux. De plus, la résistance aux rayures des lentilles devrait être 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. Les lentilles dures se brisent plus facilement que les lentilles souples. Leur résistance mécanique doit donc répondre à des exigences élevées. Le marché n'accepte plus des lentilles fragiles. En dernier lieu, la lentille devrait posséder une surface hydrophile (c.-à-d., une bonne mouillabilité par l'eau) et conserver cette propriété pendant toute la durée d'utilisation. La condition de base pour la fabrication de lentilles de contact est donc de disposer d'un polymère limpide et exempt d'ondes.

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.

L'incorporation, par copolymérisation, d'acrylates ou de méthacrylates de fluoroalkyle et/ou 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.

Nous avons maintenant trouvé que les inconvénients de l'état de la technique peuvent être évités en ayant recours à la copolymérisation, dans des proportions quantitatives données, de certains monomères contenant des groupes de siloxane avec certains comonomères copolymérisables avec eux (composants (A) à (D) décrits ci-après). Il convient de noter que tous les composés que nous utilisons sont en fait tous déjà connus ; nous avons même récemment trouvé dans le commerce des composés de silicone qui répondent à la définition de notre composant (A') décrit ci-après.

Il y aurait lieu que, lors de la rédaction de la demande, vous teniez compte du fait que même de petites quantités de monomères inadéquats suffisent déjà pour diminuer la qualité optique et, le cas échéant, également les autres qualités jusqu'à rendre les polymères inutilisables. C'est donc avec le plus grand soin qu'il y aura lieu de rédiger la demande afin d'éviter qu'elle n'englobe pas des polymères inadéquats. Nous avons déjà fait une fois une mauvaise expérience et perdu par une formulation trop large notre brevet par révocation dans une procédure d'opposition. Nous ne souhaitons pas faire une nouvelle fois une telle expérience.

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') que nous mettons en oeuvre ont une structure qui correspond à celle décrite dans le **document I** par la formule (1). A cet égard, il convient de retenir que dans notre cas il n'est pas non plus obligatoire que des blocs de polymère séparés soient présents dans le siloxane. Alors que dans le cas des macromères de silicone utilisés dans le **document I** le nombre de la totalité des unités siloxane (= degré de polymérisation) est compris entre 500 et 1000, 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) utilisés par nous, les restes R ont indépendamment les uns des autres les significations alkyle en C₁ à C₄ 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 C₁ à C₄. 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 R¹-X- dans chacun desquels un groupe R¹ 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 R¹-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 R¹-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 C₁ à C₅. 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.

Pour obtenir des polymères qui répondent à nos exigences, 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.

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° (voir le **document I**).

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 $60^\circ C$.

Habituellement 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 quartzes 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 (**O₂-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 ₂ -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

Dans l'espoir que les données ci-dessous sont suffisantes pour la rédaction de la demande, nous vous mandats pour déposer la demande à l'office des brevets avant le colloque réunissant nos clients.

Meilleures salutations,

Perspice S. à .r. l.

DOCUMENT I (Etat de la technique)

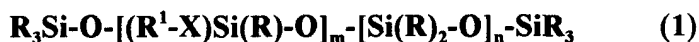
La présente invention concerne des polymères parfaitement transparents (limpides), hautement résistants et réticulés que l'on obtient par copolymérisation (A) d'un macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié contenant au moins deux groupes vinyle terminaux ou latéraux polymérisables et liés au polysiloxane par l'intermédiaire d'un groupe uréthane avec (B) des monomères de vinyle et, le cas échéant, des monomères de divinyle, 85 à 100 % de ces monomères étant insolubles dans l'eau. Ces polymères qui doivent évidemment être exempts d'ondes sont utilisables pour la fabrication de lentilles de contact souples ou dures, notamment dures.

Les lentilles de contact appartiennent à deux groupes que l'on désigne habituellement comme lentilles "dures" et lentilles "souples" mais qui se distinguent mieux en fonction de la manière dont elles sont posées sur l'oeil. Les lentilles dures sont appliquées de manière relativement lâche pour faciliter l'échange du fluide lacrymal entre la lentille et la cornée. Cet effet est obtenu par suite du mouvement de balançoire par lequel du fluide lacrymal est déplacé en continu par pompage de l'espace compris entre la lentille et la surface de l'oeil. Un tel échange de fluide lacrymal est la seule voie par laquelle l'oxygène si important peut être amené à la cornée chez les porteurs de lentilles courantes en polyméthacrylate de méthyle (PMMA). Les lentilles dures en PMMA sont au moins au début désagréables et irritant le porteur, étant donné que la paupière touche un bord dur lors des clignements d'yeux. Néanmoins elles sont répandues car elles peuvent être fabriquées avec une grande précision par usinage mécanique et par polissage. Ceci est particulièrement important pour la fabrication de lentilles de forme asymétrique servant à la correction de l'astigmatisme. Un avantage supplémentaire des lentilles dures réside dans le fait qu'elles peuvent facilement être maintenues propres.

Au contraire, les lentilles souples adhèrent étroitement à la cornée et sont donc plus agréables à porter. Etant donné qu'elles n'autorisent qu'un échange limité du fluide lacrymal, elles doivent posséder une perméabilité spécifique suffisamment élevée vis-à-vis de l'oxygène pour empêcher des lésions de l'oeil même dans le cas de durées de port de seulement quelques heures. Dans le cas de toutes les lentilles souples disponibles dans le commerce (p. ex., celles fabriquées à partir du méthacrylate d'hydroxyéthyle hydrophile), cette perméabilité à l'O₂ est fonction de leur teneur en eau. De plus, l'eau agit comme plastifiant qui confère à la lentille sa souplesse et le caractère hydrophile requis, qui permet à la lentille de nager sur la cornée au lieu d'y coller. Le fait de coller contre la cornée constitue le problème majeur des lentilles souples hydrophobes, tout comme dans le cas des lentilles connues en caoutchouc de silicone. Il est vrai que les lentilles souples hydrophiles offrent un confort de port plus élevé, mais leur précision optique est remise en question du fait que leur forme ne peut pas être élaborée avec exactitude en raison de la souplesse du matériau et en raison du fait que certaines distorsions sont inévitables par suite du gonflement par l'eau. Etant donné que les lentilles souples s'adaptent à la cornée, elles ne conviennent pas en cas d'astigmatisme. De plus, le nettoyage de lentilles souples traditionnelles exige une mise en oeuvre importante.

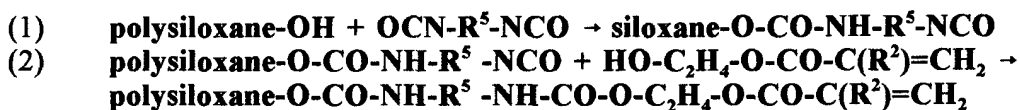
L'objet d'un mode de réalisation de la présente invention est constitué par une lentille contenant des silicones et dont la surface demeure en permanence hydrophile. L'objet d'un autre mode de réalisation de la présente invention est constitué par des matériaux polymères contenant des silicones dans le domaine allant de "souple" à "dur" (au sens des définitions valables pour des lentilles de contact) qui ne présentent pas les inconvénients indiqués ci-dessus.

Le macromère à base de polysiloxane répond à la formule générale (1), étant entendu que les groupes $-(R^1-X)Si(R)-O-$ et $-[Si(R)_2-O]-$ ne doivent pas nécessairement être présents sous forme de blocs de polymère séparés, mais peuvent aussi par exemple être répartis de manière plus ou moins statistique, p. ex., de manière uniforme, sur la molécule :



Dans cette formule, on a les significations : R = méthyle, éthyle, propyle ou butyle, R^1 = un reste éthyléniquement insaturé, en particulier $CH_2=C(R^2)-CO-O-$, $R^2 = H$ ou CH_3 , $X = -R^3-O-CO-NH-R^5-NH-CO-O-R^4-$, R^3 et R^4 = reste alkylène (bivalent) linéaire ou ramifié et R^5 un reste alkylène linéaire ou cyclique, et $m \geq 2$, $n > 0$ et $500 \leq (m + n) \leq 1000$.

Les macromères de siloxane sont préparés par une réaction à deux étapes selon le schéma suivant à partir de polysiloxane contenant des groupes hydroxy libres, de diisocyanate et, p. ex., de (méth)acrylate d'hydroxyéthyle :



Comme monomères il s'agit de styrènes, d'acrylates ou méthacrylates d'alkyle en C_1 à C_{12} , de cycloalkyle en C_6 à C_{12} ou d'aralkyle en C_6 à C_{12} . Les esters à chaîne plus longue sont plus adaptés pour les lentilles souples. On peut également utiliser en même temps de petites quantités de composés divinylés et des acrylates et/ou des méthacrylates d'hydroxyalkyle ou de fluoralkyle en C_2 à C_{10} , p. ex., le méthacrylate d'hydroxyéthyle et le méthacrylate d'hexafluorisopropyle.

Les polymères ainsi préparés ont été testés de la manière suivante.

La perméabilité spécifique à l'oxygène (O_2 -DK) a été déterminée par la mesure de la perméabilité à de l'oxygène dissous à $35^\circ C$ à l'aide d'une électrode polarographique dans un environnement aqueux saturé d'air et est exprimée en unités "Barrer" : $10^{-11} \text{ ml cm}/(\text{cm}^2 \text{ s mmHg})$ ($= 7,50 \cdot 10^{-14} \text{ ml cm}/(\text{cm}^2 \text{ s Pa})$). En dessous d'une valeur de 15, la perméabilité spécifique à l'oxygène ne peut plus guère être considérée comme satisfaisante.

Pour la détermination de la mouillabilité par l'eau, un échantillon en forme de feuille d'une épaisseur de 1 mm a été plongé dans de l'eau d'une température de $36^\circ C$ et saturé avec de l'octane. On a ensuite fait monter une gouttelette d'octane le long de la face inférieure de la feuille et on a mesuré l'angle de contact de la gouttelette. Des valeurs élevées de cette mesure indiquent une mouillabilité élevée par l'eau (hydrophilie).

La dureté a été mesurée à l'aide d'un duromètre Shore-D sur des surfaces polies d'une pièce en forme de disque découpée dans la partie centrale d'un corps en polymère moulé (cf. DIN 53 505, ASTM D-2240, ISO 868).

Naturellement et comme généralement connu dans le cas des polymères, des indications quantitatives concernant des polymères et des oligomères ne fournissent que des propriétés moyennes selon une répartition statistique de Gauss.

Exemple 1

Un réacteur susceptible d'être agité placé sous un gaz de protection a été chargé avec 30 moles de polydiméthylsiloxane ayant un degré de polymérisation de 500 et comportant trois groupes hydroxyéthyle. On a ensuite ajouté 94,5 moles d'hexandiisocyanate (un alkylènediisocyanate commercial) en même temps que 25 g de dilaurate de dibutylétain comme catalyseur. Après une agitation de cinq heures à 50° C, la conversion était pratiquement complète.

25 moles de ce produit intermédiaire ont été mis à réagir, sous gaz de protection à la température ambiante, avec 76 moles de méthacrylate d'hydroxyéthyle (HEMA) jusqu'à ce qu'il n'y ait plus de groupes isocyanate (-NCO). Le produit obtenu constitué par du polysiloxane comportant des groupes méthacrylate présentait une pureté de plus de 99,5 %. Ce produit est appelé siloxane-macromère dans ce qui suit.

Exemples 2-4

Après addition de 0,2 % en poids d'initiateur "UVInit", le siloxane-macromère préparé dans l'exemple 1 a été copolymérisé avec les monomères indiqués au tableau 1 pour former des feuilles d'une épaisseur de 0,1 mm par exposition à un rayonnement UV entre des plaques de verre quartzes préalablement rendues antiadhésives. On a effectué sur ces feuilles des mesures de la perméabilité spécifique à l'oxygène. On a préparé de la même façon des feuilles d'une épaisseur de 1 mm à partir de chaque mélange de monomères pour la mesure de la mouillabilité avec de l'eau.

Des corps de forme d'un diamètre de 15 mm et d'une hauteur de 10 mm ont été polymérisés de manière analogue à l'intérieur de moules cylindriques en polypropylène. Les corps de forme cylindriques ont ensuite été coupés en deux et polis sur les surfaces de section en vue de la mesure de la dureté.

Les résultats sont réunis dans le tableau 1 suivant :

Ex.	Comonomères (% en poids, macromère de siloxane pour faire un total de 100 %)	Aspect	O ₂ -DK	Angle de contact	dureté Shore-D
2	MMA (64) HEMA (4)	limpide	29	96°	68
3	CHMA (66) HEMA (4)	limpide	28	94°	66
4	MMA (60) FPMA (4) HEMA (4)	limpide	32	100°	64
5	MMA (50) NPDA (16) HEMA (4)	limpide	28	90°	68
6	CHMA (50) NPDA (16) HEMA (4)	limpide	27.5	88°	67
7	MMA (72) HEMA (4)	limpide	17	98°	76
8	MMA (86) HEMA (4)	limpide	7.8	103°	80

MMA = méthacrylate de méthyle
CHMA = méthacrylate de cyclohexyle
FPMA = méthacrylate d'hexafluoroisopropyle

HEMA = méthacrylate de 2-hydroxyéthyle
NPDA = diacrylate de néopentylglycol