

Beschreibung

Reaktionen von Polysiloxanzwischenprodukten, die Hydroxyl-, Amino- oder Thiolgruppen enthalten, an das Si-Atom über eine dazwischenliegende Alkylengruppe gebunden, mit einer äquivalenten Menge von Diisocyanat, gefolgt von einer Endverkappung mit einem Hydroxy- oder Aminoalkyl-(meth)-acrylat, werden beispielsweise beschrieben in der US-PS 4 136 250, der US-PS 4 130 708 und 4 486 577. Da die Urethan- und Harnstoffbildung bei niedrigen Temperaturen und ohne Entwicklung von Nebenprodukten verläuft, ist dies eine praktikierbare Synthese, insbesondere wenn das angestrebte Ziel eine Kontaktlinse mit gleichmässigen Eigenschaften und maximaler Reproduzierbarkeit ist. Weitere Vorteile von Polyurethanen und Polyharnstoffen sind ihre grosse Festigkeit und Flexibilität, und gute Verträglichkeit und Klarheit in Kombination mit zweiten Polymeren, was ein Ergebnis der Wasserstoffbrückenbindung, wie z.B. in Nylon, ist.

Ein verbleibender Nachteil der in den US-Patenten 4 136 250 und 4 486 577 beschriebenen Struktur und Synthese ist jedoch, dass durch die statistische Natur der stufenweise wachsenden Polymerisationskinetik während der Reaktion des Diisocyanats mit dem Polysiloxandiol immer eine bestimmte Menge an Kettenverlängerungsreaktionen auftritt, was im besten Falle zu einer schwierig zu steuernden oder reproduzierbaren Zunahme der Viskosität und Zunahme der Polydispersität des Prepolymeren führt, und im schlechtesten Falle zu einer vorzeitigen Gelbildung oder zumindest der Gefahr einer vorzeitigen Gelbildung führt. Zwar sind bei Anwendungszwecken, wie photohärtbare Überzüge, geringe Änderungen der Polymerdispersität und Funktionalität von geringer Bedeutung, bei anderen Anwendungszwecken, beispielsweise bei der Herstellung von sauerstoffdurchlässigen harten und weichen Kontaktlinsen, ist eine genaue Reproduzierbarkeit von Ansatz zu Ansatz von äusserster Wichtigkeit, um den engen Vorschriften bezüglich Härte, Flexibilität und Klarheit zu entsprechen.

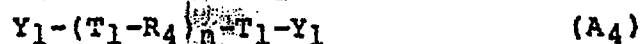
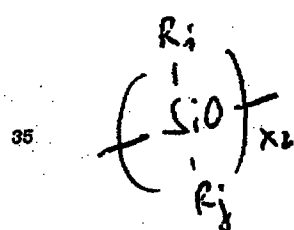
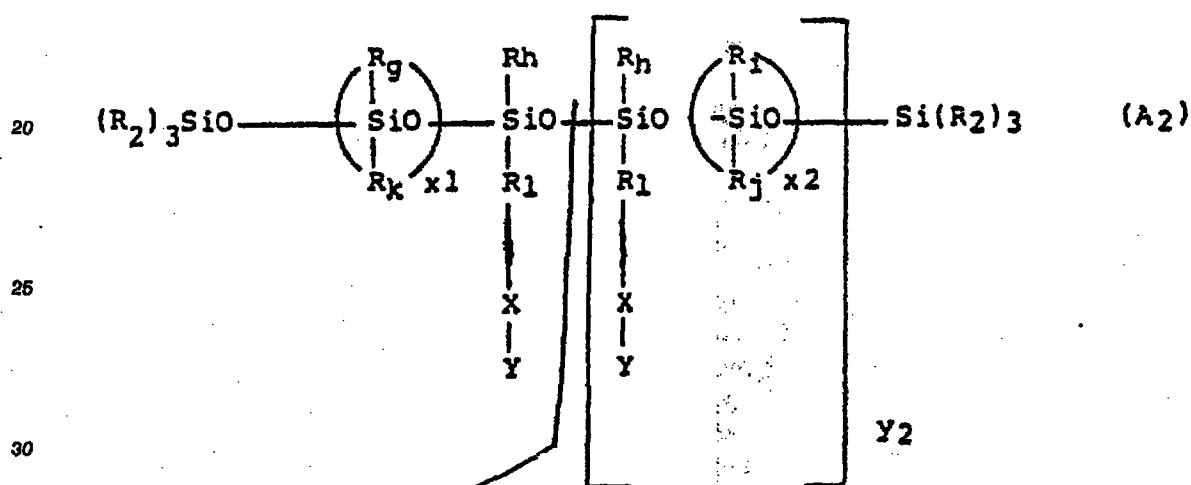
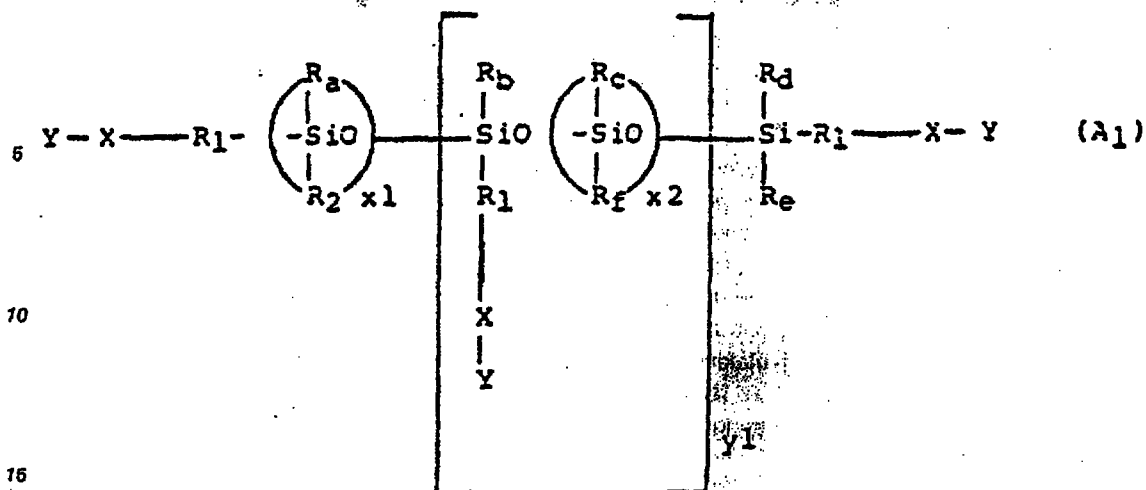
Es wurde nunmehr festgestellt, dass die vorstehenden Probleme überwunden werden können und ein durch Strahlung oder Wärme härthbares ungesättigtes Polydimethylsiloxan hergestellt werden kann, wenn ein Polydimethylsiloxan mit einem Molekulargewicht von 400-10000 und einem Gehalt von mindestens zwei -OH-, -NH oder -SH-Gruppen mit einem ungesättigten Monoisocyanat, beispielsweise mit 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM), 2-Isocyanatoethylacrylat, 3-Isocyanatopropylmethacrylat, 1-Methyl- und 1,1-Dimethyl-2-isocyanatoethylacrylat oder -methacrylat, wovon 2-Isocyanatoethylmethacrylat bevorzugt ist, umgesetzt wird. Im Rahmen der Erfindung sind auch Vinylisocyanat und 2-Isocyanatoethylfumarat brauchbar.

Die vorliegende Erfindung betrifft ein Polysiloxan, das mindestens eine ungesättigte Gruppe enthält, die für die anschließende Polymerisation mit einem oder mehreren Vinylmonomeren geeignet ist.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch Copolymere, die das Polysiloxan als eine Komponente und ein Vinylmonomer als zweite Komponente enthalten, und insbesondere Kontaktlinsen, die aus dem vernetzten Copolymerisationsprodukt des Polysiloxanmakromeren mit einem oder mehreren wasserlöslichen und/oder wasserunlöslichen monoolefinischen und diolefinischen Monomeren gebildet sind.

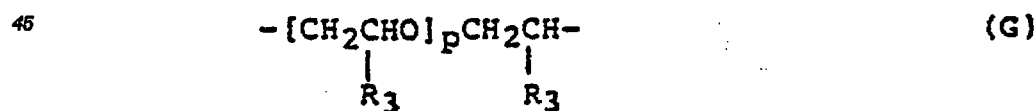
Das Polysiloxanmakromere (A)

Das erfindungsgemässe Polysiloxanmakromere ist ein lineares oder verzweigtes Polysiloxanmakromeres mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 100000, gemessen durch Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens eine terminale oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppe und mindestens eine derartige polymerisierbare olefinische Gruppe pro Molekulargewichtseinheit von 5000 enthält, wobei die Gruppe durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung an das Polysiloxan gebunden ist und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃ oder A₄ hat



40 worin:

R_1 eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2-6 Kohlenstoffatomen oder eine Polyoxyalkylengruppe der Struktur G oder G₁ ist



worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und p eine ganze Zahl von 1-50 ist, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ und R_k unabhängig Methyl oder Phenyl sind, x_1, x_2 ganze Zahlen von 1 bis 500 sind, mit der Maßgabe, daß die Summe von $x_1 + x_2$ 7 bis 1300 ist,

55 y_1 0 bis 14 ist und y_2 1 bis 13 ist, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

5

oder

$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

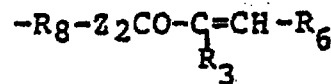
10

nicht grösser als 70 ist,

X-Z₁-CO-NH- ist

- 15 Z₁ Sauerstoff, Schwefel oder NR₅ ist, worin R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, Z₁ an R₁ gebunden ist; mit der Maßgabe, daß für die Vertragsstaaten DE, FR, GB, IT und SE, Z₁ in Makromeren der Struktur A₁ von Sauerstoff verschieden ist;
Y₁

20



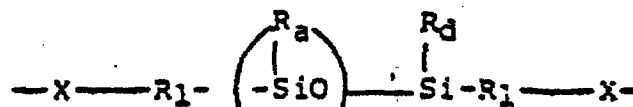
- 25 oder -R₇-O-CH=CH₂ ist,
worin:

R₆ ist: Wasserstoff, Methyl-, -COOR₅ oder -COOR₇OH,Z₂ = Sauerstoff oder -NR₅-,Y gleich wie Y₁ ist, oder Y H, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl oder

- 30 p-Tolyl ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eines von Y die gleiche Bedeutung wie Y₁ haben muß,
R₇ ein lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Phenylalkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkyl, oder Polyoxyalkyl der Struktur G oder G₁ ist;
R₈ eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,
R₄ ein zweiwertiger Rest ist, der durch Entfernen der NCO-Gruppen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanat erhalten wird;

- 35 T die Gruppe

40



- 45 Ist,
T₁ die Gruppe

50

55

6

10

15

20

ist, und
n 1 bis 10 ist.

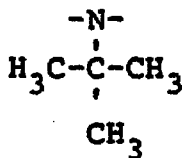
Die Verbindungen der Strukturen (A₁) und (A₂) sind somit Polysiloxane, die über eine Urethan- oder Harnstoffbindung mit Vinylgruppen verbunden sind; die Vinylgruppe kann ein Acrylsäure-, Methacrylsäure-, Fumarsäure- oder Itaconsäureester oder ein Vinylether sein.

Die Verbindungen der Strukturen (A₃) und (A₄) sind verlängerte oder oligomere Polysiloxane, worin das ursprüngliche Polysiloxanpolyol, -polyamin oder -polythiol zuerst mit einem Diisocyanatmolekül verlängert ist, unter Bildung der Gruppe R₄. Das resultierende verlängerte Produkt wird anschließend mit einem Vinyl enthaltenden Monoisocyanat, unter Bildung der Verbindungen der Strukturen A₃ oder A₄, umgesetzt.

Bevorzugte Ausführungsformen der Erfindung umfassen

R ₁	= Alkylen mit 3 bis 4 Kohlenstoffatomen,
R ₂ , R _a , R _b , R _c , R _d , R _e , R _f , R _g , R _h , R _i , R _j und R _k	= Methyl,
x ₁ + x ₂	= 10 bis 100,
y ₁	= 0 bis 2,
y ₂	= 1 bis 3,
Z ₁	= Sauerstoff oder -NH-,
R ₄	= zweiwertiger Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen,
Y	ist gleich wie Y ₁ ,
R ₆	= Wasserstoff,
R ₈	= -CH ₂ CH ₂ -;
Z ₂	= Sauerstoff oder

45



50

Die bevorzugten Ausführungsformen umfassen das Polysiloxan der Struktur (A₂), worin

Z₁, Z₂ Sauerstoff und

y₂ 1 oder 2 sind; oder Polysiloxane der Struktur A₃ oder A₄

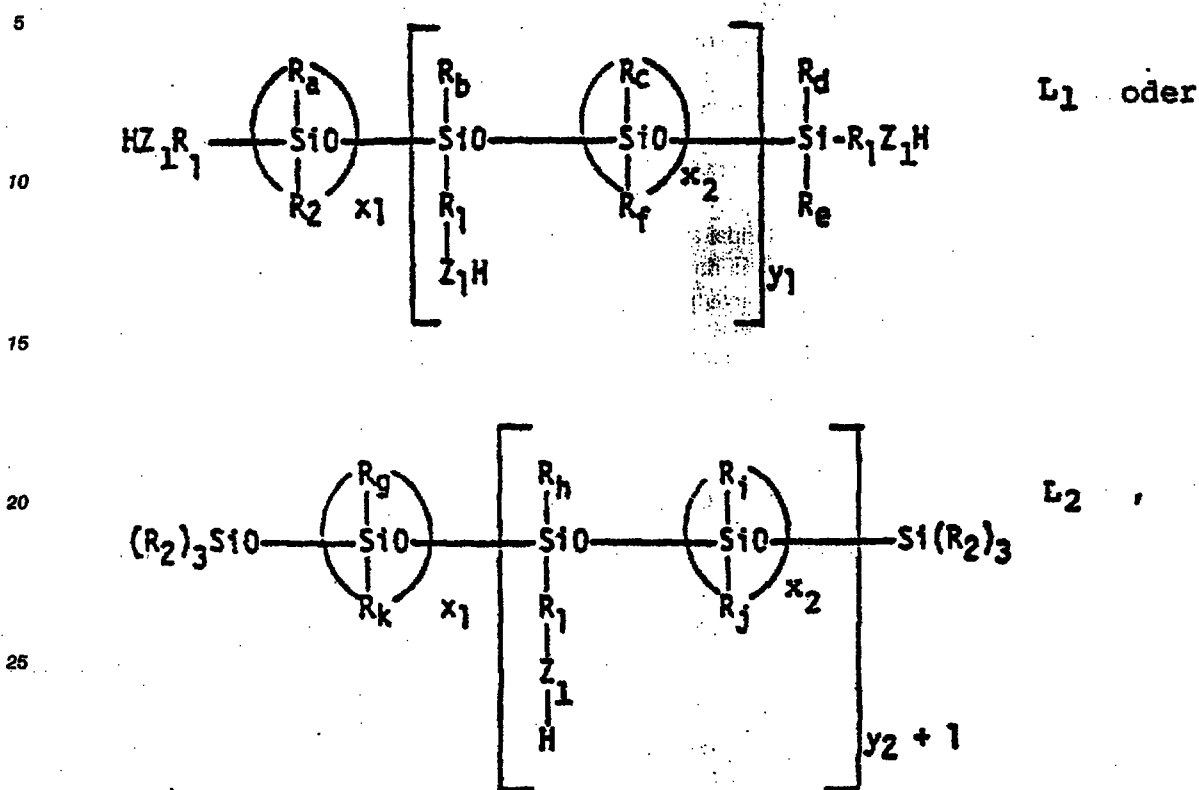
55 worin

R₄ ein zweiwertiger Rest des Isophoron-diisocyanats ist;

Das ungesättigte Polysiloxan der Erfindung wird durch Reaktion eines Polysiloxans der allgemeinen Strukturen L₁ oder L₂ mit einer Isocyanat-substituierten Vinylverbindung hergestellt. Diese Zwischenproduk-

te sind weitgehend Handelsprodukte.

Polyfunktionelle Polysiloxane, die als Ausgangsmaterialien für das Makromere (A) geeignet sind, haben Strukturen:



Wenn das polyfunktionelle Polysiloxan der Struktur L₁ oder L₂ mehr als zwei funktionelle Gruppen enthält, so ist es auch möglich, eine dieser Gruppen mit Säurechloriden, wie Benzoylchlorid, oder mit Anhydriden, wie Maleinsäure-, Phthalsäure- oder Norbornyl anhydrid, oder mit Monoisocyanaten, wie Butyl- oder Phenyl-isocyanat zu Verkappen, und zwar vor der Durchführung jeder weiteren Polykondensations- und Kettenverlängerungsreaktion oder dem Verkappen mit dem Isocyanato-substituierten Vinylmonomeren, wie nachstehend beschrieben.

Die Reaktion des Polysiloxan-polyols, -polyamins oder -polythiols wird unter Bedingungen durchgeführt, die ausreichen, um die Reaktion der Isocyanatgruppe mit der Gruppe -OH,

10



oder -SH des Polysiloxans unter Bildung einer Urethan-, Harnstoff- oder Thiourethanbindung zu bewirken. Vorteilhaft wird die Polyurethanbildung in Anwesenheit eines Katalysators, vorzugsweise eines organometallischen Katalysators, wie Zinn-II-octoat oder Dibutylzinndilaurat, durchgeführt. Bei der Durchführung der Reaktion ist es zweckmässig, das Reaktionsgemisch aus reaktivem Polysiloxan und Isocyanato-alkylester, vorzugsweise rein oder auch gelöst in einem nicht-reaktiven Lösungsmittel, wie Ether, Ethylacetat, Toluol oder Cellosolveacetat, in einem Gefäss während einer Reaktionszeit von etwa 1 bis etwa 24 h bei einer Temperatur von Umgebungstemperatur bis 140°C zu halten. Die Polyharnstoffbildung aus einem Polysiloxan-polyamin mit entweder primären oder sekundären Aminogruppen verläuft rasch ohne zusätzlichen Katalysator bei Raumtemperatur. Die Menge des Isocyanato-alkylesters kann stöchiometrisch oder leicht im Ueberschuss zu den seitenständigen funktionellen Gruppen des Polysiloxans sein. Die Menge des benötigten IEM ist jedoch vorzugsweise weniger als die stöchiometrische Menge, insbesondere wenn nur eine teilweise Verkappung des Polyols gewünscht wird.

Mindestens eine der reaktionsfähigen Gruppen an Polysiloxanen L₁ oder L₂ wird mit dem Isocyanato-funktionellen ungesättigten Monomeren umgesetzt, und man erhält ein mono-, di-, tri- oder poly-ungesättigtes Polysiloxan mit einer Molekulargewichtsverteilung, die identisch mit der des Ausgangspolysiloxans ist, und das, in Abhängigkeit von dem Ausmaß der Vinylsubstitution, null bis mehrere verbleibende Hydroxyl-, Amino- oder Thiolgruppen enthält.

Wenn alle verfügbaren reaktiven Gruppen an L₁ oder L₂ durch eine Vinylgruppe ersetzt werden, so können die resultierenden Di- oder Polyvinyl-polysiloxane direkt mit oder ohne zusätzliche Vinylmonomere für Radikalpolymerisationen unter Bildung vernetzter Polymerer verwendet werden. Wenn eine oder mehrere der reaktionsfähigen Gruppen unsubstituiert bleiben, so können die resultierenden Mono- oder Polyvinyl-polysiloxane entweder als solche für die Radikalpolymerisation oder für zusätzliche Reaktionen verwendet werden, wie Polykondensationsreaktionen mit Diisocyanaten, Anhydriden, Disäurechloriden, Disäuren, Diestern, Epoxiden, sowie Kettenverlängerungsreaktionen mit Diisocyanaten und Diaminen oder Diolen.

Kettenverlängerungsreaktionen, insbesondere mit Polysiloxandialkanolen und -diisocyanaten, lassen sich leicht vor der Reaktion mit dem Isocyanatoalkyl-vinylmonomeren durchführen und bieten einen Weg zur Einstellung der Vernetzungsdichte des endgültigen Polymeren. Es ist auch möglich, zusätzliche Vinylgruppen einzuführen durch Reaktion der Isocyanat-funktionellen Polysiloxanprepolymeren mit Hydroxyalkyl-(meth)-acrylaten oder N-tert-Butylaminoethyl-methacrylat, wie in der US-PS 4 136 250 beschrieben.

Geeignete aufbauende Blöcke zur Durchführung derartiger Polykondensationen umfassen Maleinsäureanhydrid und 1,4-Butandiol oder 1,4-Butindiol zur Einführung von Unsättigungen, oder Polyethylenoxid-diole oder -diamine, um die Polymeren hydrophil(er) zu machen. Als Diisocyanate zur Durchführung von Kettenverlängerungsreaktionen eignen sich z.B.:

Ethylen-diisocyanat, 1,2-Diisocyanatopropan, 1,3-Diisocyanatopropan, 1,6-Diisocyanatohexan, 1,2-Diisocyanatocyclohexan, 1,3-Diisocyanatocyclohexan, 1,4-Diisocyanatocyclohexan, o-Diisocyanatobenzol, m-Diisocyanatobenzol, p-Diisocyanatobenzol, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, Bis-(4-isocyanatocyclohexyl)-methan, Bis-(4-isocyanatophenyl)-methan, Toluol-diisocyanat, 3,3-Dichlor-4,4'-diisocyanatobiphenyl, Tris-(4-isocyanatophenyl)-methan, 1,5-Diisocyanatonaphthalin, hydriertes Toluol-diisocyanat, 1-isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan (= Isophoron-diisocyanat), 1,3,5-Tris-(6-isocyanatohexyl)-biuret, 1,6-Diisocyanato-2,2,4-(4,2,2)-trimethylhexan.

Es ist somit möglich, entweder lineare oder verzweigte mono- oder polyungesättigte Polysiloxane mit Molekulargewichten im Bereich von 400 bis 100000 oder vernetzte ungesättigte PDMSI-Polyurethankautschuke zu bilden.

Die resultierenden Polysiloxane mit seitenständigen ethylenisch ungesättigten Gruppen werden im

allgemeinen ohne weitere Reinigung verwendet. Wenn bei der Reaktion ein Lösungsmittel verwendet wurde, kann es entfernt werden, oder man kann die das Lösungsmittel enthaltende Zusammensetzung, als solche verwenden.

Das Urethan-polysiloxan ist im allgemeinen ein harzartiges (festes oder halbfestes) oder viskoses flüssiges Material, das ein durchschnittliches Molekulargewicht (Zahlenmittel M_n) von etwa 400 bis etwa 100000, vorzugsweise von etwa 500 bis etwa 10000 aufweist, je nach dem M_n des als Ausgangsmaterial verwendeten Polysiloxans. Für die erfindungsgemässen Zwecke wird M_n durch Messung der Prozent des aktiven Wasserstoffs des Ausgangspolysiloxans bestimmt, während die Molekulargewichtsverteilung durch Gelpermeationschromatographie bestimmt wird.

Vorzugsweise werden die ungesättigten Polysiloxane der Erfindung in Kombination mit anderen Vinylmonomeren verwendet, um vernetzte Polysiloxan-Polyvinyl-Blockcopolymere herzustellen.

Die große Vielzahl monomerer Reaktionskomponenten macht es möglich, entweder harte, hochvernetzte Copolymere mit geeigneten acryllischen, methacryllischen oder anderen Vinyl-Monomeren herzustellen, oder weiche, kautschukartige Polymere mit geringer Vernetzungsdichte bereitzustellen.

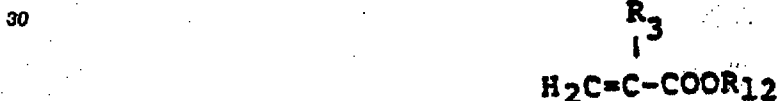
Es ist auch möglich, Polysiloxan-hydrogels mit Wassergehalten im Bereich bis zu 80% durch Copolymerisation mit hydrophilen Monomeren herzustellen; derartige Zusammensetzungen sind besonders geeignet als hoch sauerstoffdurchlässige weiche Kontaktlinsen.

Reaktive Monomer, die zusammen mit dem ungesättigten Polysiloxan verwendet werden können, umfassen mono- oder polyethylenisch ungesättigte Monomere, die bei Belichtung mit UV-Strahlung oder durch chemisches Initiieren eine weitere Polymerisation eingehen.

Wenn die polyungesättigten Polysiloxane in bioverträglichen Materialien verwendet werden sollen, insbesondere entweder in harten oder weichen Kontaktlinsen, so ist ein Gleichgewicht zwischen hydrophilen und hydrophoben Eigenschaften erforderlich; es können wasserlösliche sowie wasserunlösliche Comonomere verwendet werden.

Als wasserunlösliche Vinylmonomere (B_1), die erfindungsgemäss brauchbar sind, kommen in Betracht:

Acrylate und Methacrylate der allgemeinen Struktur:



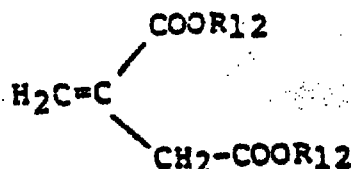
Acrylamide und Methacrylamide der Struktur:



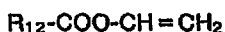
Maleate und Fumarate der Strukturen:



Itaconate:



Vinylester:



Vinylether:



worin R_{12} eine lineare oder verzweigte aliphatische, eine cycloaliphatische oder eine aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist, und die Ether- oder Thioetherverbindungen oder eine Gruppe $-\text{CO}-$ enthalten kann; R_{12} kann auch eine heterocyclische Gruppe sein, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome enthält, oder eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butylenoxid-Gruppe mit 2 bis 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten.

Ausserdem kann die Gruppe R_{12} Halogenatome, insbesondere Fluor in Form von perfluorierten Alkylgruppen mit 1-12 Kohlenstoffatomen, Siloxangruppen mit 1 bis 6 Si-Atomen oder Gruppen $-\text{SO}-$ und $-\text{SO}_2-$ enthalten.

Beispiele geeigneter Monomere sind: Methyl-, Ethyl-, Propyl-, Isopropyl-, Butyl-, Isobutyl-, tert-Butyl-, Ethoxyethyl-, Methoxyethyl-, Benzyl-, Phenyl-, Cyclohexyl-, Trimethylcyclohexyl-, Isobornyl-, Dicyclopentadienyl-, Norbornylmethyl-, Cyclododecyl-, 1,1,3,3-Tetramethylbutyl-, n-Butyl-, n-Octyl-, 2-Ethylhexyl-, Decyl-, Dodecyl-, Tridecyl-, Octadecyl-, Glycidyl-, Ethylthioethyl-, Furfuryl-, Hexafluorisopropyl-, 1,1,2,2-Tetrahydroperfluordodecyl-, Tri-, Tetra- oder Pentasiloxanylpropyl-acrylate und -methacrylate, sowie die entsprechenden Amide; N-(1,1-Dimethyl-3-oxobutyl)-acrylamid; Mono- und Dimethyl-fumarat, -maleat und -itaconat; Diethylfumarat; Isopropyl- und Diisopropyl-fumarat und -itaconat; Mono- und Diphenyl- und Methylphenyl-fumarat und -itaconat; Methylvinylether und Methoxyethylvinylether; Vinylacetat, Vinylpropionat, Vinylbenzoat, Acrylnitril, Styrol, α -Methylstyrol und tert-Butylstyrol.

Um die für die Anwendung für Kontaktlinsen benötigte hohe Klarheit zu erzielen, ist es besonders günstig, Comonomere oder Comonomergemische zu verwenden, deren jeweilige Polymere in ihrem Löslichkeitsparameter (δ) und/oder Brechungsindex (RI) den Werten von Polydimethylsiloxan ($\delta = 15$; RI = 1,43) nahe kommen. Derartige Monomere sind beispielsweise Isobornylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat und Gemische von Kohlenwasserstoffmethacrylaten (RI 1,46) mit Fluor enthaltenden Monomeren, wie Hexafluorisopropylmethacrylat, Trifluorethylmethacrylat, 1,1,2,2-Tetrahydroperfluoralkylmethacrylat oder 4-Thia-6-perfluoralkylhexylmethacrylat, worin das Alkyl eine Kohlenstoffkette mit 5-12 C-Atomen ist (RI-Werte von 1,38-1,40) ($\delta < 15$). Außerdem erhöhen Perfluoralkylgruppen enthaltende Monomere die Sauerstoffpermeabilität der Polymeren in synergistischer Weise mit dem Polysiloxan stark; als solche sind sie dementsprechend besonders bevorzugte Comonomere.

Zur Herstellung harter Linsen ist der bevorzugte Comonomergehalt 50-85 Gew.-% des gesamten Polymers, wobei bevorzugte Comonomere Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat, Styrol oder Gemische davon sind.

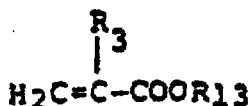
Am bevorzugtesten ist das Comonomere Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat oder Cyclohexylmethacrylat oder ein Gemisch davon. Ebenfalls besonders bevorzugt sind Gemische von Methylmethacrylat und/oder Isobornylmethacrylat mit 1 bis 35 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, eines kurzkettigen Vernetzungsmittels, wie Neopentylenglykoldiacrylat oder Ethylenglykol-dimethacrylat oder das Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Ein anderes besonders bevorzugtes Comonomersystem zur Herstellung harter Linsen ist Vinylacetat/Dimethylmaleat (Molverhältnisse 2/1 bis 5/1) plus ein vorstehend aufgeführtes bevorzugtes Methacrylatmonomeres.

Zur Herstellung weicher Linsen werden Comonomere 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat,

Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-substituiertes-Alkyl-acrylat oder -methacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, 2-Ethoxyethylmethacrylat, 2-Methoxyethylacrylat, 2-Methoxyethylmethacrylat, 2-Butoxyethylacrylat, 2-Butoxyethylmethacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylacrylat, 2-(2-Ethoxyethoxy)-ethylmethacrylat oder Gemische davon bevorzugt.

Als wasserlösliche Monomere (B₂), die erfindungsgemäss eingesetzt werden können, eignen sich:
 5 Acrylate und Methacrylate der allgemeinen Struktur:

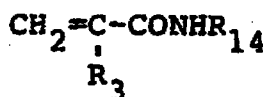


10

R₁₃ ist ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituiert durch eine oder mehrere wasserlöslichmachende Gruppen, wie Carboxy, Hydroxy oder tert-Amino, oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 wiederkehrenden Einheiten, oder eine Gruppe, die Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen enthält;
 15

Acryamide und Methacryamide der Struktur

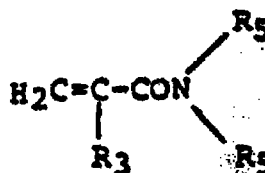
20



25 worin R₁₄, R₁₃ oder R₅ ist;

Acryamide und Methacryamide der Struktur

30



35

Maleate und Fumarate der Struktur:

40



45

Vinylether der Struktur:



50 N-Vinylactame, wie N-Vinyl-2-pyrrolidon.

Beispiele geeigneter wasserlöslicher Monomere sind:

2-Hydroxyethyl-, 2- und 3-Hydroxypropyl-, 2,3-Dihydroxypropyl-, Polyethoxyethyl- und Polyethoxypropylacrylate und -methacrylate, sowie die entsprechenden Acryamide und Methacryamide. Saccharose-, Mannose-, Glucose-, Sorbit-acrylate und -methacrylate.

55

Acrylamid und Methacrylamid; N-Methylacrylamid und -methacrylamid, Bisacetoneacrylamid; 2-Hydroxyethylacrylamid; Dimethylacrylamid und -methacrylamid; Methylolacrylamid und -methacrylamid.

N,N-Dimethyl- und N,N-Diethylaminoethyl-acrylat und -methacrylat, sowie die entsprechenden Acryamide und Methacryamide; N-tert-Butylaminoethyl-methacrylat und -methacrylamid; 2- und 4-Vinylpyridin; 4-

und 2-Methyl-5-vinylpyridin; N-Methyl-4-vinylpiperidin; 1-Vinyl- und 2-Methyl-1-vinylimidazol; Dimethylallylamin und Methylallylamin. Para- und ortho-Aminostyrol; Dimethylaminoethyl-vinylether; N-Vinylpyrrolidon; 2-Pyrrolidinoethyl-methacrylat.

Acrylsäure und Methacrylsäure;

- 5 Itaconsäure; Zimtsäure, Kronsäure, Fumarsäure, Maleinsäure und niedrig-Hydroxyalkyl-mono- und -diester davon, wie 2-Hydroxyethyl- und Di-(2-hydroxyethyl)-fumarat, -maleat und -itaconat, 3-Hydroxypropylbutyrfumarat und Di-polyalkoxyalkyl-fumarate, -maleate und -itaconate.

Maleinsäureanhydrid;

- Natriumacrylat und -methacrylat, 2-Methacryloyl-oxyethylsulfonsäure, 2-Acrylamido-2-methyl-propansulfonsäure, 2-Phosphatoethyl-methacrylat, Vinylsulfonsäure, Natriumvinylsulfonat, p-Styrolsulfonsäure, Natrium-p-styrolsulfonat und Allylsulfonsäure.

- Geeignet sind auch die quaternisierten Derivate kationischer Monomere: erhalten durch Quaternisieren mit ausgewählten Alkylierungsmitteln, wie halogenierten Kohlenwasserstoffen, wie Methyljodid, Benzylchlorid oder Hexadecylchlorid; Epoxiden, wie Glycidol, Epichlorhydrin, Ethylenoxid; Acrylsäure, Dimethylsulfat; 15 Methylsulfat; Propansulfon.

Eine vollständigere Liste von wasserlöslichen Monomeren, die im Rahmen dieser Erfindung brauchbar sind, ist enthalten in:

R.H. Yocum, E.B. Nyquist, Functional Monomers; Band 1, Seiten 424-440 (M. Dekker, N.Y. 1973).

Bevorzugte Monomere sind:

- 20 (B₁) = Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat; t-Butyl- und Isobutylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, 2-Ethoxyethylacrylat, Styrol;
(B₂) = 2-Hydroxyethylmethacrylat; N,N-Dimethylacrylamid; Acrylsäure und Methacrylsäure; N-Vinyl-2-pyrrolidon.

- 25 Es kann eine Vielzahl von Divinylverbindungen zusätzlich zu den Monovinylverbindungen verwendet werden. Tatsächlich können 0 bis 50 Gew.-% des Gesamtmonomeren B ein diolefinisches Monomeres (B_x) sein. Beispiele für diolefinische Monomere sind:

- Allylacrylat und -methacrylat, Ethylenglykol-, Diethylenglykol-, Triethylenglykol-, Tetraethylenglykol- und allgemein Polyethylenoxidglykol-diacrylate und -dimethacrylate; 1,4-Butandiol- und Poly-n-butyl-
30 enoxidglykol-diacrylate und -dimethacrylate; Propylenglykol- und Polypropylenoxidglykol-diacrylate und -dimethacrylate; Thiodiethylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat; Di-(2-hydroxyethyl)-sulfon-diacrylat und -dimethacrylat; Neopentylenglykol-diacrylat und -dimethacrylat; Trimethylolpropan-tri- und -tetraacrylat; Pentaerythrit-tri- und -tetraacrylat; Divinylbenzol; Divinylether; Divinylsulfon; Disiloxanyl-bis-3-hydroxypropyl-diacrylat oder -methacrylat und verwandte Verbindungen.

- 35 Bisphenol A-diacrylat oder -dimethacrylat, ethoxyliertes Bisphenol A-diacrylat oder -dimethacrylat; Methylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid, Dimethylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid; N,N'-Dihydroxyethylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid; Hexamethylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid; Decamethylen-bis-acrylamid oder -methacrylamid; Allyl- und Diallylmaleat, Triallylamin, Diallylitaconat, Diallylphthalat, Triallylphosphit, Polyallylsaccharose, Saccharosediacrylat, Glucosedimethacrylat; und auch
40 ungesättigte Polyester, wie Poly-(alkylenglykolfumarate) und Poly-(alkylenglykolmaleate), wie Poly-(propylenglykolmaleat) und Poly-(polyalkylenoxidglykolmaleat).

- Ebenfalls brauchbare Vernetzungsmittel sind die Reaktionsprodukte, erhalten durch Reaktion von 1 Mol Di- oder Trisocyanat der Struktur OCN-R₄-(NCO)₁ oder OCN-R₄-(NCO)₂, worin R₄ wie vorstehend beschrieben ist, mit 2 oder 3 Mol eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats, eines Hydroxyalkylvinylethers, Allylalkohols, N-tert-Butylaminoethylmethacrylat oder Bishydroxyethylmaleat oder einer beliebigen
45 aktiven Wasserstoff enthaltenden Verbindung, die vorstehend unter den wasserlöslichen Comonomeren aufgeführt wurden. Wenn ein Überschuß des Isocyanat-funktionellen (Meth)-acrylats zur Verkappung des Polysiloxanpolyalkanols verwendet wird, so kann das nicht-umgesetzte Isocyanat zur Reaktion mit einem Hydroxy- oder Amino-funktionellen Monomeren verwendet werden; so sind auch die Reaktionsprodukte von
50 Isocyanatoethylmethacrylat mit beispielsweise Hydroxyethylmethacrylat oder t-Butylaminoethylmethacrylat bevorzugte Vernetzungsmittel.

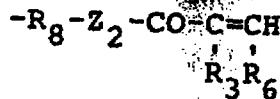
- Bevorzugt ist das diolefinische Monomere (B_x) das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butyl-
55 enoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenglykol)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder Pentaerythrit; bevorzugt sind auch Reaktionsprodukte, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Trisocyanats der Struktur OCN-R₄-(NCO)_v, worin R₄ wie vorstehend definiert ist, und v 1 oder 2 ist, mit 2 oder 3 Mol Hydroxyalkylacrylat oder -methacrylat.

Besonders bevorzugte difunktionelle Comonomere (B₁) sind 0 bis 30 Gew.-%, bezogen auf die

Gesamtmonomeren, Neopentylenglykoldiacrylat, das Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat oder Ethylenglykoldimethacrylat.

Die Monomeren können allein oder in Kombination miteinander verwendet werden, wobei ihren Copolymerisationsparametern die notwendige Aufmerksamkeit gewidmet wird, um sicherzustellen, dass eine Random-Copolymerisation (statistische Copolymerisation) erfolgt. Wenn ausserdem die Polymeren für Kontaktlinsen verwendet werden sollen, so sind ein hoher Klarheitsgrad und die Abwesenheit von Farbe erforderlich, um eine geeignete Monomerkombination zu wählen.

Eine bevorzugte Ausführungsform der Erfindung ist ein Polymeres, worin die Komponente A ein Polysiloxan der Struktur A_1, A_2, A_3, A_4 ist, R_1 Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 ist, Y_1 0 bis 2 ist, Y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O-, -S- oder -NH- ist und R_4 ein zweiwertiger Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, Y_1 oder Y



ist,

R_8 Ethylen ist, Z_2 -O- oder -NC(CH₃)₃- ist, R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und R_6 Wasserstoff ist.

Die erfindungsgemäßen transparenten, harten und Sauerstoff-durchlässigen Polymeren werden in einer Synthese-Endstufe durch Copolymerisation, mit freien Radikalen initiiert, erzeugt, entweder in der Masse oder in Anwesenheit einer geringen Menge von Lösungsmitteln. Die Polymerisation wird zweckmässig mit einem Initiator, der freie Radikale erzeugt, bei einer Temperatur im Bereich von etwa 40 °C bis etwa 105 °C durchgeführt, wobei die bevorzugte Temperatur im Bereich zwischen etwa 50 °C und etwa 100 °C liegt. Diese Initiatoren sind vorzugsweise Peroxide oder Azokatalysatoren mit einer Halbwertszeit bei der Polymerisationstemperatur von mindestens 20 min. Typische brauchbare Peroxyverbindungen umfassen: Isopropylpercarbonat, tert-Butylperoctoat, Benzoylperoxid, Lauroylperoxid, Decanoylperoxid, Acetylperoxid, Bernsteinsäureperoxid, Methylethylketonperoxid, tert-Butylperoxyacetat, Propionylperoxid, 2,4-Dichlorbenzoylperoxid, tert-Butylperoxyvalat, Pelargonylperoxid, 2,5-Dimethyl-2,5-bis-(2-ethylhexanoylperoxy)-hexan, p-Chlorbenzoylperoxid, tert-Butylperoxybutyrat, tert-Butylperoxymaleinsäure, tert-Butylperoxyisopropylcarbonat, Bis-(1-hydroxycyclohexyl)-peroxid. Azoverbindungen umfassen: 2,2-Azo-bis-isobutyronitril; 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethylvaleronitril); 1,1'-Azo-bis-(cyclohexancarbonitril), 2,2'-Azo-bis-(2,4-dimethyl-4-methoxyvaleronitril).

Andere freie Radikale erzeugende Mechanismen können angewendet werden, wie Röntgenstrahlen, Elektronenstrahlen und UV-Strahlung. Die Herstellung von Kontaktlinsen-Rohlingen durch UV-Bestrahlung, in Anwesenheit eines Photoinitiators, wie Diethoxyacetophenon, 1-Hydroxycyclohexyl-phenylketon, 2,2-Dimethoxy-2-phenylacetophenon, Phenothiazin, Diisopropylxanthrogendisulfid, Benzoin und Benzoinderivate, ist eine bevorzugte Methode.

Die Initiatormenge kann von 0,002 bis 1 Gew.-%, bezogen auf die Monomeren und Makromeren variieren, beträgt jedoch vorzugsweise 0,03 bis 0,3 Gew.-% davon.

Nach einer bevorzugten Labormethode zur Herstellung des Polymeren in der Form eines Zylinders wird ein flexibler Polymerschlauch mit der Zusammensetzung von Makromer, Monomeren und Katalysator gefüllt, worauf man das Gemisch während etwa 2 h bei 80 °C reagieren lässt. Der fertiggestellte Gegenstand wird durch Längsaufschlitzen des Schlauchs und Abstreifen von dem Polymerkörper entfernt.

Eine andere bevorzugte Methode zur Herstellung des Polymeren besteht in der Bestrahlung mit Ultraviolettlicht in Anwesenheit eines Photoinitiators und unter Verwendung von Kunststoff-Formen, die UV-transparent sind, wie Formen aus Polypropylen oder anderen UV-durchlässigen Kunststoffen.

Vorzugsweise wird die Reaktion in einer inerten Atmosphäre durchgeführt, wenn sie in offenen Formen erfolgt. Es ist bekannt, daß Sauerstoff die Polymerisation inhibiert und zu verlängerten Polymerisationszeiten Anlass gibt. Werden zur Herstellung von Gegenständen geschlossene Formen verwendet, so bestehen die Formen aus inerten Materialien mit einer geringen Sauerstoffdurchlässigkeit und nicht-Klebrigkeitseigenschaften. Beispiele für geeignete Formmaterialien sind Poly-(tetrafluorethylen), wie Teflon®, Silikonkautschuk, Polyethylen, Polypropylen und Polyester, wie Mylar®. Glas- und Metallformen können verwendet werden, wenn ein geeignetes Entformungsmittel eingesetzt wird.

Die vorliegende Erfindung betrifft auch eine Polymerisationszusammensetzung, umfassend:

(A) etwa 5 bis etwa 75 Gew.-% der Komponenten (A) und (B) eines linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 100000, gemessen durch

Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens zwei endständige oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppen je Molekulargewichtseinheit des Polysiloxans von 5000 aufweist, wobei diese Gruppen an das Polysiloxan durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gebunden sind, und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃, A₄ (genauer vorstehend beschrieben) hat und

(B) 95 bis 25 Gew.-% von einem oder mehreren mono-, di- oder trifunktionellen Vinylmonomeren, das durch Polymerisation mit freien Radikalen polymerisierbar ist.

Insbesondere betrifft die vorliegende Erfindung eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend:

(A) 15 bis 60 Gew.-% eines linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis etwa 100000, gemessen durch Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens zwei endständige oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppen je Molekulargewichtseinheit des Polysiloxans von 5000 hat, wobei diese Gruppen an das Polysiloxan durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gebunden sind, und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃ oder A₄ (genauer vorstehend beschrieben) hat, und

(B) etwa 85 bis 40 Gew.-%, eines Gemisches aus wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren oder eines wasserunlöslichen Monomeren, wobei die Monomeren monoolefinisch, diolefinisch oder ein Gemisch von monoolefinischen und diolefinischen Monomeren sind, 0 bis 100 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserunlöslich sind, 100 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserlöslich sind und 50 bis 0 %, insbesondere 30 bis 0 % der Gesamtmonomeren durch ein diolefinisches Monomeres (B_x) ersetzt sind.

Die erfindungsgemässen Zusammensetzungen und die Polymeren daraus können so aufgebaut werden, dass sie entweder als hartes Kontaktlinsematerial oder als weiches Kontaktlinsematerial verwendet werden können. Es sind verschiedene Comonomere und verschiedene Gehalte von Polysiloxanmakromer erforderlich, um eine optimale Leistungsfähigkeit in jedem der beiden Kontaktlinsentypen zu erzielen.

Bei der Wahl der Polysiloxankomponente und des Vinylmonomeren für eine harte Kontaktlinsenzusammensetzung ist es wichtig, zu einem Gemisch zu gelangen, das klare Polymere mit ausreichender Dimensionsstabilität und Sauerstoffpermeabilität ergibt. Manchmal ist ein Gemisch von Comonomeren vorteilhaft, um eine Phasentrennung und dadurch Trübung zu vermeiden. Es ist auch leichter, klare Produkte mit Polysiloxanen mit relativ niedrigem Molekulargewicht zu erzielen als mit Polysiloxanen mit hohem Molekulargewicht. Polysiloxane mit einer kurzen Kettenlänge zwischen den Vernetzungen ergeben auch härtere dimensionsstabilere Polymere; ihre Sauerstoffdurchlässigkeit ist jedoch im Vergleich mit Polysiloxanen mit längerer Kettenlänge und daher niedrigerer Vernetzungsdichte verringert. Durch geeignete Wahl der Monomer(en) und des Polysiloxanmakromers ist es somit möglich, die physikalischen Eigenschaften und die Sauerstoffpermeabilität der vorliegenden Silikonpolymeren von hart bis starr zu kautschukartig und weich in einem beträchtlichen Ausmass zu variieren. Zusätzlich zu harten und weichen Kontaktlinsen sind die erfindungsgemässen Polymeren wegen ihrer guten Gewebeverträglichkeit und Sauerstoffdurchlässigkeit sowie ihrer Festigkeit und Elastizität. Auch besonders zur Verwendung als intramuskuläre und subkutane Implantate in Warmblüter-Tieren und als Kontaktlinsematerial geeignet. Aus den gleichen Gründen können die erfindungsgemässen Materialien zu Blutgefässersatz oder ausserkörperlichen Blutbahnen geformt werden.

Für die Herstellung harter Kontaktlinsen umfaßt die bevorzugte Zusammensetzung (A) 15 bis 40 Gew.-% eines Polysiloxanmakromeren und (B) 85 bis 60 Gew.-% eines Gemisches von wasserunlöslichen Monomeren (B₁), wasserlöslichen Monomeren (B₂) und einem Diolefinmonomeren (B_x), worin, basierend auf den Gew.-% des Gesamtgewichts der Monomeren, B₁ 60 bis 95% ist, B₂ 20 bis 0% ist und B_x 20 bis 5% ist. Die bevorzugten wasserunlöslichen Monomeren B₁ sind Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemische davon. Die bevorzugten wasserlöslichen Monomeren B₂ sind 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure oder N-Vinyl-2-pyrrolidon oder Gemische davon. Das bevorzugte diolefinische Monomere B_x ist Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder das Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat.

Zur Herstellung weicher Kontaktlinsen mit niedriger Wasserabsorption umfaßt die bevorzugte Zusammensetzung (A) 40 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxanmakromeren und (B) 60 bis 40 Gew.-% einem Gemisches von wasserunlöslichem Monomeren (B₁), wasserlöslichem Monomeren (B₂) und einem diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gew.-% des Gesamtgewichts der Monomeren, B₁ 70 bis 100%, B₂ 25 bis 0% und B_x 5 bis 0% ist. Die bevorzugten wasserunlöslichen Monomeren (B₁) sind Ethylacrylat oder -methacrylat, n-Butylacrylat oder -methacrylat, n-Hexylacrylat oder -methacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat, n-Octylacrylat oder -methacrylat, n-Decylacrylat oder -methacrylat oder Gemische davon mit Methyl- oder Isobornylmethacrylat. Die bevorzugten wasserlöslichen Monomeren (B₂)

und diolefinischen Monomeren (B_x) sind solche, die vorstehend bei der Herstellung harter Kontaktlinsen aufgeführt wurden.

Zur Herstellung von Hydrogel-Kontaktlinsen umfaßt die bevorzugte Zusammensetzung (A) 20 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxanmakromeren und (B) 80 bis 40 Gew.-% eines Gemischs von wasserunlöslichem Monomerem (B_1), von wasserlöslichem Monomerem (B_2) und einem diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gew.-% des Gesamtgewichts der Monomeren, B_1 80 bis 0%, B_2 15 bis 100% und B_x 5 bis 0% ist. Die bevorzugten wasserlöslichen Monomeren (B_2) sind N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidon, 2-Hydroxyethylmethacrylat, Acrylamid oder Gemische davon. Die bevorzugten wasserunlöslichen Monomeren (B_1) und diolefinischen Monomeren (B_x) sind solche, die vorstehend bei der Herstellung harter oder weicher Kontaktlinsen aufgeführt wurden.

Ein Beispiel für eine bevorzugte Zusammensetzung zur Herstellung einer harten Kontaktlinse umfaßt (A) 30 Gew.-% des Polysiloxans der Struktur A_2 , Z_1 und Z_2 sind jeweils -O- und y_2 ist 2, und 70 Gew.-% Monomeres (B), worin, basierend auf Gew.-% der Gesamtmonomeren, B_1 71,4% Methylmethacrylat ist, B_2 5,7% 2-Hydroxyethylmethacrylat ist und B_x 22,9% Neopentylglykoldiacrylat ist.

Ein Beispiel für eine bevorzugte Zusammensetzung zur Herstellung einer weichen Kontaktlinse umfaßt (A) 50 Gew.-% des Polysiloxans der Struktur A_1 , worin x_1 25-30 ist, Z_1 und Z_2 jeweils -O-sind und y 0 ist, und 50 Gew.-% Monomere (B), worin B_1 80% eines 50/50 Gemischs von Methylmethacrylat/2-Ethylhexylacrylat ist und B_2 20% N,N-Dimethylacrylamid ist.

Ein Beispiel für eine bevorzugte Zusammensetzung zur Herstellung von Kontaktlinsen vom Hydrogeltyp umfaßt (A) 30 Gew.-% des Polysiloxans der Struktur A_2 , worin Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und Y_2 2 ist, und 70 Gew.-% von Monomeren (B), worin B_1 20% Methylmethacrylat und B_2 50% N,N-Dimethylacrylamid ist.

Die Erfindung betrifft auch ein Polymeres, das das Copolymerisationsprodukt der Zusammensetzungen der Komponenten (A) und (B) umfaßt. Die bevorzugten Ausführungsformen der Zusammensetzungen gelten auch für die Polymeren.

Obwohl die Erfindung vorwiegend auf die Herstellung von Kontaktlinsen ausgerichtet ist, liegt es auch im Rahmen der Erfindung, ein beliebiges der vorstehend erwähnten Monomeren zu verwenden, um starke O_2 -durchlässige Polymere mit einem weiten Bereich physikalischer Eigenschaften, von hart und starr bis kautschukartig und weich, herzustellen, die beispielsweise brauchbar sind als Bandagen, Körperimplantate und Katheter.

Die erfindungsgemässen Polysiloxan Copolymeren können auch üblichen Behandlungen zur Verbesserung der Benetzbarkeit von hydrophoben Oberflächen, wie Plasmabehandlung, Strahlungspfpfen und Oxidation, unterworfen werden.

Die aus den erfindungsgemässen Polymeren hergestellten Kontaktlinsen sind frei von Füllstoffen, hydrolytisch stabil, biologisch inert, transparent und durchlässig für Sauerstoff, um den Sauerstofftransport für die Erfordernisse der menschlichen Hornhaut ausreichend zu machen.

Die folgenden Beispiele dienen nur zu Zwecken der Erläuterung.

In den folgenden Beispielen wird die spezifische Sauerstoffpermeabilität (O_2DK) bestimmt durch Messen der Permeabilität für aufgelösten Sauerstoff bei 35°C mit einer polarographischen Elektrode in einer mit Luft gesättigten wäßrigen Umgebung, und wird ausgedrückt in Einheiten

$$O_2DK = \frac{cm^3(STP) \times cm}{cm^2 \times sec \times mmbar} \times 7,6923076 \times 10^9$$

Die Benetzbarkeit wird bestimmt durch Messen des Kontaktwinkels eines n-Octantröpfchens, das sich auf der unteren Oberfläche einer 1 mm dicken Folienprobe gebildet hatte, die in mit Octan gesättigtes destilliertes Wasser bei 36°C getaucht worden war. Bei dieser Messung bedeuten hohe Ziffern eine hohe Benetzbarkeit.

Als Bezugsmaterialien für O_2 -DK-Messungen wurden mit Wasser gequollenes Poly-(2-hydroxyethylmethacrylat) (Polyhema; 39% Wassergehalt; das häufigste weiche Linsenmaterial) und CAB, Cellulose-acetat-butyrat (ein Sauerstoff-durchlässiges hartes Linsenmaterial) verwendet; zur Benetzbarkeit und Härte wurden Polyhema und Poly-(methylmethacrylat) als Bezugsmaterialien verwendet. Die O_2DK -, Shore-D- und Kontaktwinkel-Werte für diese Materialien sind nachstehend aufgeführt.

Die Härte wurde bestimmt unter Verwendung eines Shore-D-Durometers auf polierten Oberflächen von aus dem Zentrum geschnittenen Knöpfen von 10 mm Durchmesser und 8 mm Höhe.

	Bezugsmaterialien	O ₂ -DK	Shore-D	Octan/Wasser Kontaktwinkel
5	Polyhema (39% H ₂ O)	12	-	151
	Poly-(methylmethacrylat)	<0,1	92	92
	Celluloseacetat-butyrat	8,2	80	161

10

Zusammenstellung der Abkürzungen

	P-D-M-S-	Polydimethylsiloxan
	IEM -	2-Isocyanatoethylmethacrylat
15	DBTL -	Dibutylzinn-dilaurat
	HEMA -	2-Hydroxyethylmethacrylat
	IPDI -	Isophorondiisocyanat
	NPDA -	Neopentylenglykoldiacrylat

Die folgenden beiden Beispiele zeigen, daß ein überlegenes Polydimethylsiloxan-trimethacrylat mit der gleichen engen MG-Verteilung wie das Ausgangs-Polysiloxantriolmaterial in einer einstufigen Reaktion im Beispiel 1 erhalten wird, im Vergleich mit einem multidispersen MG eines PDMS-Methacrylats nach dem Stand der Technik, erhalten in einer Zweistufenreaktion, wie im Beispiel 2 ersichtlich.

Beispiel 1

25

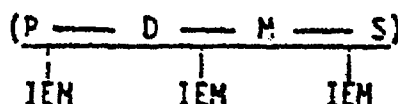
Synthese von PDMS-Trimethacrylat aus PDMS-Triol und IEM.

Ein 3-Halskolben, ausgerüstet mit Rührer, Thermometer, Kühler und Stickstoffeinlaßrohr wird mit 91,5 g (0,015 Mol) eines trihydroxyalkyl-funktionellen Polydimethylsiloxans (Dow Corning Fluid '1248', MG 6100) beschickt, das von flüchtigen Anteilen durch zweimaliges Hindurchleiten durch einen Wischfilmverdampfer bei 120° C/0,013 mbar befreit worden war. Der Kolben wird mit Stickstoff gespült und 7,68 g (0,0495 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) werden zugesetzt, gefolgt von 0,028 g (0,028 % des Gesamten) Dibutylzinn-dilaurat (DBTL) als Katalysator. Das Gemisch wird bei 25° C gerührt und das Verschwinden der NCO-Gruppe wird durch Infrarot (IR)-Spektroskopie verfolgt. Nach 4 h verblieb nur eine geringe Menge an NCO, und dieses überschüssige Isocyanat wird durch vollständige Umsetzung mit 0,62 g (0,0047 Mol) 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) entfernt. Das resultierende Produkt ist ein klares, farbloses, viskoses Harz. Die Gelpermeationschromatographie (GPC) zeigt eine enge Ein-Peak-Molekulargewichts(MG)-Verteilung, identisch mit der des Ausgangs-PDMS-Triols, und eine geringe MG-Fraktion, die aus dem HEMA-IEM-Addukt besteht.

40

Schematische Struktur:

46

Beispiel 2 (Vergleich)

Synthese von PDMA-Trimethylacrylat aus PDMS-Triol, Isophorondiisocyanat und HEMA.

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 werden 91,5 g (0,015 Mol) des gleichen PDMS-Triols ('1248', Dow Corning) unter Stickstoff mit 10,5 g (0,0473 Mol) 1-(Isocyanatomethyl-5-isocyanato-1,3,3-trimethylcyclohexan (Isophorondiisocyanat, IPDI) und 0,0125 g DBTL als Katalysator gerührt. Das Gemisch wird 4 h bei 25° C gerührt, wonach der NCO-Gehalt auf 1,98% abgesunken ist (2% wären der theoretische Endpunkt). Zu diesem Zeitpunkt werden 11 g HEMA zugesetzt und das Gemisch wird unter Stickstoff bei 25° C

geführt, bis alle NCO-Gruppen reagiert haben, was durch IR-Spektroskopie bestimmt wird. Das resultierende Produkt ist ein klares, farbloses, viskoses Harz, dessen GPC-Prüfung im Gegensatz zum Harz des Beispiels 1 4 Peaks mit 4 unterschiedlichen MGs zeigt als Ergebnis der Kettenverlängerung, sowie eine Fraktion mit niedrigem Molekulargewicht, die aus dem IPDI-HEMA-Diaddukt besteht.

5

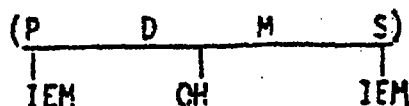
Beispiel 3

Synthese von PDMS-Dimethacrylat aus PDMA-Triol und IEM.

10 Nach der Verfahrensweise des Beispiels 1 wird ein PDMS-Dimethacrylat unter Verwendung von 123 g (0,02 Mol) des '1248'-PDMS-Triols und 8,206 g (0,04 Mol) IEM hergestellt. Man erhält ein klares, viskoses Harz mit der gleichen MG-Verteilung wie das Ausgangsmaterial PDMS. Das Produkt von Beispiel 3 enthält noch 1/3 der ursprünglichen Hydroxygruppen.

15 Schematische Struktur:

20



Beispiel 4

25

Synthese von PDMA-Dimethacrylat aus einem teilweise verkappten PDMS-Triol und IEM.

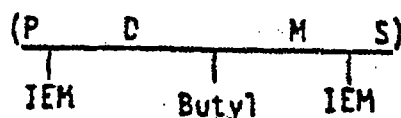
Nach der Arbeitsweise von Beispiel 1 werden 100 g (0,0143 Mol) trihydroxyalkyl-funktionelles Polydimethylsiloxan (Dow Corning Fluid '1248'; MG 6986) mit 1,42 g (0,0143 Mol) n-Butylisocyanat, unter Verwendung von 0,025% Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator bei 25 °C 4 h umgesetzt. Das resultierende Produkt ist ein PDMS mit im Durchschnitt 2 Hydroxylgruppen pro Molekül.

3,33 g (0,0048 Mol) dieses PDMS-Diols werden mit 1,55 g (0,0101 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat umgesetzt, um die verbliebenen Hydroxygruppen zu verkappten. Das Verschwinden der Isocyanatfunktionalität wird durch Infrarot-Spektroskopie verfolgt.

35 Man erhält ein klares viskoses Harz mit einer Molekulargewichtsverteilung identisch zu den Harzen der Beispiele 1 und 3 und dem Ausgangsmaterial PDMS.

Schematische Struktur:

40



45

Beispiel 5

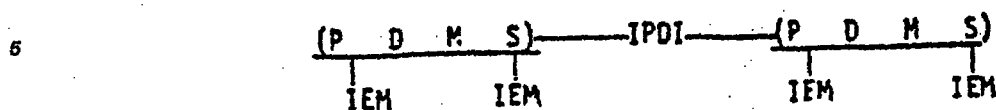
Synthese von kettenverlängerten Polysiloxan-polymethacrylaten aus teilweise blockierten PDMS-Triolen.

50

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 1 werden 123 g (0,02 Mol, MG = 6150) Trihydroxyalkyl-polydimethylsiloxan (Dow Corning Fluid '1248') mit 3,103 g (0,02 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat umgesetzt.

55 24,8 g (0,004 Mol) dieses mono-IEM-substituierten PDMS werden mit 0,487 g (0,002 Mol + 5% Überschuß) Isophorondiisocyanat umgesetzt. Das Verschwinden der NCO-Funktionalität wird durch IR-Spektroskopie verfolgt. Die verbliebenen Hydroxygruppen werden dann mit 0,62 g (0,004 Mol) IEM umgesetzt. Das resultierende klare, viskose Harz hat ein wesentlich höheres MG als das Harz von Beispiel 1, bestimmt durch Gelpermeationschromatographie.

Schematische Struktur:



- 10 Die folgenden Beispiele wurden durchgeführt, um ein PDMS-Methacrylat mit höherem Molekulargewicht zur Synthese eines weniger vernetzten und weichen Kontaktlinsenmaterials zu schaffen.

Beispiele 6-14 (Vergleich)

- 15 Versuche zur Steuerung der Kettenverlängerung von PDMS-Triol durch Reaktion mit verschiedenen Mengen an Diisocyanat.

Nach der Verfahrensweise von Beispiel 2, werden PDMS-Triol '1248' und Isophorondiisocyanat (IPDI) in folgenden Mengen und Verhältnissen umgesetzt.

20

Bei- spiel	PDMS-Triol '1248'/IPDI					Produkt
	g/g		Mol/Mol		Äqv./Äqv.	
25 6	61	11.1	1	0.5	3/1.0	alle Materialien vernetzt
7	61	16.6	1	0.75	2/1.0	
8	61	19.4	1	0.875	1.7/1.0	
30 9	30.5	11.1	1	1.00	1.5/1.0	
10	30.5	14.7	1	1.33	1.13/1.0	
35 11	30.5	16.7	1	1.5	1.0/1.0	
12	30.5	22.2	1	2	1.33/1	
13	30.5	27.8	1	2.5	2/1	klares, sehr viskoses Harz
40 14	30.5	33.3	1	3.0	2.5/1.0	

- 45 Nur Beispiel 14 führt zu einem PDMS-Isocyanatzwischenprodukt, das zur weiteren Synthese von mit Methacrylat verkaptem PDMS durch Reaktion mit 2-Hydroxyethylmethacrylat verwendet werden kann. Das mit Methacrylat verkappte PDMS-Makromere ist äußerst viskos, und bei der Analyse durch GPC ist ersichtlich, daß es aus mindestens vier verschiedenen MG-Fractionen, verglichen mit der gleichmässigen MG-Verteilung des Makromeren von Beispiel 1, besteht.

50

Beispiel 15

Synthese von PDMS-Dimethacrylaten aus PDMS-Diolen und IEM.

- 55 21,94 g (0,005 Mol) eines Polydimethylsiloxan-dialkanols (Shin-Etsu X-61-504A; MG = 4388) werden mit 0,555 g (0,0025 Mol) Isophorondiisocyanat (IPDI) bei 25°C während 6 h unter Verwendung von 0,009 g Dibutylzinn-dilaurat als Katalysator umgesetzt. Die restlichen Hydroxygruppen werden in einer zweiten Stufe durch Reaktion mit 0,776 g (0,005 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat während 5 h verkappt. Das so

erhaltene modifizierte Polysiloxanmakromere mit endständigen Methacrylatgruppen ist ein klares und viskoses Harz mit einem MG von etwa 9000.

Schematische Struktur:

5

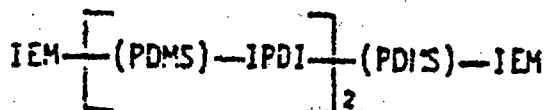
IEM-(PDMS)-IPDI-(PDMS)-IEM

Beispiel 16

10 Unter Verwendung der gleichen Verfahrensweise wie im Beispiel 15 wird ein stärker kettenverlängertes PDMS-Dimethacrylat hergestellt aus 21,94 g (0,005 Mol) PDMS-Diol (Shin-Etsu X61-504A), 0,860 g (0,00375 Mol) IPDI und 0,387 g (0,0025 Mol) IEM. Das resultierende Harz ist farblos und sehr viskos mit einem MG von etwa 18500.

15 Schematische Struktur:

20



Beispiel 17

25

Unter Verwendung der gleichen Verfahrensweise wie im Beispiel 15 wird ein Polydimethylsiloxan-dimethacrylat hergestellt durch Reaktion von 12,19 g (0,005 Mol) eines PDMS-Dialkanols (Shin-Etsu X-61-504A 1000, MG = 2438) mit 1,552 g (0,01 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat in Anwesenheit von 0,01 g Dibutylzinn-dilaurat. Man erhält ein klares, leicht viskoses Harz mit einem MG von 2749.

30

Schematische Struktur:

IEM - (PDMS) - IEM

35 Beispiel 18

Unter Verwendung der gleichen Verfahrensweise wie im Beispiel 15 wird ein Polydimethylsiloxan-dimethacrylat hergestellt durch Reaktion von 24,59 g (0,005 Mol) eines PDMS-Dialkanols (Shin-Etsu X-61-504A 2000, MG = 4918) mit 1,552 g (0,01 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat in Anwesenheit von 0,01 g
40 Dibutylzinn-dilaurat. Man erhält ein klares, leicht viskoses Harz mit einem MG von 5228.

Schematische Struktur:

IEM - (PDMS) - IEM

45

Beispiel 19

Synthese von PDMS-Dimethacrylat aus PDMS-Diamin und IEM.

50 21,9 g (0,01 Mol) eines Bis-3-aminopropyl-terminierten Polydimethylsiloxans (MG 2190, Petrarch Systems, Inc. PS-510) werden mit 3,1 g (0,02 Mol + 5% Überschuß) 2-Isocyanatoethylmethacrylat, gelöst in 6 g wasserfreiem Diethylether, umgesetzt. Die Temperatur des Gemischs wird bei 25° C gehalten, und es wird weitere 3 h gerührt. Das Verschwinden von OCN-Gruppen wird durch IR-Spektroskopie verfolgt. Das Lösungsmittel wird bei 50° C/0,026 mbar unter Verwendung eines Rotationsverdampfers, verdampft. Man
55 erhält ein klares, viskoses Harz mit einem MG von etwa 2500.

Schematische Struktur:

IEM-(PDMS)-IEM

Beispiel 20

- 5 Nach der gleichen Verfahrensweise wie im Beispiel 15 wird ein kettenverlängertes Polyharnstoff-PDMS hergestellt aus 21,9 g (0,01 Mol) Bis-3-aminopropyl-endständigem PDMS, indem man es zuerst mit 1,48 g (0,0067 Mol) IPDI in 10 ml Diethylether umsetzt und anschliessend die restlichen NH_2 -Gruppen mit 1,08 g (0,0067 Mol + 5 % Ueberschuss) IEM verkappt. Man erhält ein klares, viskoses Harz mit einem MG von etwa 8000.

10

Schematische Struktur:

$\text{IEM}\{(\text{PDMS})\text{-IPDI}\}_2\text{-(PDMS)-IEM}$

15 Beispiel 21

Synthese von PDMS-Dimethacrylat aus PDMS-Dithiolen und IEM.

- 20 27,3 g (0,01 Mol) eines Polydimethylsiloxan-dialkylethanthiols (Dow Corning Fluid x 2-8024, MG 2730) werden mit 3,1 g (0,022 Mol) 2-Isocyanatoethylmethacrylat bei 25°C 4 h unter Verwendung von 0,066% Triethylamin als Katalysator umgesetzt. Das überschüssige Isocyanat wird mit tert-Butylaminoethylmethacrylat (0,002 Mol) verkappt. Das Verschwinden der Isocyanatfunktionalität wird durch Infrarot-Spektroskopie verfolgt. Man erhält ein klares, viskoses Harz, das aus einem PDMS-Dimethacrylat mit einem MG von etwa 3100 besteht, und eine kleinere Menge des Reaktionsprodukts von IEM mit t-Butylaminoethylmethacrylat.

25

Schematische Struktur:

IEM-(PDMS)-IEM

30 Beispiele 22-27

Synthese von Materialien, die für harte Kontaktlinsen geeignet sind.

- 35 30 g des Trimethacrylat-PDMS gemäss Beispiel 1 werden mit 4 g HEMA, 16 g Neopentylenglykoldimethacrylat (NPDA) und 50 g Methylmethacrylat vermischt. 0,2 g 1-Hydroxycyclohexylphenylketon, Photoinitiator A, werden zugesetzt und das Gemisch wird gerührt, bis es klar ist. Nach dreimaligem Entgasen im Vakuum und Abdecken mit Stickstoff wird das Gemisch durch UV-Strahlung polymerisiert und zwar in Form von Kontaktlinsenrohlingen (runde Knöpfe, 13 mm Durchmesser, 9 mm Höhe) in einer Polypropylenform für die Härtemessung und Untersuchungen der Verarbeitbarkeit, und in Form von 0,1 mm dicken Folien zwischen mit Mylar ausgekleideten Glasplatten zur Messung der Sauerstoffdurchlässigkeit.

40

Unter Verwendung der gleichen Verfahrensweise werden Monomergemische mit den nachstehenden Zusammensetzungen hergestellt und polymerisiert; man erhält klare und harte Polymere mit den folgenden physikalischen Eigenschaften. Alle Polymeren können zu harten bis halbharten Kontaktlinsen mit ausgezeichneter Sauerstoffdurchlässigkeit geschnitten und poliert werden.

45

50

55

5	Verbin- dung		PDMS-IEM-Addukt			Comonomeres ²⁾ %					Shore D Härte	O ₂ .DK 34°C
	Bsp. von Nr.	Beispiel	LI)	MG	%							
						MMA	IBMA	NPDA	GMA	HEMA		
10	22	1	3	6500	30	50	-	16	-	4	76	
	23	1	3	6500	30	-	54	16	-	4	78	33
	24	1	3	6500	30	-	50	16	4	4	78	30
15	25	4	2	6500	30	50	-	16	-	4	63	35
	26	17	2	3000	30	50	-	16	-	4	78	17
	27	17	2	2749	25	55	-	16		4	80	25

1) L = theoretische Funktionalität

2) MMA: Methylmethacrylat
 IBMA: Isobornylmethacrylat
 NPDA: Neopentylglykoldiacrylat
 GMA: Glycidylmethacrylat
 HEMA: 2-Hydroxyethylmethacrylat

Beispiele 28-34

Synthese von Materialien, geeignet für weiche, hydrophobe Kontaktlinsen (Silikonkautschuktyp).

Unter Verwendung der gleichen Verfahrensweise wie im Beispiel 22 werden PDMS-Methacrylatmakro-
 mere mit Comonomeren und Photoinitiator A vermischt und wie beschrieben polymerisiert. Die Zusammen-
 setzung und die physikalischen Eigenschaften der Materialien sind in der folgenden Tabelle aufgeführt.

Bsp. Nr.	PDMS-[EM]		Comonomere ¹⁾	Shore-A Härte	Zugfe- stigkeit N/mm ² x10 ²	Deh- nung %	Biegun- gs- winkel ²⁾ °	O ₂ -DK
	von Beispiel	[3] MG						
28	1	3 6500	50 TUA 30 GMA 20	60	72.5	45.3	36	-
29		" "	40 " 20	51	36.12	43.6	40	74.8
30	5	4 13000	50 BEHA 40 GMA 40	48	53.79	55	42	-
31		" "	50 CHA 30 " 20	56	91.2	72.7	38	-
32		" "	50 SIMA 50	47	126.34	127.8	62	97.5
33	13	2 9000	50 EEHA 50	39	30.5	-	56	62.8
34	18	2 5228	50 GMA 30 GMA 20	48	89.21	92.3	33	63.0

1) EEHA: 2-Ethylhexylacrylat
 GMA: Glycidylmethacrylat
 BEHA: 2-Butoxyethylacrylat
 EEHA: 2-Ethoxyethylacrylat
 SIMA: 3-Methacrylpropyl-pentamethyl-disiloxan

2) Der Biegunswinkel ist ein Mass für die Weichheit des Polymeren. Man erhält ihn, indem man eine Probe von 2 1/2 x 1/2 x 1/2 Inch (6,35 x 1,27 cm) aus einer 1 mm dicken Folie ausscheidet, diese auf 1/2 Inch (1,27 cm) ihrer Länge horizontal zwischen zwei Glasplatten festklammert und den Winkel misst, der durch die Linie vom Ende des Trägers bis zum Ende der überhängenden Probe gebildet wird.

3) L = theoretische Funktionalität

Beispiele 35-36

Synthese von Polymeren, geeignet für weiche Kontaktlinsen aus PDMS-Methacrylaten, die von PDMS-Diaminen abgeleitet sind.

Nach der allgemeinen Verfahrensweise des Beispiels 22 werden 60 g PDMS-Methacrylate der Beispiele 15 und 16 jeweils vermischt mit 40 g 2-Ethylhexylacrylat, 0,2% Photoinitiator A, und durch UV-Licht polymerisiert, unter Bildung von Knöpfen, Folien und Filmen mit hoher optischer Klarheit.

Die folgende Tabelle enthält die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Copolymeren. Die verbesserten Eigenschaften zeigen die Nützlichkeit dieser Arten von funktionellen Siloxanen für die Synthese von wasserfreien, weichen Kontaktlinsematerialien, die im Vergleich zu mit Wasser gequollenem Polyhydroxyethylmethacrylat vorteilhafte Eigenschaften zeigen.

	Beispiel 35	Beispiel 36	Poly-HEMA ¹⁾ Kontrollpolymeres
Shore-A-Härte	53	46	31
Zugfestigkeit N/mm ²	0,391	0,653	0,224
Young-Modul N/mm ²	2,26	0,91	0,53
Dehnung zum Bruch, %	22,6	151	89
Biegungswinkel	30°	60°	66°
O ₂ DK	38,2	42,2	24,7

¹⁾ Das verwendete Poly-HEMA war ein Copolymeres aus 99,45%

2-Hydroxyethylmethacrylat, 0,25% Ethylenglykoldimethacrylat und 0,3% Methacrylsäure, getestet im gequollenen Zustand (38,5% Wasser).

Die folgenden Beispiele zeigen die Brauchbarkeit des neuen PDMS-Methacrylats für die Synthese von Silikon enthaltenden Hydrogels.

Beispiele 37-40

30 g des PDMS-Makromeren von Beispiel 1 werden mit Methylmethacrylat (MMA) und Dimethylacrylamid (DMA) in den in der Tabelle angezeigten Anteilen vermischt. Zu jeder Lösung werden 0,2 g Photoinitiator A gefügt, und das Gemisch wird im Vakuum entgast und unter Stickstoff gehalten. Jedes Gemisch wird zu 1 mm dicken Folien, 0,1 mm dicken Folien, 0,11 mm dicken Folien und runden Knöpfen von 13 mm Durchmesser und 9 mm Höhe, wie im Beispiel 22 beschrieben, gegossen und durch UV-Bestrahlung polymerisiert. Alle Proben sind vollständig klar. Für jedes Material werden die Trockenhärte, der Gleichgewichtswassergehalt, die Zugfestigkeit (Nasszustand) und O₂-Durchlässigkeit (Nasszustand) bestimmt, wie in der Tabelle aufgeführt.

Bsp.	Zusammensetzung %			Shore-Härte D trocken	% H ₂ O	Zugfestigkeit (N/mm ²)	Dehnung %	O ₂ -DK
	PDMS-IEM	MMA	DMA					
37	30	20	50	82	51.8	1.451	63	64.4
38	30	30	40	79	37	9.347	49	56.5
39	30	40	30	78	22	23.984	49	40.3
40	30	50	20	80	11	29.61	28	39.3

Beispiele 41-42

Vergleich von IEM und IPDI/HEMA-verkappten Makromeren

Die vorliegenden Polysiloxanmakromeren enthalten die Gruppe X, die -Z₁-CO-NH- ist, wohingegen in

den Polysiloxanmakromeren der US-PSen 4 136 250, 4 130 708 und 4 486 577 X die verbindende Gruppe -Z₁-CO-NH-R₄-NHCO- ist.

Um zu demonstrieren, daß die Abwesenheit des Teils -R₄-NHCO- der Gruppe X in den vorliegenden Makromeren einen Unterschied bewirkt, wird ein vorliegendes Polysiloxanmakromeres hergestellt, worin ein Polysiloxandiol mit einem Äquivalentgewicht von 1219 (Molekulargewicht 2438) mit zwei Äquivalenten 2-Isocyanatoethylmethacrylat (IEM) gemäß der vorliegenden Erfindung nach der allgemeinen Verfahrensweise der Beispiele 1 und 17 verkappt wird.

Das Polysiloxanmakromere des nächstkommenden Stands der Technik wird hergestellt, indem das gleiche Polysiloxandiol zuerst mit zwei Äquivalenten Isophorondiisocyanat (IPDI) verkappt wird, gefolgt von der Reaktion mit zwei Äquivalenten 2-Hydroxyethylmethacrylat (HEMA) nach der allgemeinen Verfahrensweise des Beispiels 2.

Jedes Polysiloxanmakromere wird nach der allgemeinen Verfahrensweise der Beispiele 22-27 zur Herstellung von Polymeren zur Verwendung in harten Kontaktlinsen copolymerisiert.

Diese Polymeren werden hergestellt aus den folgenden Monomeren (alle Prozente sind in Gew.-% des fertigen Polymeren):

Polysiloxanmakromeres	25
Methylmethacrylat	55
Neopentylenglykolacrylat	16
2-Hydroxyethylmethacrylat	4

Die physikalischen Eigenschaften der hergestellten Polymeren sind in der nachstehenden Tabelle aufgeführt.

Tabelle

Vergleich von IEM und IPDI/HEMA-verkappten Makromeren

Makromeres und Polymeres gemäß Beispiel*	Verkap- pungs- methode	Aus- sehen	Quellen % H ₂ O / Eth.	% Si in Makromerem	in Polymerem	Shore-D- Härte	O ₂ -DK
41	IEM	klar	2.42/28.07	33.5	8.38	79	8.1
42	IPDI/ HEMA	"	2.60/21.45	29.3	7.33	81	5.7

* Das Polysiloxanmakromere im Beispiel 41 wird erfindungsgemäß hergestellt.

Das Polysiloxanmakromere im Beispiel 42 wird nach dem Stand der Technik hergestellt.

Das erfindungsgemäße Polysiloxanmakromere mit der gleichen Polymerzusammensetzung ergibt einen höheren Siliciumgehalt in dem fertigen Polymeren, zusammen mit einer merkbar höheren Sauerstoff-permeabilität, die auf dem Gebiet von Kontaktlinsen so wichtig ist.

Beispiel 43

Makromereigenschaften

Die Dispersität, das mittlere Molekulargewicht, die Anzahl der Peaks, die bei der Gelpermeationschromatographie (GPC) beobachtet werden, und die Viskosität der Polysiloxanmakromeren, hergestellt gemäß den Beispielen 1 und 2, werden verglichen um zu zeigen, dass beträchtliche Unterschiede bei diesen Eigenschaften auftreten, in Abhängigkeit davon, ob das Polysiloxanmakromere gemäß der Erfindung

hergestellt wurde (wie im Beispiel 1) oder gemäss dem Stand der Technik (wie im Beispiel 2).

Polysiloxan- makromeres gemäß Beispiel	Dispersität*	mittleres Molekular- gewicht	GPC- Peaks	Viskosität
1	6	1.4×10^4	1	niedrig
2	29	8.9×10^4	4	hoch
Ausgangs- siloxan- triol ('1248')	2.2	1.4×10^4	1	niedrig

* Die Dispersität ist das Verhältnis des gewichtsmittleren Molekulargewichts zum zahlenmittleren Molekulargewicht.

Eine breitere Molekulargewichtsverteilung entspricht einem höheren Dispersitätswert.

Das erfindungsgemässe Polysiloxanmakromere hat eine enge Molekulargewichtsverteilung, ergibt nur einen Peak im GPC und hat eine geringe Viskosität. Das Polysiloxanmakromere nach dem Stand der Technik hat eine wesentlich breitere Molekulargewichtsverteilung, eine Anzahl von Peaks im GPC und eine hohe Viskosität.

Das vorliegende Polysiloxanmakromere stellt ein besser reproduzierbares Produkt, mit enger definierten Struktur mit allen sich daraus ergebenden Vorteilen dar.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten: DE, FR, GB, IT, SE

1. Lineares oder verzweigtes Polysiloxanmakromeres mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 100000, gemessen durch Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens eine endständige oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppe und mindestens eine derartige polymerisierbare olefinische Gruppe pro Molekulargewichtseinheit des Polysiloxans von 5000 hat, wobei die Gruppe an das Polysiloxan durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gebunden ist, und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃ oder A₄ hat

hergestellt wurde (wie im Beispiel 1) oder gemäss dem Stand der Technik (wie im Beispiel 2).

Polysiloxan- makromeres gemäß Beispiel	Dispersität*	mittleres Molekular- gewicht	GPC- Peaks	Viskosität
1	6	1.4×10^4	1	niedrig
2	29	8.9×10^4	4	hoch
Ausgangs- siloxan- triol ('1248')	2.2	1.4×10^4	1	niedrig

* Die Dispersität ist das Verhältnis des gewichtsmittleren Molekulargewichts zum zahlenmittleren Molekulargewicht. Eine breitere Molekulargewichtsverteilung entspricht einem höheren Dispersitätswert.

Das erfindungsgemässe Polysiloxanmakromere hat eine enge Molekulargewichtsverteilung, ergibt nur einen Peak im GPC und hat eine geringe Viskosität. Das Polysiloxanmakromere nach dem Stand der Technik hat eine wesentlich breitere Molekulargewichtsverteilung, eine Anzahl von Peaks im GPC und eine hohe Viskosität.

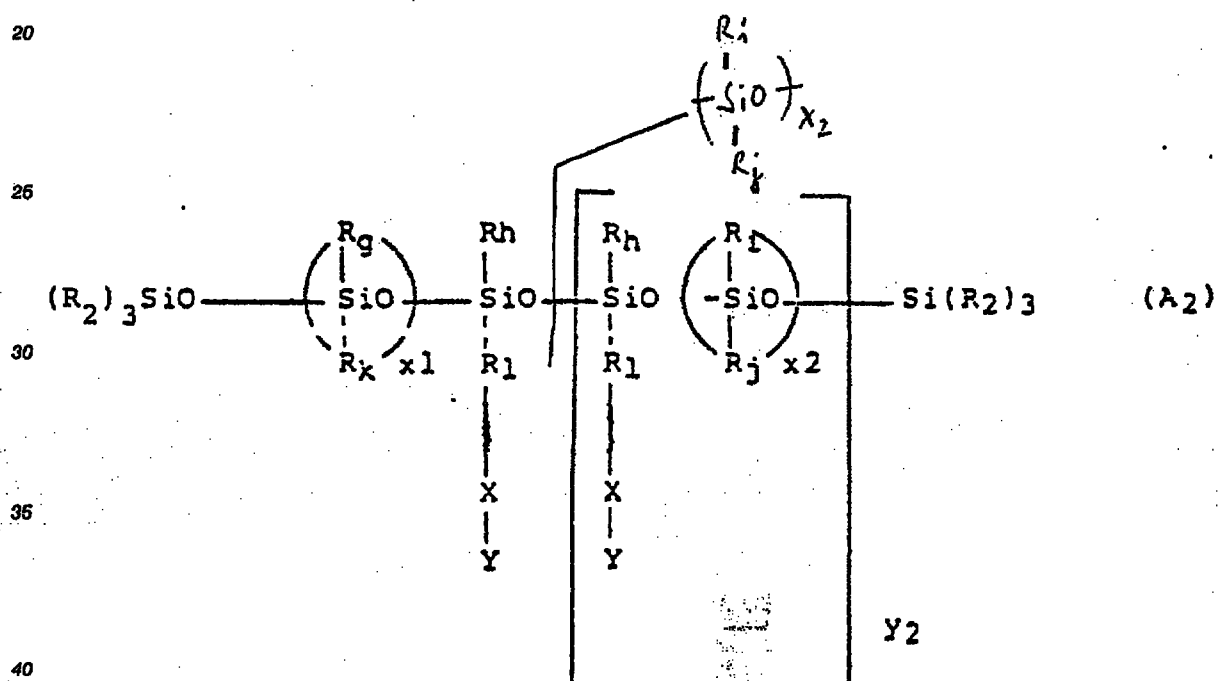
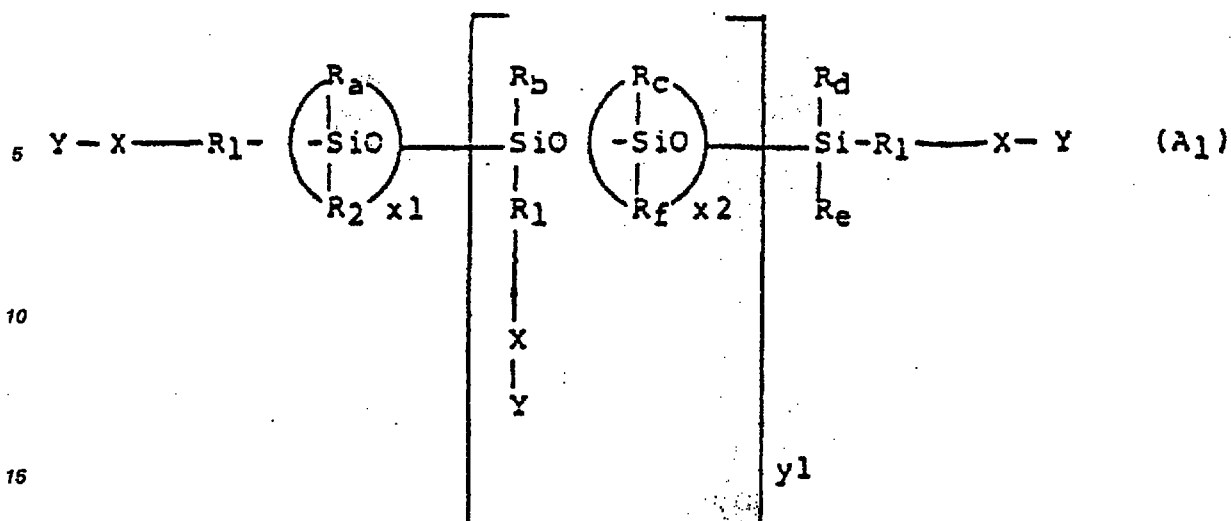
Das vorliegende Polysiloxanmakromere stellt ein besser reproduzierbares Produkt, mit enger definierten Struktur mit allen sich daraus ergebenden Vorteilen dar.

Patentansprüche

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten: DE, FR, GB, IT, SE

1. Lineares oder verzweigtes Polysiloxanmakromeres mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 100000, gemessen durch Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens eine endständige oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppe und mindestens eine derartige polymerisierbare olefinische Gruppe pro Molekulargewichtseinheit des Polysiloxans von 5000 hat, wobei die Gruppe an das Polysiloxan durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gebunden ist, und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃ oder A₄ hat



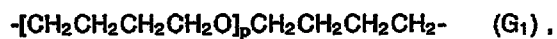
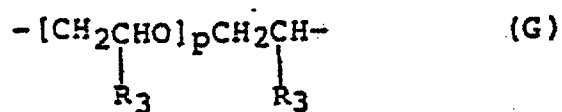


Y₁-(T - R₄)_n-T-Y₁ , (A₃) oder

Y₁-(T₁ - R₄)_n-T₁-Y₁ , (A₄) ,

worin:

R₁ eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2-6 Kohlenstoffatomen oder eine Polyoxyalkylen-
gruppe der Struktur G oder G₁ ist



worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und p eine ganze Zahl von 1-50 ist, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ und R_k unabhängig Methyl oder Phenyl sind, x_1, x_2 ganze Zahlen von 1 bis 500 sind, mit der Maßgabe, daß die Summe von $x_1 + x_2$ 7 bis 1300 ist, y_1 0 bis 14 und y_2 1 bis 13 ist, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

oder

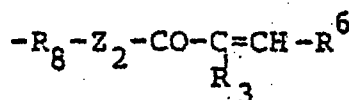
$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

nicht größer als 70 ist,

$X-Z_1-CO-NH-$ ist,

Z_1 Sauerstoff, Schwefel oder $-NR_5-$ ist, worin R_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist, Z_1 an R_1 gebunden ist; mit der Maßgabe dass Z_1 in Makromeren der Struktur A_1 von Sauerstoff verschieden ist;

Y_1



oder

$-R_7-O-CH=CH_2$ ist,

worin:

R_6 ist: Wasserstoff, Methyl, $-COOR_5$ oder $-COOR_7OH$,

$Z_2 =$ Sauerstoff oder $-NR_5-$

Y gleich wie Y_1 ist oder $Y H$, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl oder p-Tolyl, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eines von Y die gleiche Bedeutung wie Y_1 haben muß,

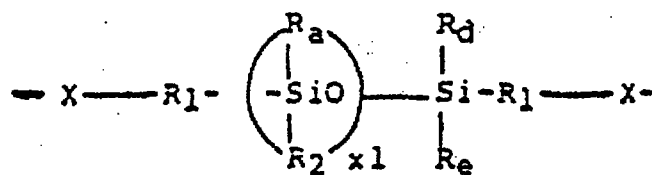
R_7 lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenyl oder Phenylalkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkyl, oder Polyoxyalkyl mit der Struktur G oder G_1 ist;

R_8 eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

R_4 ein zweiwertiger Rest ist, erhalten durch Entfernen der NCO-Gruppen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanat;

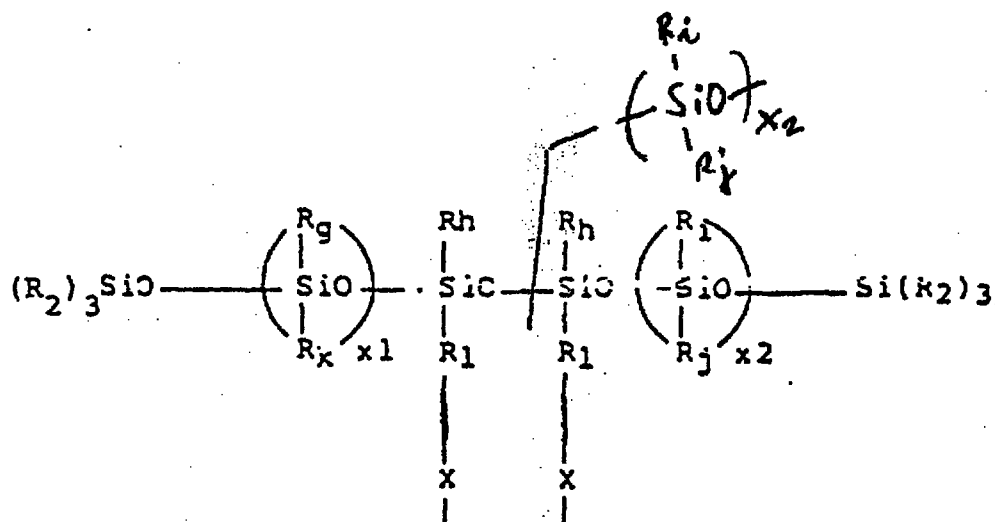
T die Gruppe





ist,

T₁ die Gruppe



ist,

n 1 bis 10 ist.

2. Ein Polysiloxanmakromeres nach Anspruch 1, worin R₁ Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j und R_k jeweils Methyl sind, x₁ + x₂ 10 bis 100 ist, y₁ 0 bis 2 ist, y₂ 1 bis 3 ist, Z₁ -O- oder -NH- ist und R₄ ein zweiwertiger Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und Y gleich wie Y₁ ist, R₆ Wasserstoff ist, R₈ Ethylen ist und Z₂ -O- oder -NC(CH₃)₃- ist.
3. Ein Polysiloxanmakromeres nach Anspruch 2, worin das Polysiloxan die Struktur A₂ hat, Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind und y₂ 1 oder 2 ist.
4. Ein Polysiloxanmakromeres nach Anspruch 1, worin das Polysiloxan die Struktur A₃ oder A₄ hat, worin R₄ der von Isophorondiisocyanat abgeleitete zweiwertige Rest ist.
5. Eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
 - (A) 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (A) und (B), eines Polysiloxanmakromeren gemäss Anspruch 1, und
 - (B) 95 bis 25 Gew.-% von einem oder mehreren mono-, di- oder trifunktionellen vinylmonomeren, polymerisierbar durch Polymerisation mit freien Radikalen.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, umfassend
 - (A) 15 bis 60 Gew.-% des linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren und
 - (B) 85 bis 40 Gew.-% eines Gemischs von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren oder eines wasserunlöslichen Monomeren, wobei die Monomeren monoolefinisch, diolefinisch oder ein Gemisch von monoolefinischen und diolefinischen Monomeren sind, 0 bis 100 Gew.-% der Gesamt-



monomeren wasserunlöslich sind (B_1), 100 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserlöslich sind (B_2), und 50 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren durch ein diolefinisches Monomeres (B_x) ersetzt sind.

- 5 7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin R_1 Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 sind, y_1 0 bis 2 ist, y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O- oder -NH- ist und R_4 der zweiwertige Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und Y gleich wie Y_1 ist, R_5 Wasserstoff ist, R_6 Ethylen ist und Z_2 -O- oder -NC(CH₃)₃-ist.
- 10 8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin das Polysiloxan die Struktur A_2 hat, Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und Y_2 1 oder 2 ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin das Polysiloxan die Struktur A_3 oder A_4 hat, worin R_4 der von Isophorondiisocyanat abgeleitete zweiwertige Rest ist.
- 15 10. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Monomere B ein wasserunlösliches Monomeres B_1 ist, das ein Acrylat oder Methacrylat der Formel $CH_2=CR_3COOR_{12}$, ein Acrylamid oder Methacrylamid der Formel $CH_2=CR_3CONHR_{12}$, ein Maleat oder Fumarat der Formel $R_{12}OCOCH=CHCOOR_{12}$, ein Itaconat der Formel $R_{12}OCOC(=CH_2)CH_2COOR_{12}$, ein Vinylester der Formel $R_{12}COOCH=CH_2$, ein Vinylether der Formel $CH_2=CHOR_{12}$ oder ein Gemisch dieser Monomeren ist, worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und R_{12} eine lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist und Ether- oder Thioetherbindungen oder eine -CO-, -SO- oder -SO₂-Gruppe enthalten kann, oder worin R_{12} eine heterocyclische Gruppe, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome enthält, eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butylenoxidgruppe mit 2 bis 25 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten, eine perfluorierte Alkylgruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkyl enthaltende Siloxangruppe mit 1 bis 6 Si-Atomen ist.
11. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon.
- 30 12. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 11, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon.
- 35 13. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente (B) 1 bis 30%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomeren, eines diolefinischen Monomeren (B_x) enthält.
- 40 14. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das diolefinische Monomere (B_x) der Komponente B das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(propylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenoxid)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder von Pentaerythrit ist; oder das Reaktionsprodukt, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Triisocyanats der Struktur $OCN-R_4(NCO)_v$ mit 2 oder 3 Molen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats ist, wobei R_4 der von diesem Isocyanat abgeleitete Rest nach dem Entfernen der NCO-Gruppe(n) ist und v 1 oder 2 darstellt.
- 45 15. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente B ein Gemisch aus Methylmethacrylat und 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder des Reaktionsprodukts von 1 Mol von Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxethylmethacrylat ist.
- 50 16. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ein Gemisch von Vinylacetat und Dimethylmaleat in einem 2/1 bis 5/1-Molverhältnis plus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat oder Gemischen davon ist.
- 55



17. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B₁ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-substituiertes Alkylacrylat oder Methacrylat und Gemischen davon.

18. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin in dem Monomeren B das wasserlösliche Monomere B₂ ein Acrylat oder Methacrylat der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{COOR}_{13}$, ein Acrylamid oder Methacrylamid der Formel $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{CONHR}_{14}$ oder $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{CON}(\text{R}_5)_2$, ein Maleat oder Fumarat der Formel $\text{R}_{13}\text{OCOCH}=\text{CHCOOR}_{13}$, ein Vinylether der Formel $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{13}$, ein N-Vinylactam; oder ein Gemisch dieser Monomeren ist,

worin R₃ Wasserstoff oder Methyl ist, R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, R₁₃ ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituiert durch eine oder mehrere wasserlöslich-machende Gruppen, wie Carboxy, Hydroxy oder tert-Amino, oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 wiederkehrenden Einheiten oder eine Gruppe, die Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen enthält, ist und R₁₄ die für R₁₃ oder R₅ angegebene Bedeutung hat.

19. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 18, worin das wasserlösliche Monomere B₂ ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure und N-Vinyl-2-pyrrolidon.

20. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente A eine Polysiloxanstruktur ist, worin R₁ Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j und R_k jeweils Methyl sind, x₁ + x₂ 10 bis 100 ist, y₁ 0 bis 2 ist, Y₂ 1 bis 3 ist, Z₁ -O- oder -NH- ist und R₄ der zweiwertige Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und Y gleich wie Y₁ ist, R₆ Wasserstoff ist, R₈ Ethylen ist und Z₂ -O- oder -NC(CH₃)₃- ist und die Komponente B 0 bis 30 %, basierend auf den Gesamtmonomeren, eines diolefinischen Monomeren (B_x) enthält, das das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(propylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenoxid)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder von Pentaerythrit ist; oder das Reaktionsprodukt, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Triisocyanats der Struktur $\text{OCN-R}_4\text{-(NCO)}_v$ mit 2 oder 3 Molen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats, wobei R₄ der von diesem Isocyanat abgeleitete Rest nach dem Entfernen der NCO-Gruppe(n) ist und v 1 oder 2 darstellt.

21. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin B_x Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder das Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.

22. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon, enthält.

23. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 22, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon, enthält.

24. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 21, worin die Komponente B als wasserunlösliches Monomeres B₁ Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat oder Gemische davon enthält.

25. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁ enthält, das ein Gemisch von Vinylacetat und Dimethylmaleat in einem 2/1 bis 5/1-Molverhältnis plus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon ist.

26. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁ enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylme-



thacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-substituiertes-alkylacrylat oder -methacrylat und Gemischen davon.

27. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserlösliche Monomere B₂ enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure und N-Vinyl-2-pyrrolidon.
28. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, die umfaßt
 (A) 15 bis 40 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind und y₂ 1 oder 2 ist, und
 (B) 85 bis 60 Gew.-% eines Gemischs aus einem wasserunlöslichen Monomeren (B₁), einem wasserlöslichen Monomeren (B₂) und einem diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren,
 B₁ 60 bis 95% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon ist,
 B₂ 20 bis 0% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon und Gemischen davon ist, und
 B_x 20 bis 5% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, ist.
29. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, die umfaßt
 (A) 40 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind und y₂ 1 oder 2 ist, und
 (B) 60 bis 40 Gew.-% eines Gemischs eines wasserunlöslichen Monomeren (B₁), eines wasserlöslichen Monomeren (B₂) und eines diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren
 B₁ 70 bis 100% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat oder -methacrylat, n-Butylacrylat oder -methacrylat, n-Hexylacrylat oder -methacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat, n-Octylacrylat oder -methacrylat, n-Decylacrylat oder -methacrylat und Gemischen davon, und mit Gemischen davon mit Methyl- oder Isobornylmethacrylat ist,
 B₂ 25 bis 0% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon und Gemischen davon ist, und
 B_x 5 bis 0% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, ist.
30. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, die umfaßt
 (A) 20 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind, und y₂ 1 oder 2 ist, und
 (B) 80 bis 40 Gew.-% eines Gemischs eines wasserunlöslichen Monomeren (B₁), eines wasserlöslichen Monomeren (B₂) und eines diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren, und
 B₁ 0 bis 80% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-acrylat und -methacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon ist,

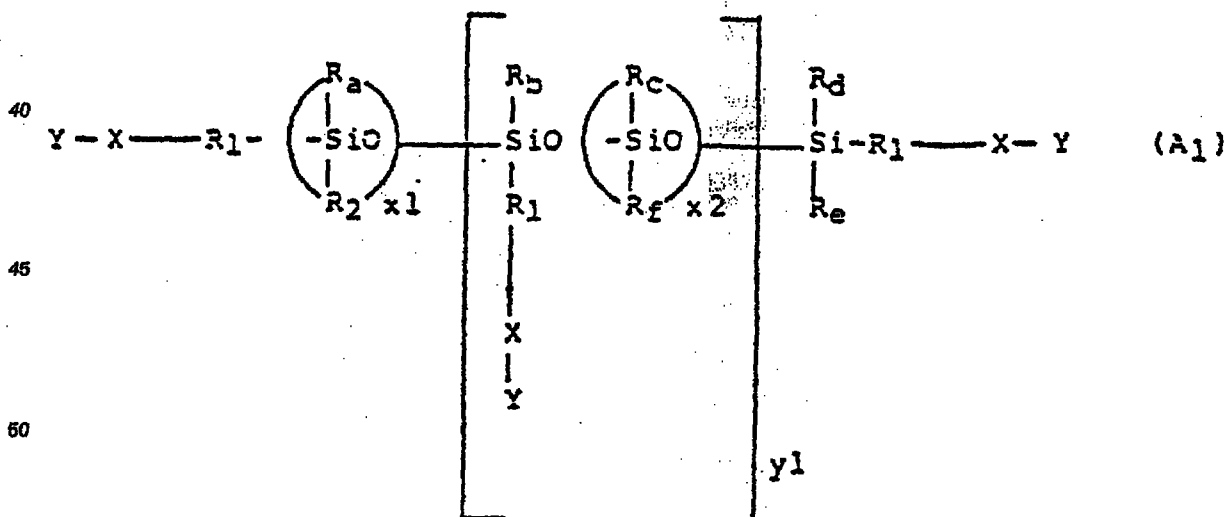


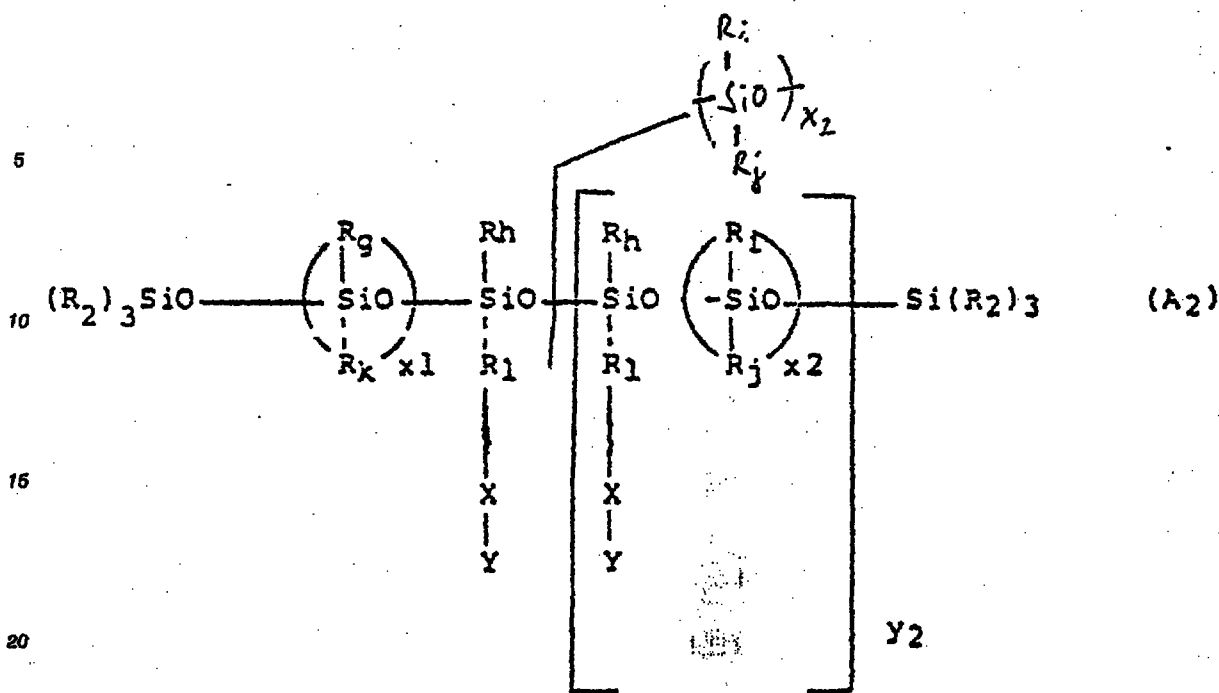
B₂ 100 bis 15% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidonacrylamid und Gemischen davon ist, und

- 5 B_x 0 bis 5% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.
31. Eine harte Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.
- 10 32. Eine harte Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 28.
33. Eine weiche Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.
- 15 34. Eine weiche Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 29.
35. Eine weiche Hydrogel-Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.
- 20 36. Eine weiche Hydrogel-Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 30.
37. Ein Polymeres, umfassend das Copolymerisationsprodukt der Zusammensetzung nach Anspruch 5.
- 25 38. Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymeren aus der Zusammensetzung nach Anspruch 5, umfassend die Reaktion der Komponenten (A) und (B), unter Einwirkung von Wärme oder Strahlung.

Patentansprüche für folgende Vertragsstaaten: BE, CH, LI, LU, NL

- 30 1. Lineares oder verzweigtes Polysiloxanmakromeres mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 100000, gemessen durch Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens eine endständige oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppe und mindestens eine derartige polymerisierbare olefinische Gruppe pro Molekulargewichtseinheit des Polysiloxans von 5000 hat, wobei die Gruppe an das Polysiloxan durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gebunden ist, und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃ oder A₄ hat
- 35



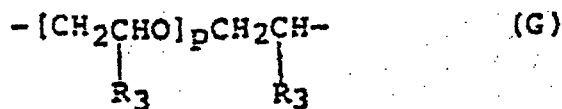


25 $Y_1-(T-R_4)_n-T-Y_1$, (A₃) oder

26 $Y_1-(T_1-R_4)_n-T_1-Y_1$, (A₄),

30 worin:

R_1 eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2-6 Kohlenstoffatomen oder eine Polyoxyalkylen-
gruppe der Struktur G oder G₁ ist



40 $-[CH_2CH_2CH_2CH_2O]_pCH_2CH_2CH_2CH_2-$ (G₁),

worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und p eine ganze Zahl von 1-50 ist, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ und R_k unabhängig Methyl oder Phenyl sind, x_1, x_2 ganze Zahlen von 1 bis 500 sind, mit der Maßgabe, daß die Summe von $x_1 + x_2$ 7 bis 1300 ist, y_1 0 bis 14 und y_2 1 bis 13 ist, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von

45

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

50 oder

55

$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

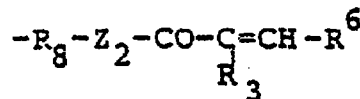
nicht größer als 70 ist,

$X-Z_1-CO-NH-$ ist,



Z_1 Sauerstoff, Schwefel oder $-NR_5-$ ist, worin R_5 Wasserstoff oder C_1-C_4 -Alkyl ist, Z_1 an R_1 gebunden ist;

5 Y_1



10

oder

$-R_7-O-CH=CH_2$ ist,

15

worin:

R_6 ist: Wasserstoff, Methyl, $-COOR_5$ oder $-COOR_7OH$,

Z_2 = Sauerstoff oder $-NR_5-$

20

Y gleich wie Y_1 ist oder Y H, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl oder p-Tolyl, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eines von Y die gleiche Bedeutung wie Y_1 haben muß,

25

R_7 lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder Phenylalkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkyl, oder Polyoxyalkylen mit der Struktur G oder G_1 ist;

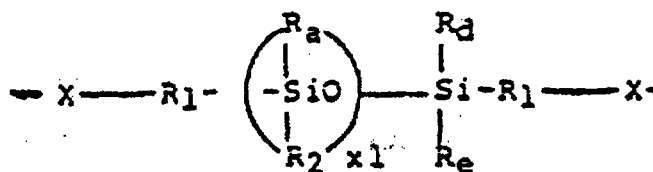
R_8 eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

30

R_4 ein zweiwertiger Rest ist, erhalten durch Entfernen der NCO-Gruppen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanat;

T die Gruppe

35



40

ist,

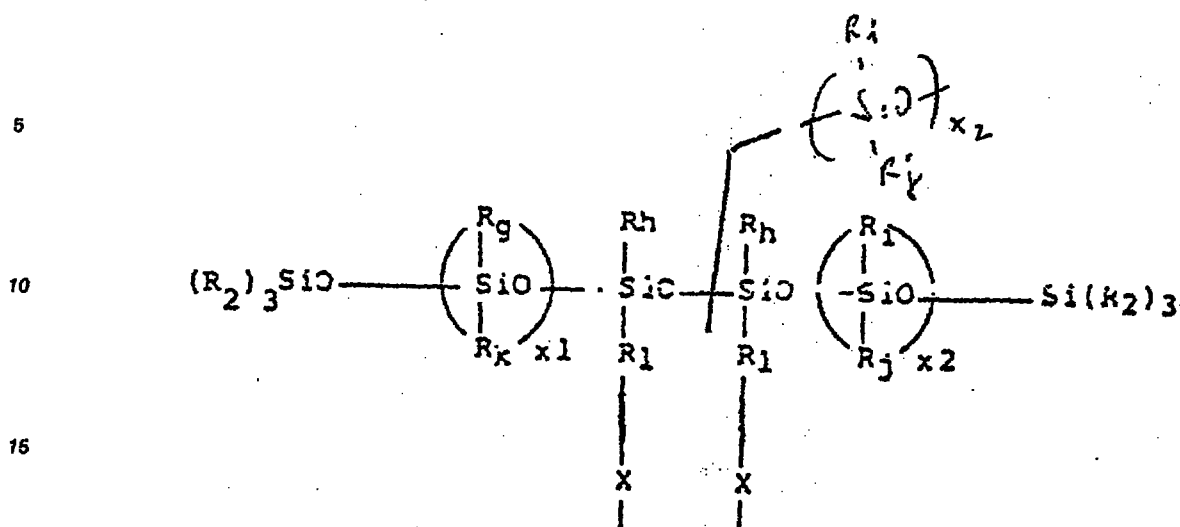
T_1 die Gruppe

45

50

55





20 ist.

n 1 bis 10 ist.

2. Ein Polysiloxanmakromeres nach Anspruch 1, worin R_1 Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 ist, y_1 0 bis 2 ist, y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O- oder -NH- ist und R_4 ein zweiwertiger Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und Y gleich wie Y_1 ist, R_5 Wasserstoff ist, R_6 Ethylen ist und Z_2 -O- oder -NC(CH₃)₃- ist.
3. Ein Polysiloxanmakromeres nach Anspruch 2, worin das Polysiloxan die Struktur A_2 hat, Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und y_2 1 oder 2 ist.
4. Ein Polysiloxanmakromeres nach Anspruch 1, worin das Polysiloxan die Struktur A_3 oder A_4 hat, worin R_4 der von Isophorondiisocyanat abgeleitete zweiwertige Rest ist.
5. Eine polymerisierbare Zusammensetzung, umfassend
(A) 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (A) und (B), eines Polysiloxanmakromeren gemäss Anspruch 1, und
(B) 95 bis 25 Gew.-% von einem oder mehreren mono-, di- oder trifunktionellen vinylmonomeren, polymerisierbar durch Polymerisation mit freien Radikalen.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 5, umfassend
(A) 15 bis 60 Gew.-% des linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren und
(B) 85 bis 40 Gew.-% eines Gemischs von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren oder eines wasserunlöslichen Monomeren, wobei die Monomeren monoolefinisch, diolefinisch oder ein Gemisch von monoolefinischen und diolefinischen Monomeren sind, 0 bis 100 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserunlöslich sind (B_1), 100 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserlöslich sind (B_2), und 50 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren durch ein diolefinisches Monomeres (B_3) ersetzt sind.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin R_1 Alkylen mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 sind, y_1 0 bis 2 ist, y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O- oder -NH- ist und R_4 der zweiwertige Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und Y gleich wie Y_1 ist, R_5 Wasserstoff ist, R_6 Ethylen ist und Z_2 -O- oder -NC(CH₃)₃- ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 7, worin das Polysiloxan die Struktur A_2 hat, Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und Y_2 1 oder 2 ist.



9. Zusammensetzung nach Anspruch 5, worin das Polysiloxan die Struktur A_3 oder A_4 hat, worin R_4 der von Isophorondisocyanat abgeleitete zweiwertige Rest ist.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das Monomere B ein wasserunlösliches Monomeres B_1 ist, das ein Acrylat oder Methacrylat der Formel $CH_2=CR_3COOR_{12}$, ein Acrylamid oder Methacrylamid der Formel $CH_2=CR_3CONHR_{12}$, ein Maleat oder Fumarat der Formel $R_{12}OCOCH=CHCOOR_{12}$, ein Itaconat der Formel $R_{12}OCOC(=CH_2)CH_2COOR_{12}$, ein Vinylester der Formel $R_{12}COOCH=CH_2$, ein Vinylether der Formel $CH_2=CHOR_{12}$ oder ein Gemisch dieser Monomeren ist, worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und R_{12} eine lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist und Ether- oder Thioetherbindungen oder eine -CO-, -SO- oder -SO₂-Gruppe enthalten kann, oder worin R_{12} eine heterocyclische Gruppe, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome enthält, eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butylenoxidgruppe mit 2 bis 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten, eine perfluorierte Alkylgruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkyl enthaltende Siloxangruppe mit 1 bis 6 Si-Atomen ist.
11. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon.
12. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 11, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon.
13. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente (B) 1 bis 30%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomeren, eines diolefinischen Monomeren (B_x) enthält.
14. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin das diolefinische Monomere (B_x) der Komponente B das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(propylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenoxid)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder von Pentaerythrit ist; oder das Reaktionsprodukt, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Trisocyanats der Struktur $OCN-R_4(NCO)_v$ mit 2 oder 3 Molen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats ist, wobei R_4 der von diesem Isocyanat abgeleitete Rest nach dem Entfernen der NCO-Gruppe(n) ist und v 1 oder 2 darstellt.
15. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente B ein Gemisch aus Methylmethacrylat und 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder des Reaktionsprodukts von 1 Mol von Isophorondisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxethylmethacrylat ist.
16. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ein Gemisch von Vinylacetat und Dimethylmaleat in einem 2/1 bis 5/1-Molverhältnis plus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat oder Gemischen davon ist.
17. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-substituiertes Alkylacrylat oder Methacrylat und Gemischen davon.
18. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin in dem Monomeren B das wasserlösliche Monomere B_2 ein Acrylat oder Methacrylat der Formel $CH_2=CR_3COOR_{13}$, ein Acrylamid oder Methacrylamid der Formel $CH_2=CR_3CONHR_{14}$ oder $CH_2=CR_3CON(R_5)_2$, ein Maleat oder Fumarat der Formel $R_{13}OCOCH=CHCOOR_{13}$, ein Vinylether der Formel $CH_2=CHOR_{13}$, ein N-Vinylactam; oder ein Gemisch dieser Monomeren ist,
- worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist, R_5 Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, R_{13} ein Kohlenwasserstoff-



rest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituiert durch eine oder mehrere wasserlöslich-machende Gruppen, wie Carboxy, Hydroxy oder tert-Amino, oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 wiederkehrenden Einheiten oder eine Gruppe, die Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen enthält, ist und R_{14} die für R_{13} oder R_5 angegebene Bedeutung hat.

5

19. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 18, worin das wasserlösliche Monomere B_2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure und N-Vinyl-2-pyrrolidon.
20. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 6, worin die Komponente A eine Polysiloxanstruktur ist, worin R_1 Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 ist, y_1 0 bis 2 ist, Y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O- oder -NH- ist und R_4 der zweiwertige Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und Y gleich wie Y_1 ist, R_5 Wasserstoff ist, R_8 Ethylen ist und Z_2 -O- oder -NC(CH₃)₃- ist und die Komponente B 0 bis 30 %, basierend auf den Gesamtmonomeren, eines diolefinischen Monomeren (B_2) enthält, das das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(propylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenoxid)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder von Pentaerythrit ist; oder das Reaktionsprodukt, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Triisocyanats der Struktur $OCN-R_4(NCO)_v$ mit 2 oder 3 Molen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats, wobei R_4 der von diesem Isocyanat abgeleitete Rest nach dem Entfernen der NCO-Gruppe(n) ist und v 1 oder 2 darstellt.
21. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin B_x Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder das Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.
22. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B_1 , ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon, enthält.
23. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 22, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B_1 , ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon, enthält.
24. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 21, worin die Komponente B als wasserunlösliches Monomeres B_1 Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat oder Gemische davon enthält.
25. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B_1 enthält, das ein Gemisch von Vinylacetat und Dimethylmaleat in einem 2/1 bis 5/1-Molverhältnis plus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon ist.
26. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B_1 enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-substituiertes-alkylacrylat oder -methacrylat und Gemischen davon.
27. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserlösliche Monomere B_2 enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure und N-Vinyl-2-pyrrolidon.
28. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, die umfaßt
 - (A) 15 bis 40 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A_2 , wobei Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und y_2 1 oder 2 ist, und
 - (B) 85 bis 60 Gew.-% eines Gemischs aus einem wasserunlöslichen Monomeren (B_1), einem wasserlöslichen Monomeren (B_2) und einem diolefinischen Monomeren (B_3), worin, basierend auf



den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren,

B₁ 60 bis 95% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon ist,

B₂ 20 bis 0% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon und Gemischen davon ist, und

B_x 20 bis 5% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, ist.

29. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, die umfaßt

(A) 40 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind und y₂ 1 oder 2 ist, und

(B) 60 bis 40 Gew.-% eines Gemischs eines wasserunlöslichen Monomeren (B₁), eines wasserlöslichen Monomeren (B₂) und eines diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren

B₁ 70 bis 100% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat oder -methacrylat, n-Butylacrylat oder -methacrylat, n-Hexylacrylat oder -methacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat, n-Octylacrylat oder -methacrylat, n-Decylacrylat oder -methacrylat und Gemischen davon, und mit Gemischen davon mit Methyl- oder Isobornylmethacrylat ist,

B₂ 25 bis 0% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon und Gemischen davon ist, und

B_x 5 bis 0% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, ist.

30. Eine Zusammensetzung nach Anspruch 20, die umfaßt

(A) 20 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind, und y₂ 1 oder 2 ist, und

(B) 80 bis 40 Gew.-% eines Gemischs eines wasserunlöslichen Monomeren (B₁), eines wasserlöslichen Monomeren (B₂) und eines diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren, und

B₁ 0 bis 80% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-acrylat und -methacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon ist,

B₂ 100 bis 15% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidonacrylamid und Gemischen davon ist, und

B_x 0 bis 5% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.

31. Eine harte Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

32. Eine harte Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 28.



33. Eine weiche Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

34. Eine weiche Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 29.

5 35. Eine weiche Hydrogel-Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

36. Eine weiche Hydrogel-Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 30.

10

37. Ein Polymeres, umfassend das Copolymerisationsprodukt der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

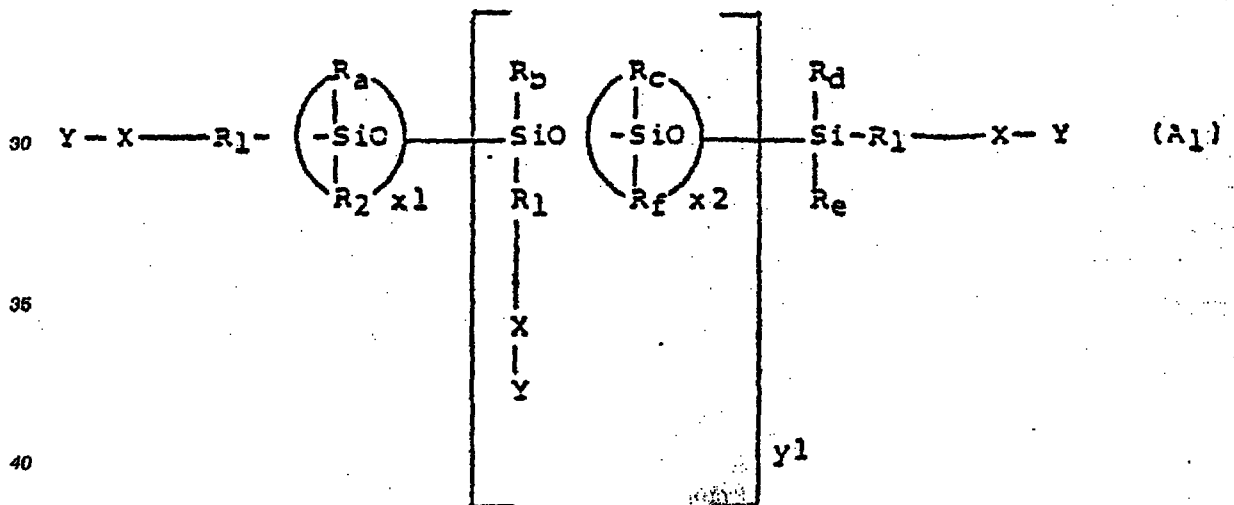
38. Ein Verfahren zur Herstellung eines Polymeren aus der Zusammensetzung nach Anspruch 5, umfassend die Reaktion der Komponenten (A) und (B), unter Einwirkung von Wärme oder Strahlung.

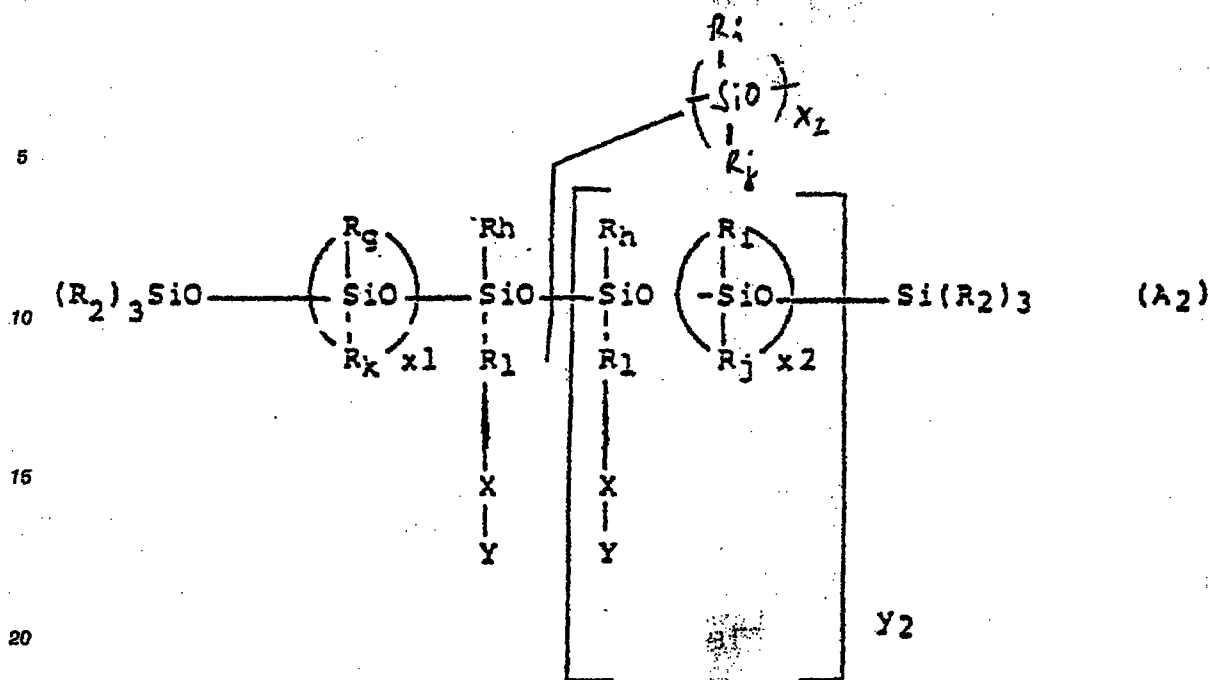
15

Patentansprüche für folgenden Vertragsstaat: AT

1. Verfahren zur Herstellung eines Linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren mit einem Molekulargewicht von etwa 400 bis 100000, gemessen durch Endgruppenanalyse oder Gelpermeationschromatographie, wobei das Makromere mindestens eine endständige oder seitliche polymerisierbare olefinische Gruppe und mindestens eine derartige polymerisierbare olefinische Gruppe pro Molekulargewichtseinheit des Polysiloxans von 5000 hat, wobei die Gruppe an das Polysiloxan durch eine Urethan-, Thiourethan- oder Harnstoffbindung gebunden ist, und das Makromere die Struktur A₁, A₂, A₃ oder A₄ hat

25



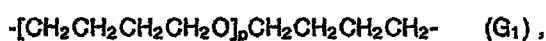
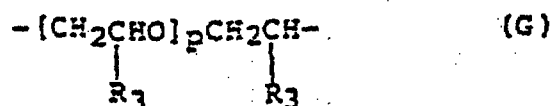


25 $Y_1-(T-R_4)_n-T-Y_1$, (A₃) oder

$Y_1-(T_1-R_4)_n-T_1-Y_1$, (A₄),

worin:

30 R_1 eine lineare oder verzweigte Alkylengruppe mit 2-6 Kohlenstoffatomen oder eine Polyoxyalkylen-
gruppe der Struktur G oder G₁ ist



worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und p eine ganze Zahl von 1-50 ist, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ und R_k unabhängig Methyl oder Phenyl sind, x_1, x_2 ganze Zahlen von 1 bis 500 sind, mit der Maßgabe, daß die Summe von $x_1 + x_2$ 7 bis 1300 ist, y_1 0 bis 14 und y_2 1 bis 13 ist, mit der Maßgabe, daß das Verhältnis von

45
$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

50 oder

55
$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

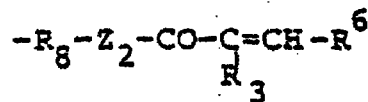
nicht größer als 70 ist,



X-Z₁-CO-NH- ist,

Z₁ Sauerstoff, Schwefel oder -NR₅- ist, worin R₅ Wasserstoff oder C₁-C₄-Alkyl ist, Z₁ an R₁ gebunden ist;

Y₁



oder

-R₇-O-CH=CH₂ ist,

worin:

R₆ ist: Wasserstoff, Methyl, -COOR₅ oder -COOR₇OH,

Z₂ = Sauerstoff oder -NR₅-

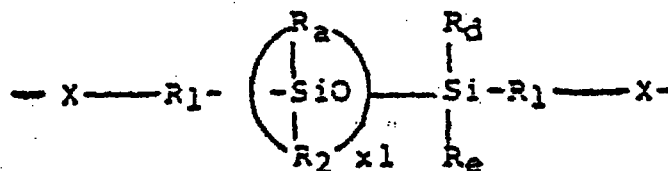
Y gleich wie Y₁ ist oder Y H, Alkyl mit 1 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cyclohexyl, Phenyl, o-Tolyl, m-Tolyl oder p-Tolyl, ist, mit der Maßgabe, daß mindestens eines von Y die gleiche Bedeutung wie Y₁ haben muß,

R₇ lineares oder verzweigtes Alkyl mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen, Phenylen oder Phenylalkylen mit 2 bis 10 Kohlenstoffatomen im Alkyl, oder Polyoxyalkylen mit der Struktur G oder G₁ ist;

R₈ eine Alkylengruppe mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen ist,

R₄ ein zweiwertiger Rest ist, erhalten durch Entfernen der NCO-Gruppen von einem aliphatischen, cycloaliphatischen, araliphatischen oder aromatischen Diisocyanat;

T die Gruppe



ist,

T₁ die Gruppe



5

10

15

20

ist,

n 1 bis 10 ist,

dadurch gekennzeichnet, dass man polyfunktionelle Polysiloxane mit den Strukturen L₁ oder L₂

25

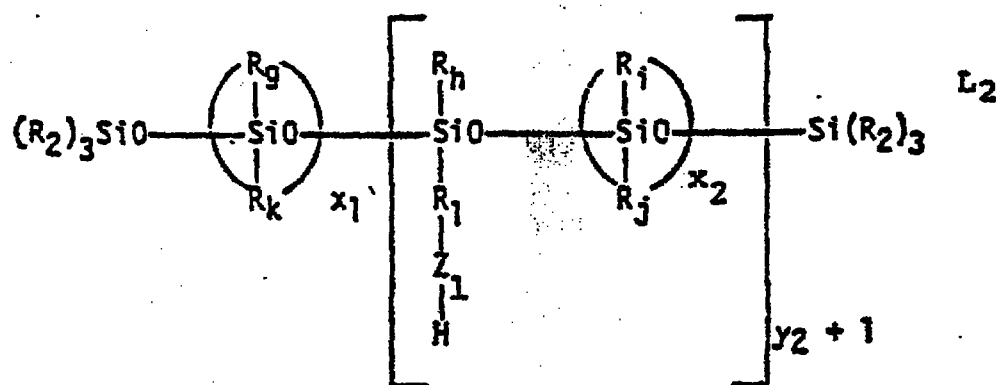
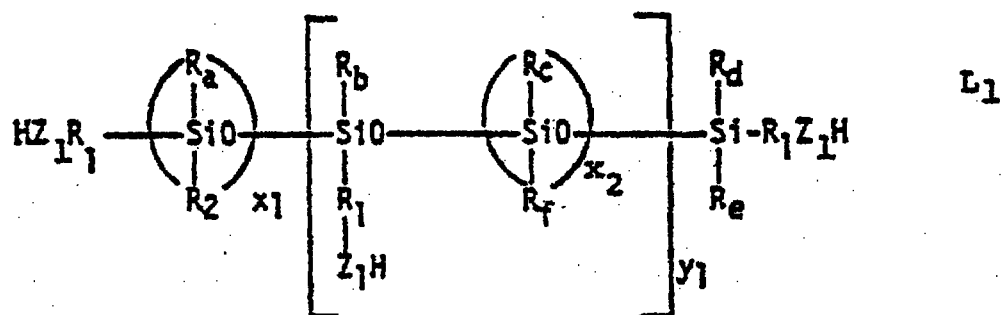
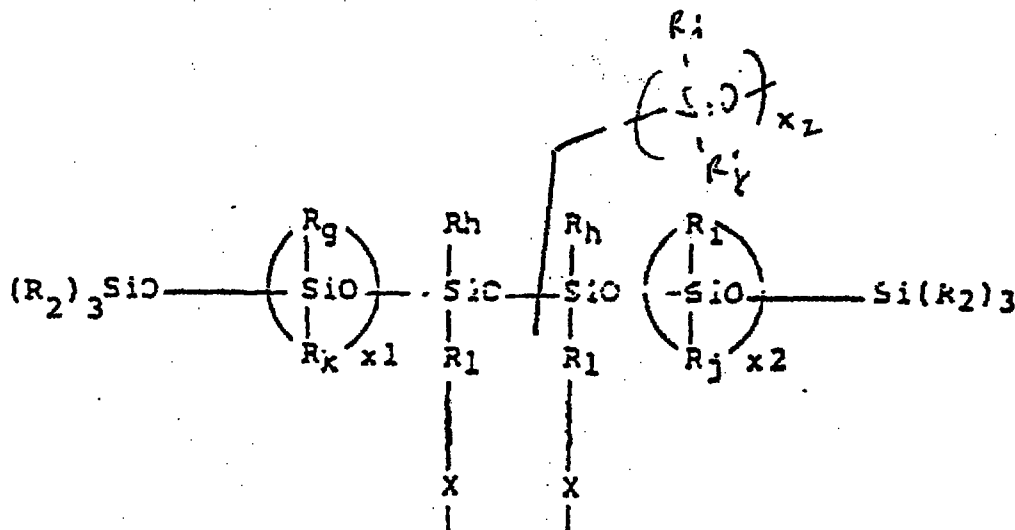
30

35

40

45

50



worin alle Variablen wie vorstehend beschrieben definiert sind, mit einer Isocyanato-substituierten Vinylverbindung umgesetzt.

55

2. Verfahren nach Anspruch 1, worin R₁ Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j und R_k jeweils Methyl sind, x₁ + x₂ 10 bis 100 ist, y₁ 0 bis 2 ist, y₂ 1 bis 3 ist, Z₁ -O- oder -NH- ist und R₄ ein zweiwertiger Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und Y gleich wie Y₁ ist, R₅ Wasserstoff ist, R₆ Ethylen ist und Z₂ -O-



oder $-\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ - ist.

3. Verfahren nach Anspruch 2, worin das Polysiloxan die Struktur A_2 hat, Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und y_2 1 oder 2 ist.
4. Verfahren nach Anspruch 1, worin das Polysiloxan die Struktur A_3 oder A_4 hat, worin R_4 der von Isophorondisocyanat abgeleitete zweiwertige Rest ist.
5. Verfahren zur Herstellung einer polymerisierbaren Zusammensetzung, umfassend
 - (A) 5 bis 75 Gew.-%, bezogen auf die Komponenten (A) und (B), eines Polysiloxanmakromeren gemäss Anspruch 1, und
 - (B) 95 bis 25 Gew.-% von einem oder mehreren mono-, di- oder trifunktionellen vinylmonomeren, polymerisierbar durch Polymerisation mit freien Radikalen, gekennzeichnet durch herkömmliches Vermischen der Bestandteile (A) und (B) der Zusammensetzung.
6. Verfahren nach Anspruch 5 zur Herstellung einer Zusammensetzung, umfassend
 - (A) 15 bis 80 Gew.-% des linearen oder verzweigten Polysiloxanmakromeren und
 - (B) 85 bis 40 Gew.-% eines Gemischs von wasserlöslichen und wasserunlöslichen Monomeren oder eines wasserunlöslichen Monomeren, wobei die Monomeren monoolefinisch, diolefinisch oder ein Gemisch von monoolefinischen und diolefinischen Monomeren sind, 0 bis 100 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserunlöslich sind (B_1), 100 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren wasserlöslich sind (B_2), und 50 bis 0 Gew.-% der Gesamtmonomeren durch ein diolefinisches Monomeres (B_x) ersetzt sind.
7. Verfahren nach Anspruch 5, worin R_1 Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 sind, y_1 0 bis 2 ist, y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O- oder -NH- ist und R_4 der zweiwertige Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Disocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist, und Y gleich wie Y_1 ist, R_5 Wasserstoff ist, R_8 Ethylen ist und Z_2 -O- oder $-\text{NC}(\text{CH}_3)_3$ - ist.
8. Verfahren nach Anspruch 7, worin das Polysiloxan die Struktur A_2 hat, Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind und Y_2 1 oder 2 ist.
9. Verfahren nach Anspruch 5, worin das Polysiloxan die Struktur A_3 oder A_4 hat, worin R_4 der von Isophorondisocyanat abgeleitete zweiwertige Rest ist.
10. Verfahren nach Anspruch 6, worin das Monomere B ein wasserunlösliches Monomeres B_1 ist, das ein Acrylat oder Methacrylat der Formel $\text{CH}_2 = \text{CR}_3\text{COOR}_{12}$, ein Acrylamid oder Methacrylamid der Formel $\text{CH}_2 = \text{CR}_3\text{CONHR}_{12}$, ein Maleat oder Fumarat der Formel $\text{R}_{12}\text{OCOCH} = \text{CHCOOR}_{12}$, ein Itaconat der Formel $\text{R}_{12}\text{OCOC}(=\text{CH}_2)\text{CH}_2\text{COOR}_{12}$, ein Vinylester der Formel $\text{R}_{12}\text{COOCH} = \text{CH}_2$, ein Vinylether der Formel $\text{CH}_2 = \text{CHOR}_{12}$ oder ein Gemisch dieser Monomeren ist, worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist und R_{12} eine lineare oder verzweigte aliphatische, cycloaliphatische oder aromatische Gruppe mit 1 bis 21 Kohlenstoffatomen ist und Ether- oder Thioetherbindungen oder eine -CO-, -SO- oder -SO₂-Gruppe enthalten kann, oder worin R_{12} eine heterocyclische Gruppe, die Sauerstoff-, Schwefel- oder Stickstoffatome enthält, eine Polypropylenoxid- oder Poly-n-butylenoxidgruppe mit 2 bis 50 wiederkehrenden Alkoxyeinheiten, eine perfluorierte Alkylgruppe mit 1-12 Kohlenstoffatomen oder eine Alkyl enthaltende Siloxangruppe mit 1 bis 6 Si-Atomen ist.
11. Verfahren nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon.
12. Verfahren nach Anspruch 11, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon.
13. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Komponente (B) 1 bis 30%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Monomeren, eines diolefinischen Monomeren (B_x) enthält.



14. Verfahren nach Anspruch 6, worin das diolefinische Monomere (B_x) der Komponente B das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(propylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenoxid)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder von Pentaerythrit ist; oder das Reaktionsprodukt, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Triisocyanats der Struktur $OCN-R_4(NCO)_v$ mit 2 oder 3 Molen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats ist, wobei R_4 der von diesem Isocyanat abgeleitete Rest nach dem Entfernen der NCO-Gruppe(n) ist und v 1 oder 2 darstellt.
15. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Komponente B ein Gemisch aus Methylmethacrylat und 1 bis 25 Gew.-%, bezogen auf die Gesamtmonomeren, Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder des Reaktionsprodukts von 1 Mol von Isophorondilisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.
16. Verfahren nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ein Gemisch von Vinylacetat und Dimethylmaleat in einem 2/1 bis 5/1-Molverhältnis plus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat oder Gemischen davon ist.
17. Verfahren nach Anspruch 10, worin das wasserunlösliche Monomere B_1 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C_6 - C_{10})-substituiertes Alkylacrylat oder Methacrylat und Gemischen davon.
18. Verfahren nach Anspruch 6, worin in dem Monomeren B das wasserlösliche Monomere B_2 ein Acrylat oder Methacrylat der Formel $CH_2=CR_3COOR_{13}$, ein Acrylamid oder Methacrylamid der Formel $CH_2=CR_3CONHR_{14}$ oder $CH_2=CR_3CON(R_5)_2$, ein Maleat oder Fumarat der Formel $R_{13}OCOCH=CHCOOR_{13}$, ein Vinylether der Formel $CH_2=CHOR_{13}$, ein N-Vinylactam; oder ein Gemisch dieser Monomeren ist,
- worin R_3 Wasserstoff oder Methyl ist, R_5 Wasserstoff oder C_1 - C_4 -Alkyl ist, R_{13} ein Kohlenwasserstoffrest mit 1 bis 10 Kohlenstoffatomen, substituiert durch eine oder mehrere wasserlöslich-machende Gruppen, wie Carboxy, Hydroxy oder tert-Amino, oder eine Polyethylenoxidgruppe mit 2-100 wiederkehrenden Einheiten oder eine Gruppe, die Sulfat-, Phosphat-, Sulfonat- oder Phosphonatgruppen enthält, ist und R_{14} die für R_{13} oder R_5 angegebene Bedeutung hat.
19. Verfahren nach Anspruch 18, worin das wasserlösliche Monomere B_2 ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure und N-Vinyl-2-pyrrolidon.
20. Verfahren nach Anspruch 6, worin die Komponente A eine Polysiloxanstruktur ist, worin R_1 Alkyl mit 3 oder 4 Kohlenstoffatomen ist, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j und R_k jeweils Methyl sind, $x_1 + x_2$ 10 bis 100 ist, y_1 0 bis 2 ist, Y_2 1 bis 3 ist, Z_1 -O- oder -NH- ist und R_4 der zweiwertige Rest eines aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanats mit 6 bis 10 Kohlenstoffatomen ist und Y gleich wie Y_1 ist, R_6 Wasserstoff ist, R_8 Ethylen ist und Z_2 -O- oder -NC(CH₃)₃- ist und die Komponente B 0 bis 30 %, basierend auf den Gesamtmonomeren, eines diolefinischen Monomeren (B_x) enthält, das das Acrylat oder Methacrylat von Allylalkohol, einem gerad- oder verzweigt-kettigen Alkylenglykol mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, von Poly-(ethylenoxid)-glykolen, von Poly-(propylenoxid)-glykolen, von Poly-(n-butylenoxid)-glykolen, von Thiodiethylenglykol, von Neopentylenglykol, von Trimethylolpropan oder von Pentaerythrit ist; oder das Reaktionsprodukt, erhalten durch Reaktion von 1 Mol eines Di- oder Triisocyanats der Struktur $OCN-R_4(NCO)_v$ mit 2 oder 3 Molen eines Hydroxyalkylacrylats oder -methacrylats, wobei R_4 der von diesem Isocyanat abgeleitete Rest nach dem Entfernen der NCO-Gruppe(n) ist und v 1 oder 2 darstellt.
21. Verfahren nach Anspruch 20, worin B_x Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat oder das Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondilisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.
22. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B_1 , ausgewählt



aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon, enthält.

- 5 23. Verfahren nach Anspruch 22, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon, enthält.
- 10 24. Verfahren nach Anspruch 21, worin die Komponente B als wasserunlösliches Monomeres B₁ Methylmethacrylat, Isobornylmethacrylat oder Gemische davon enthält.
- 15 25. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁ enthält, das ein Gemisch von Vinylacetat und Dimethylmaleat in einem 2/1 bis 5/1-Molverhältnis plus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat oder Hexafluorisopropylmethacrylat und Gemischen davon ist.
- 20 26. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserunlösliche Monomere B₁ enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Ethylhexylacrylat, n-Butylacrylat, n-Butylmethacrylat, n-Octylacrylat, n-Octylmethacrylat, n-Decylacrylat, n-Decylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C₆-C₁₀)-substituiertes-alkylacrylat oder -methacrylat und Gemischen davon.
- 25 27. Verfahren nach Anspruch 20, worin die Komponente B das wasserlösliche Monomere B₂ enthält, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure und N-Vinyl-2-pyrrolidon.
- 30 28. Verfahren nach Anspruch 20 zur Herstellung einer Zusammensetzung, die umfaßt
 (A) 15 bis 40 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind und y₂ 1 oder 2 ist, und
 (B) 85 bis 60 Gew.-% eines Gemischs aus einem wasserunlöslichen Monomeren (B₁), einem wasserlöslichen Monomeren (B₂) und einem diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren,
 B₁ 60 bis 95% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon ist,
 B₂ 20 bis 0% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon und Gemischen davon ist, und
 B_x 20 bis 5% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondiisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, ist.
- 40 29. Verfahren nach Anspruch 20 zur Herstellung einer Zusammensetzung, die umfaßt
 (A) 40 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A₂, wobei Z₁ und Z₂ jeweils -O- sind und y₂ 1 oder 2 ist, und
 (B) 60 bis 40 Gew.-% eines Gemischs eines wasserunlöslichen Monomeren (B₁), eines wasserlöslichen Monomeren (B₂) und eines diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren
 B₁ 70 bis 100% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ethylacrylat oder -methacrylat, n-Butylacrylat oder -methacrylat, n-Hexylacrylat oder -methacrylat, 2-Ethylhexylacrylat oder -methacrylat, n-Octylacrylat oder -methacrylat, n-Decylacrylat oder -methacrylat und Gemischen davon, und mit Gemischen davon mit Methyl- oder Isobornylmethacrylat ist,
 B₂ 25 bis 0% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, Acrylsäure, Methacrylsäure, N-Vinyl-2-pyrrolidon und



Gemischen davon ist, und

B_x 5 bis 0% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat, ist.

30. Verfahren nach Anspruch 20 zur Herstellung einer Zusammensetzung, die umfaßt

(A) 20 bis 60 Gew.-% eines Polysiloxans der Struktur A_2 , wobei Z_1 und Z_2 jeweils -O- sind, und y_2 1 oder 2 ist, und

(B) 80 bis 40 Gew.-% eines Gemischs eines wasserunlöslichen Monomeren (B_1), eines wasserlöslichen Monomeren (B_2) und eines diolefinischen Monomeren (B_x), worin, basierend auf den Gewichtsprozent des Gesamtgewichts der Monomeren, und

B_1 0 bis 80% eines wasserunlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Methylmethacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Hexafluorisopropylmethacrylat, Perfluoralkyl-(C_6 - C_{10})-acrylat und -methacrylat, Isopropylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, tert-Butylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat und Gemischen davon ist,

B_2 100 bis 15% eines wasserlöslichen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus 2-Hydroxyethylmethacrylat, N,N-Dimethylacrylamid, N-Vinyl-2-pyrrolidonacrylamid und Gemischen davon ist, und

B_x 0 bis 5% eines diolefinischen Monomeren, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Neopentylenglykoldiacrylat, Ethylenglykoldimethacrylat und dem Reaktionsprodukt von 1 Mol Isophorondisocyanat und 2 Mol 2-Hydroxyethylmethacrylat ist.

31. Eine harte Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

32. Eine harte Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 28.

33. Eine weiche Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

34. Eine weiche Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 29.

35. Eine weiche Hydrogel-Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

36. Eine weiche Hydrogel-Kontaktlinse, hergestellt aus dem Polymeren der Zusammensetzung nach Anspruch 30.

37. Verfahren zur Herstellung eines Polymeren, umfassend das Copolymerisationsprodukt der Zusammensetzung nach Anspruch 5, gekennzeichnet durch herkömmliche Copolymerisation der Zusammensetzung nach Anspruch 5.

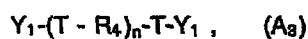
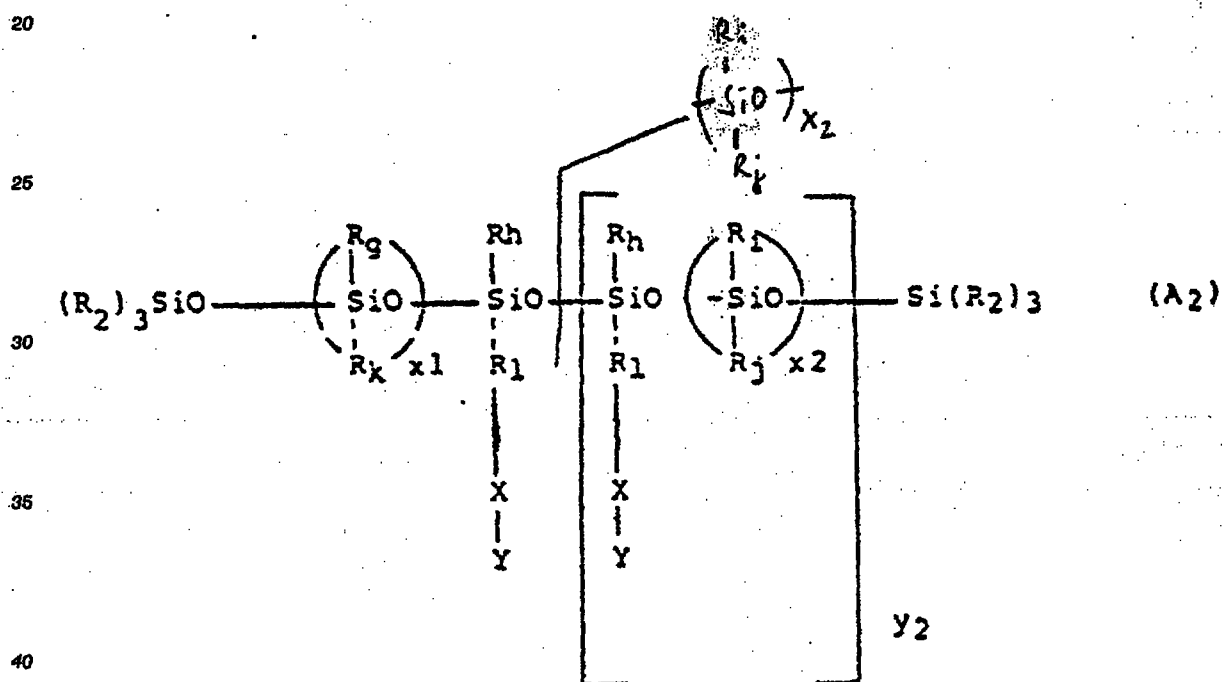
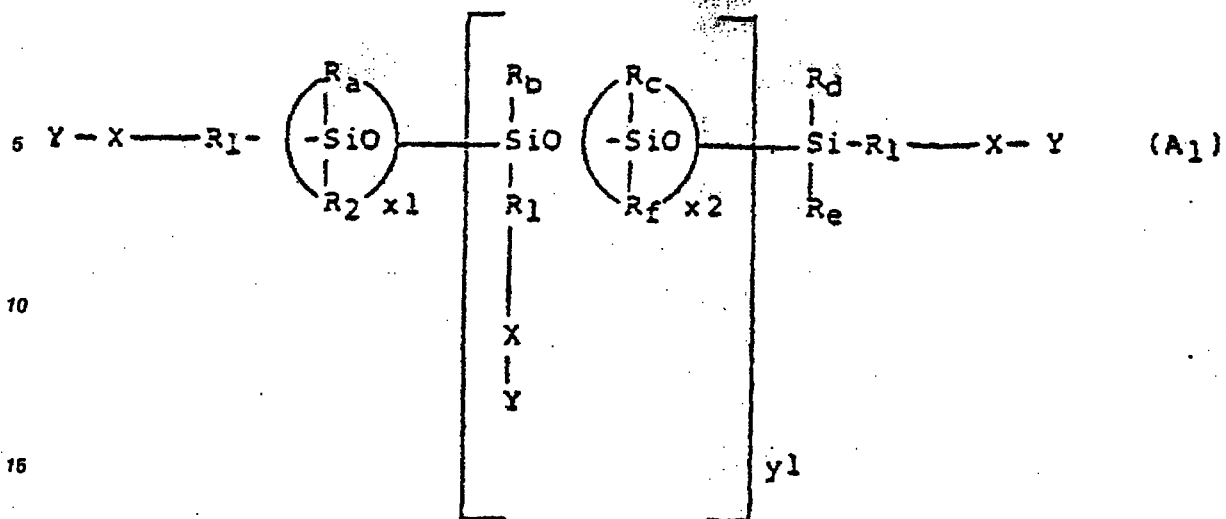
38. Ein Verfahren nach Anspruch 5, umfassend die Reaktion der Komponenten (A) und (B), unter Einwirkung von Wärme oder Strahlung.

Claims

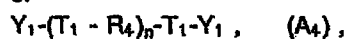
Claims for the following Contracting States: DE, FR, GB, IT, SE

1. A linear or branched polysiloxane macromer having a molecular weight from about 400 to 100 000, as measured by end group analysis or gel permeation chromatography, the macromer comprising at least one terminal or pendant polymerizable olefinic group, and at least one such polymerizable olefinic group per 5000 molecular weight unit of polysiloxane, the said group being attached to the polysiloxane by way of a urethane, thiourethane or urea linkage, and the said macromer having the structure A_1 , A_2 , A_3 or A_4 .



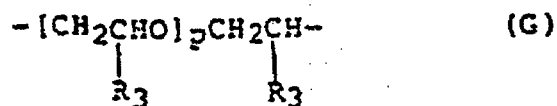


or



wherein:

R_1 is a linear or branched alkylene group having from 2 to 6 carbon atoms or a polyoxyalkylene group of the structure G or G_1



wherein R_3 is hydrogen or methyl and p is an integer from 1-50, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ and R_k are independently methyl or phenyl, x_1, x_2 are integers from 1 to 500 with the proviso that the sum of $x_1 + x_2$ is 7 to 1300, y_1 is 0 to 14 and y_2 is 1 to 13 with the proviso that the ratio of

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

or

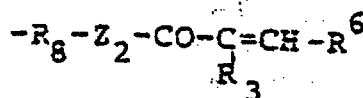
$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

is not greater than 70,

X is $-Z_1-CO-NH-$,

Z_1 is oxygen, sulfur or $-NR_5-$, wherein R_5 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, Z_1 is bonded to R_1 ; with the proviso that Z_1 in a macromer of the structure A_1 is other than oxygen;

Y_1 is



or



wherein:

R_6 is: hydrogen, methyl, $-COOR_5$ or $-COOR_7OH$,

Z_2 = oxygen or $-NR_5-$,

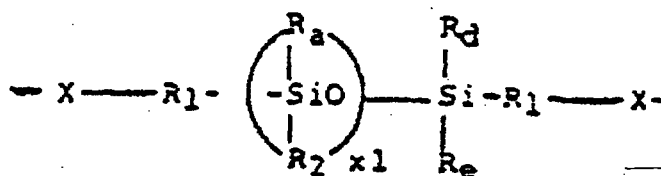
Y is the same as Y_1 , or Y is H, alkyl having from 1 to 8 carbon atoms, cyclohexyl, phenyl, o-tolyl, m-tolyl or p-tolyl, with the proviso that at least one of the radicals Y must have the same meaning as Y_1 ,

R_7 is a linear or branched alkylene having from 2 to 10 carbon atoms, phenylene or phenylalkylene having from 2 to 10 carbon atoms in the alkylene, or polyoxyalkylene of the structure G or G_1 ;

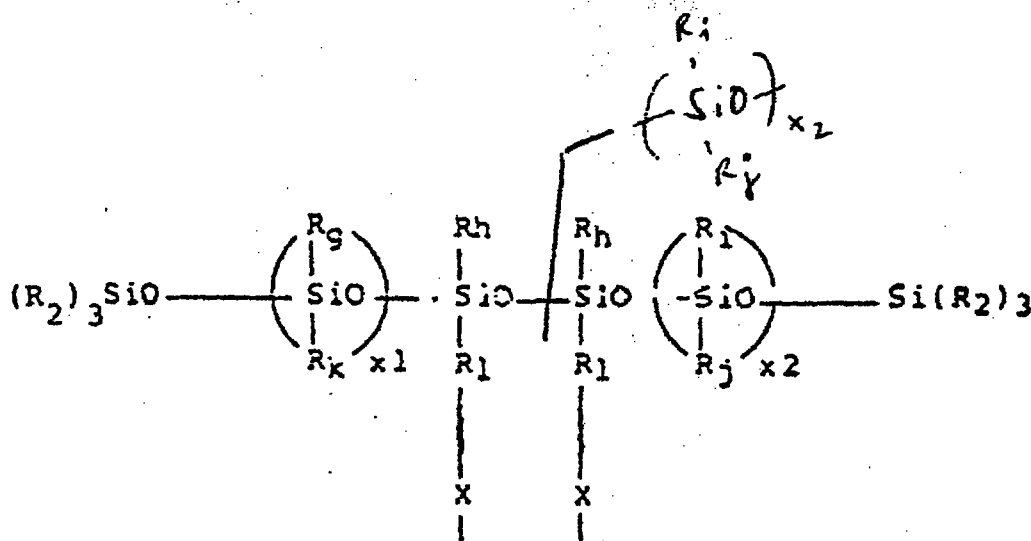
R_8 is an alkylene group having from 2 to 6 carbon atoms,

R_4 is a divalent radical obtained by removing the NCO groups from an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic diisocyanate;

T is the group



T_1 is the group



and

n is 1 to 10.

2. A polysiloxane macromer according to claim 1, wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is a divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₃-.
3. A polysiloxane macromer according to claim 2, wherein the polysiloxane has the structure A₂, Z_1 and Z_2 are each -O-, and y_2 is 1 or 2.
4. A polysiloxane macromer according to claim 1, wherein the polysiloxane has the structure A₃ or A₄ wherein R_4 is the divalent radical derived from isophorone diisocyanate.
5. A polymerizable composition, comprising
 - (A) from 5 to 75 % by weight, based on components (A) and (B), of a polysiloxane macromer according to claim 1, and
 - (B) from 95 to 25 % by weight of one or more mono-, di- or tri-functional vinyl monomer(s) polymerizable by free radical polymerization.
6. A composition according to claim 5, comprising
 - (A) from 15 to 80 % by weight of the linear or branched polysiloxane macromer, and
 - (B) from 85 to 40 % by weight of a mixture of water-soluble and water-insoluble monomers, or of a water-insoluble monomer, the said monomers being monoolefinic, diolefinic or a mixture of monoolefinic and diolefinic monomers, from 0 to 100 % by weight of the total monomer content being water-insoluble (B₁), from 100 to 0 % by weight of the total monomer content being water-soluble (B₂), and from 50 to 0 % by weight of the total monomer content being replaced by a diolefinic monomer (B₃).
7. A composition according to claim 5, wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is the divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₃-.
8. A composition according to claim 7, wherein the polysiloxane has the structure A₂, Z_1 and Z_2 are each



-O-, and Y_2 is 1 or 2.

9. A composition according to claim 5, wherein the polysiloxane has the structure A_3 or A_4 wherein R_4 is the divalent radical derived from isophorone diisocyanate.

10. A composition according to claim 6, wherein monomer B is a water-insoluble monomer B_1 which is an acrylate or methacrylate of formula $CH_2=CR_3COOR_{12}$, an acrylamide or methacrylamide of formula $CH_2=CR_3CONHR_{12}$, a maleate or fumarate of formula $R_{12}OCOCH=CHCOOR_{12}$, an itaconate of formula $R_{12}OCOC(=CH_2)CH_2COOR_{12}$, a vinyl ester of formula $R_{12}COOCH=CH_2$, a vinyl ether of formula $CH_2=CHOR_{12}$, or a mixture of those monomers, wherein R_3 is hydrogen or methyl and R_{12} is a linear or branched aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group having from 1 to 21 carbon atoms and may comprise ether or thioether linkages or a -CO-, -SO- or -SO₂- group; or R_{12} is a heterocyclic group comprising oxygen, sulfur or nitrogen atoms, or a polypropylene oxide or poly-n-butylene oxide group having from 2 to 50 repeating alkoxy units; or is a perfluorinated alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms; or is an alkyl-containing siloxane group having from 1 to 6 silicon atoms.

11. A composition according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B_1 is selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, hexafluoroisopropyl methacrylate and mixtures thereof.

12. A composition according to claim 11, wherein the water-insoluble monomer B_1 is selected from the group consisting of methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof.

13. A composition according to claim 6, wherein component (B) comprises from 1 to 30 %, based on the total weight of monomer, of a diolefinic monomer (B_2).

14. A composition according to claim 6, wherein the diolefinic monomer (B_2) of component B is the acrylate or methacrylate of allyl alcohol, of a straight or branched-chain alkylene glycol having from 2 to 6 carbon atoms, of poly(ethylene oxide)glycols, of poly(propylene oxide)glycols, of poly(n-butylene oxide)glycols, of thiodiethylene glycol, of neopentylene glycol, of trimethylolpropane, or of pentaerythritol; or the reaction product obtained by reacting 1 mol of a di- or tri-isocyanate of the structure $OCN-R_4(NCO)_v$, wherein R_4 is the radical derived from the said isocyanate by removing the NCO group(s) and v is 1 or 2, with 2 or 3 mol of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.

15. A composition according to claim 6, wherein component B is a mixture of methyl methacrylate and 1 to 25 % by weight, based on the total monomer content, of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

16. A composition according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B_1 is a mixture of vinyl acetate and dimethyl maleate in a 2/1 to 5/1 molar ratio plus methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or hexafluoroisopropyl methacrylate or mixtures thereof.

17. A composition according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B_1 is selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-decyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C₆-C₁₀)-substituted alkyl acrylate or methacrylate, and mixtures thereof.

18. A composition according to claim 6, wherein in monomer B the water-soluble monomer B_2 is an acrylate or methacrylate of formula $CH_2=CR_3COOR_{13}$, an acrylamide or methacrylamide of formula $CH_2=CR_3CONHR_{14}$ or $CH_2=CR_3CON(R_5)_2$, a maleate or fumarate of formula $R_{13}OCOCH=CHCOOR_{13}$, a vinyl ether of formula $CH_2=CHOR_{13}$, an N-vinyl lactam, or a mixture of those monomers,

wherein R_3 is hydrogen or methyl, R_5 is hydrogen or C₁-C₄alkyl, R_{13} is a hydrocarbon radical having



from 1 to 10 carbon atoms that is substituted by one or more water-solubilizing groups, such as carboxy, hydroxy or tert-amino, or a polyethylene oxide group having from 2 to 100 repeating units, or a group which comprises sulfate, phosphate, sulfonate or phosphonate groups, and R_{14} has the meaning given for R_{13} or R_5 .

5

19. A composition according to claim 18, wherein the water-soluble monomer B_2 is selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone.

10

20. A composition according to claim 6, wherein component A is a polysiloxane structure wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, Y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is the divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and V is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₂-, and component B comprises from 0 to 30 %, based on the total monomer content, of a diolefinic monomer (B_x), which is the acrylate or methacrylate of allyl alcohol, of a straight or branched-chain alkylene glycol having from 2 to 6 carbon atoms, of poly(ethylene oxide)glycols, of poly(propylene oxide)glycols, of poly(n-butylene oxide)glycols, of thiodiethylene glycol, of neopentylene glycol, of trimethylolpropane, or of pentaerythritol; or the reaction product obtained by reacting 1 mol of a di- or tri-isocyanate of the structure OCN- R_4 -(NCO)_v, wherein R_4 is the radical derived from the said isocyanate by removing the NCO group(s) and v is 1 or 2, with 2 or 3 mol of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.

15

20

21. A composition according to claim 20, wherein B_x is neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

25

22. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and hexafluoroisopropyl methacrylate and mixtures thereof.

30

23. A composition according to claim 22, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof.

35

24. A composition according to claim 21, wherein component B comprises as the water-insoluble monomer B_1 methyl methacrylate, isobornyl methacrylate or a mixture thereof.

40

25. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 which is a mixture of vinyl acetate and dimethyl maleate in a 2/1 to 5/1 molar ratio plus methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or hexafluoroisopropyl methacrylate or a mixture thereof.

45

26. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-decyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C₆-C₁₀)-substituted alkyl acrylate or methacrylate, and mixtures thereof.

50

27. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-soluble monomer B_2 selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone.

55

28. A composition according to claim 20, which comprises

(A) from 15 to 40 % by weight of a polysiloxane of the structure A_2 , wherein Z_1 and Z_2 are each -O- and y_2 is 1 or 2, and

(B) from 85 to 60 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B_1), of a water-soluble monomer (B_2), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,



B₁ is from 80 to 95 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof,

B₂ is from 20 to 0 % of a water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof, and

B_x is from 20 to 5 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

29. A composition according to claim 20, which comprises

(A) from 40 to 60 % by weight of a polysiloxane of the structure A₂, wherein Z₁ and Z₂ are each -O-, and y₂ is 1 or 2, and

(B) from 60 to 40 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B₁), of a water-soluble monomer (B₂), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,

B₁ is from 70 to 100 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of ethyl acrylate or methacrylate, n-butyl acrylate or methacrylate, n-hexyl acrylate or methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate or methacrylate, n-octyl acrylate or methacrylate, n-decyl acrylate or methacrylate and mixtures thereof and with mixtures thereof with methyl or isobornyl methacrylate,

B₂ is from 25 to 0 % of a water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof, and

B_x is from 5 to 0 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

30. A composition according to claim 20, which comprises

(A) from 20 to 60 % by weight of a polysiloxane of the structure A₂ wherein Z₁ and Z₂ are each -O-, and y₂ is 1 or 2, and

(B) from 80 to 40 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B₁), of a water-soluble monomer (B₂), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,

B₁ is from 0 to 80 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, hexafluoroisopropyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C₆-C₁₀) acrylate or methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof,

B₂ is from 100 to 15 % of water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidone acrylamide and mixtures thereof, and

B_x is from 0 to 5 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

31. A hard contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.

32. A hard contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 28.

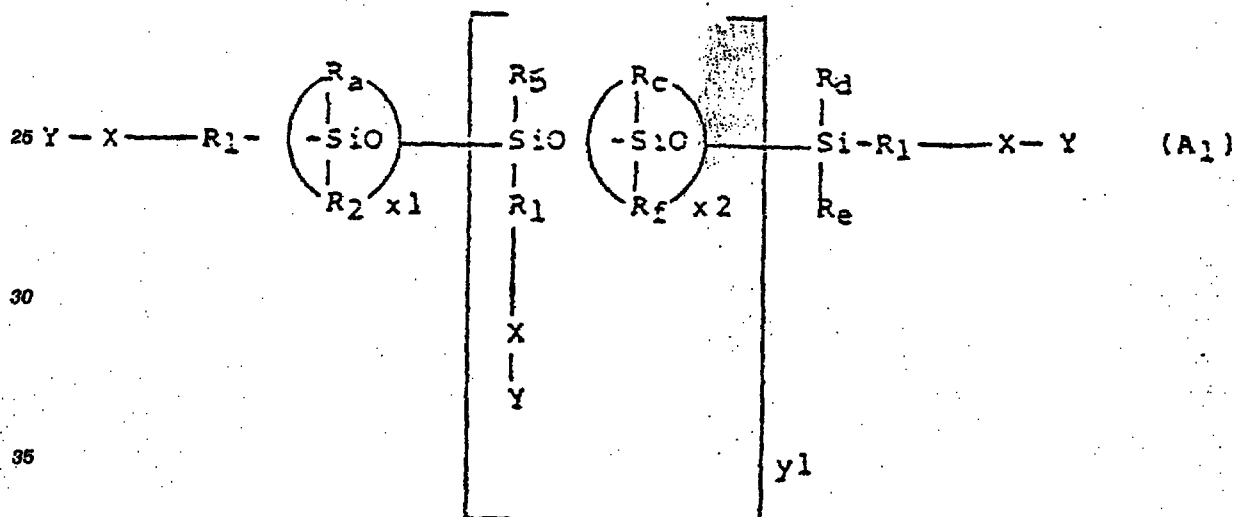
33. A soft contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.

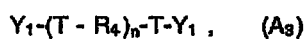
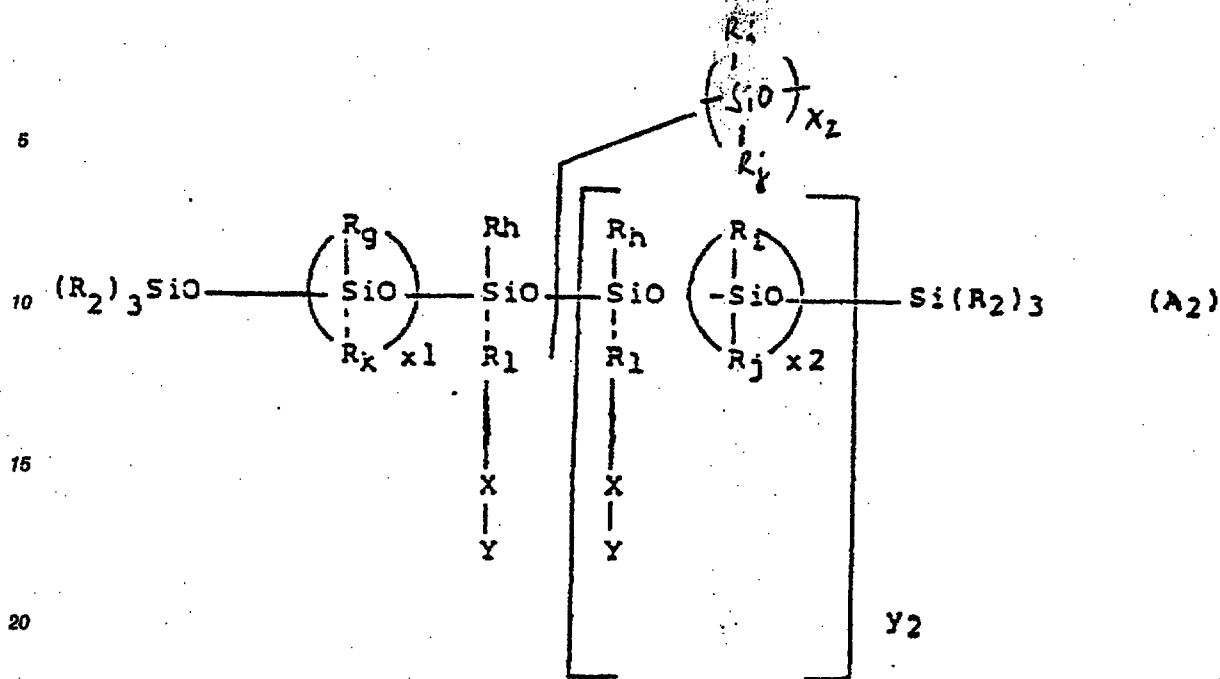


34. A soft contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 29.
35. A soft hydrogel contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.
36. A soft hydrogel contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 30.
37. A polymer comprising the copolymerization product of the composition according to claim 5.
38. A process for the production of a polymer from the composition according to claim 5, comprising the reaction of components (A) and (B) under the action of heat or irradiation.

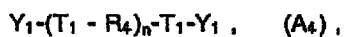
Claims for the following Contracting States: BE, CH, LI, LU, NL

1. A linear or branched polysiloxane macromer having a molecular weight from about 400 to 100 000, as measured by end group analysis or gel permeation chromatography, the macromer comprising at least one terminal or pendant polymerizable olefinic group, and at least one such polymerizable olefinic group per 5000 molecular weight unit of polysiloxane, the said group being attached to the polysiloxane by way of a urethane, thiourethane or urea linkage, and the said macromer having the structure A₁, A₂, A₃ or A₄



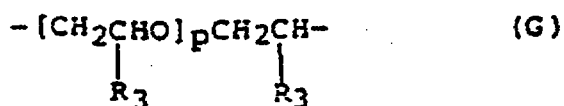


or



wherein:

R₁ is a linear or branched alkylene group having from 2 to 6 carbon atoms or a polyoxyalkylene group of the structure G or G₁



wherein R₃ is hydrogen or methyl and p is an integer from 1-50, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j and R_k are independently methyl or phenyl, x₁, x₂ are integers from 1 to 500 with the proviso that the sum of x₁ + x₂ is 7 to 1300, y₁ is 0 to 14 and y₂ is 1 to 13 with the proviso that the ratio of

45

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

or

50

$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

55

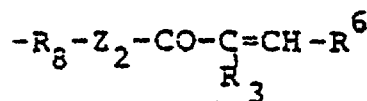
is not greater than 70,



X is -Z₁-CO-NH-,

Z₁ is oxygen, sulfur or -NR₅-, wherein R₅ is hydrogen or C₁-C₄ alkyl, Z₁ is bonded to R₁;

Y₁ is



or



wherein:

R₆ is: hydrogen, methyl, -COOR₅ or -COOR₇OH,

Z₂ = oxygen or -NR₅-;

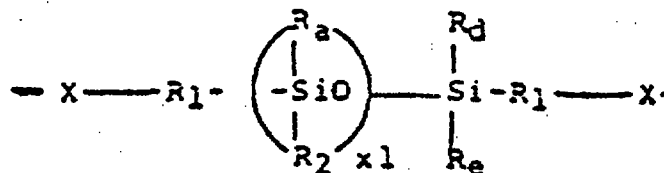
Y is the same as Y₁, or Y is H, alkyl having from 1 to 8 carbon atoms, cyclohexyl, phenyl, o-tolyl, m-tolyl or p-tolyl, with the proviso that at least one of the radicals Y must have the same meaning as Y₁,

R₇ is a linear or branched alkylene having from 2 to 10 carbon atoms, phenylene or phenylalkylene having from 2 to 10 carbon atoms in the alkylene, or polyoxyalkylene of the structure G or G₁;

R₈ is an alkylene group having from 2 to 6 carbon atoms,

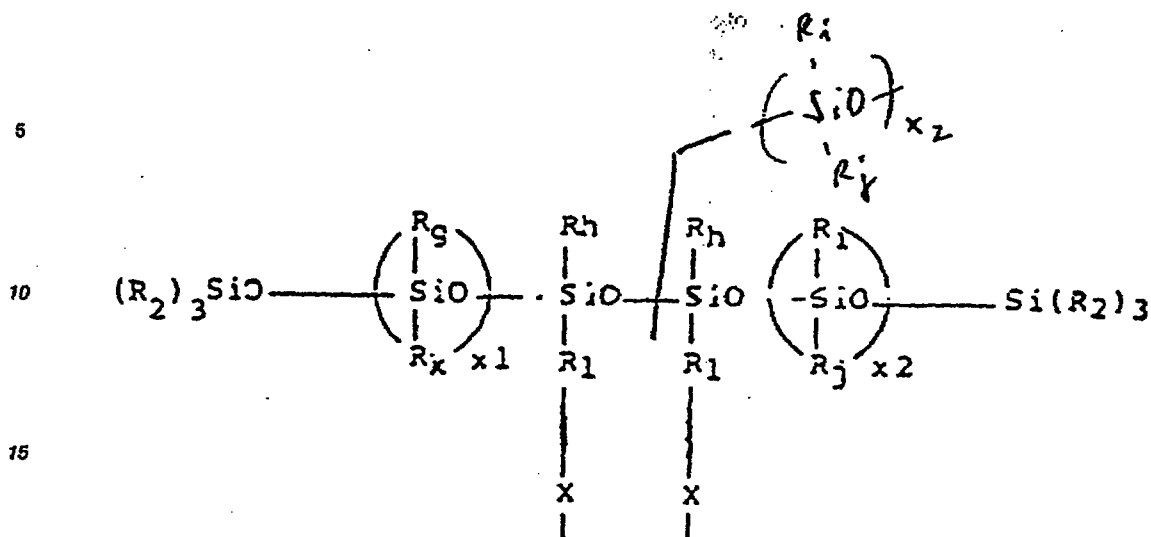
R₄ is a divalent radical obtained by removing the NCO groups from an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic diisocyanate;

T is the group



T₁ is the group





and

n is 1 to 10.

2. A polysiloxane macromer according to claim 1, wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is a divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₃-.
3. A polysiloxane macromer according to claim 2, wherein the polysiloxane has the structure A₂, Z_1 and Z_2 are each -O-, and y_2 is 1 or 2.
4. A polysiloxane macromer according to claim 1, wherein the polysiloxane has the structure A₃ or A₄ wherein R_4 is the divalent radical derived from isophorone diisocyanate.
5. A polymerizable composition, comprising
 - (A) from 5 to 75 % by weight, based on components (A) and (B), of a polysiloxane macromer according to claim 1, and
 - (B) from 95 to 25 % by weight of one or more mono-, di- or tri-functional vinyl monomer(s) polymerizable by free radical polymerization.
6. A composition according to claim 5, comprising
 - (A) from 15 to 60 % by weight of the linear or branched polysiloxane macromer, and
 - (B) from 85 to 40 % by weight of a mixture of water-soluble and water-insoluble monomers, or of a water-insoluble monomer, the said monomers being monoolefinic, diolefinic or a mixture of monoolefinic and diolefinic monomers, from 0 to 100 % by weight of the total monomer content being water-insoluble (B₁), from 100 to 0 % by weight of the total monomer content being water-soluble (B₂), and from 50 to 0 % by weight of the total monomer content being replaced by a diolefinic monomer (B_x).
7. A composition according to claim 5, wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is the divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₃-.
8. A composition according to claim 7, wherein the polysiloxane has the structure A₂, Z_1 and Z_2 are each -O-, and Y_2 is 1 or 2.



9. A composition according to claim 5, wherein the polysiloxane has the structure A₃ or A₄ wherein R₄ is the divalent radical derived from isophorone diisocyanate.
 10. A composition according to claim 6, wherein monomer B is a water-insoluble monomer B₁ which is an acrylate or methacrylate of formula CH₂=CR₃COOR₁₂, an acrylamide or methacrylamide of formula CH₂=CR₃CONHR₁₂, a maleate or fumarate of formula R₁₂OCOCH=CHCOOR₁₂, an itaconate of formula R₁₂OCOC(=CH₂)CH₂COOR₁₂, a vinyl ester of formula R₁₂COOCH=CH₂, a vinyl ether of formula CH₂=CHOR₁₂, or a mixture of those monomers, wherein R₃ is hydrogen or methyl and R₁₂ is a linear or branched aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group having from 1 to 21 carbon atoms and may comprise ether or thioether linkages or a -CO-, -SO- or -SO₂- group; or R₁₂ is a heterocyclic group comprising oxygen, sulfur or nitrogen atoms, or a polypropylene oxide or poly-n-butylene oxide group having from 2 to 50 repeating alkoxy units; or is a perfluorinated alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms; or is an alkyl-containing siloxane group having from 1 to 6 silicon atoms.
 11. A composition according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B₁ is selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, hexafluoroisopropyl methacrylate and mixtures thereof.
 12. A composition according to claim 11, wherein the water-insoluble monomer B₁ is selected from the group consisting of methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof.
 13. A composition according to claim 6, wherein component (B) comprises from 1 to 30 %, based on the total weight of monomer, of a diolefinic monomer (B_x).
 14. A composition according to claim 6, wherein the diolefinic monomer (B_x) of component B is the acrylate or methacrylate of allyl alcohol, of a straight or branched-chain alkylene glycol having from 2 to 6 carbon atoms, of poly(ethylene oxide)glycols, of poly(propylene oxide)glycols, of poly(n-butylene oxide)glycols, of thiodiethylene glycol, of neopentylene glycol, of trimethylolpropane, or of pentaerythritol; or the reaction product obtained by reacting 1 mol of a di- or tri-isocyanate of the structure OCN-R₄(NCO)_v, wherein R₄ is the radical derived from the said isocyanate by removing the NCO group(s) and v is 1 or 2, with 2 or 3 mol of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.
 15. A composition according to claim 6, wherein component B is a mixture of methyl methacrylate and 1 to 25 % by weight, based on the total monomer content, of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.
 16. A composition according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B₁ is a mixture of vinyl acetate and dimethyl maleate in a 2/1 to 5/1 molar ratio plus methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or hexafluoroisopropyl methacrylate or mixtures thereof.
 17. A composition according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B₁ is selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-decyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C₆-C₁₀)-substituted alkyl acrylate or methacrylate, and mixtures thereof.
 18. A composition according to claim 6, wherein in monomer B the water-soluble monomer B₂ is an acrylate or methacrylate of formula CH₂=CR₃COOR₁₃, an acrylamide or methacrylamide of formula CH₂=CR₃CONHR₁₄ or CH₂=CR₃CON(R₅)₂, a maleate or fumarate of formula R₁₃OCOCH=CHCOOR₁₃, a vinyl ether of formula CH₂=CHOR₁₃, an N-vinyl lactam, or a mixture of those monomers,
- wherein R₃ is hydrogen or methyl, R₅ is hydrogen or C₁-C₄alkyl, R₁₃ is a hydrocarbon radical having from 1 to 10 carbon atoms that is substituted by one or more water-solubilizing groups, such as carboxy, hydroxy or tert-amino, or a polyethylene oxide group having from 2 to 100 repeating units, or



a group which comprises sulfate, phosphate, sulfonate or phosphonate groups, and R_{14} has the meaning given for R_{13} or R_5 .

- 5 19. A composition according to claim 18, wherein the water-soluble monomer B_2 is selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone.
- 10 20. A composition according to claim 6, wherein component A is a polysiloxane structure wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, Y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is the divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_5 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₃-, and component B comprises from 0 to 30 %, based on the total monomer content, of a diolefinic monomer (B_x), which is the acrylate or methacrylate of allyl alcohol, of a straight or branched-chain alkylene glycol having from 2 to 6 carbon atoms, of poly(ethylene oxide)glycols, of poly(propylene oxide)glycols, of poly(n-butylene oxide)glycols, of thioldiethylene glycol, of neopentylene glycol, of trimethylolpropane, or of pentaerythritol; or the reaction product obtained by reacting 1 mol of a di- or tri-isocyanate of the structure OCN- R_4 -(NCO)_v, wherein R_4 is the radical derived from the said isocyanate by removing the NCO group(s) and v is 1 or 2, with 2 or 3 mol of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.
- 15 21. A composition according to claim 20, wherein B_x is neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.
- 20 22. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and hexafluoroisopropyl methacrylate and mixtures thereof.
- 25 23. A composition according to claim 22, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof.
- 30 24. A composition according to claim 21, wherein component B comprises as the water-insoluble monomer B_1 methyl methacrylate, isobornyl methacrylate or a mixture thereof.
- 35 25. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 which is a mixture of vinyl acetate and dimethyl maleate in a 2/1 to 5/1 molar ratio plus methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or hexafluoroisopropyl methacrylate or a mixture thereof.
- 40 26. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-decyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C₆-C₁₀)-substituted alkyl acrylate or methacrylate, and mixtures thereof.
- 45 27. A composition according to claim 20, wherein component B comprises a water-soluble monomer B_2 selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone.
- 50 28. A composition according to claim 20, which comprises
 - (A) from 15 to 40 % by weight of a polysiloxane of the structure A_2 , wherein Z_1 and Z_2 are each -C- and y_2 is 1 or 2, and
 - (B) from 85 to 95 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B_1), of a water-soluble monomer (B_2), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,
- 55 B_1 is from 60 to 95 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of methyl



methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof,

5 B_2 is from 20 to 0 % of a water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof, and

10 B_x is from 20 to 5 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

29. A composition according to claim 20, which comprises

(A) from 40 to 60 % by weight of a polysiloxane of the structure A_2 , wherein Z_1 and Z_2 are each -O- and y_2 is 1 or 2, and
15 (B) from 60 to 40 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B_1), of a water-soluble monomer (B_2), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,

20 B_1 is from 70 to 100 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of ethyl acrylate or methacrylate, n-butyl acrylate or methacrylate, n-hexyl acrylate or methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate or methacrylate, n-octyl acrylate or methacrylate, n-decyl acrylate or methacrylate and mixtures thereof and with mixtures thereof with methyl or isobornyl methacrylate,

25 B_2 is from 25 to 0 % of a water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof, and

30 B_x is from 5 to 0 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

30. A composition according to claim 20, which comprises

(A) from 20 to 60 % by weight of a polysiloxane of the structure A_2 wherein Z_1 and Z_2 are each -O-, and y_2 is 1 or 2, and
35 (B) from 80 to 40 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B_1), of a water-soluble monomer (B_2), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,

40 B_1 is from 0 to 80 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, hexafluoroisopropyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C_6 - C_{10}) acrylate or methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof,

45 B_2 is from 100 to 15 % of water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidone acrylamide and mixtures thereof, and

50 B_x is from 0 to 5 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

31. A hard contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.

32. A hard contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 28.

55 33. A soft contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.

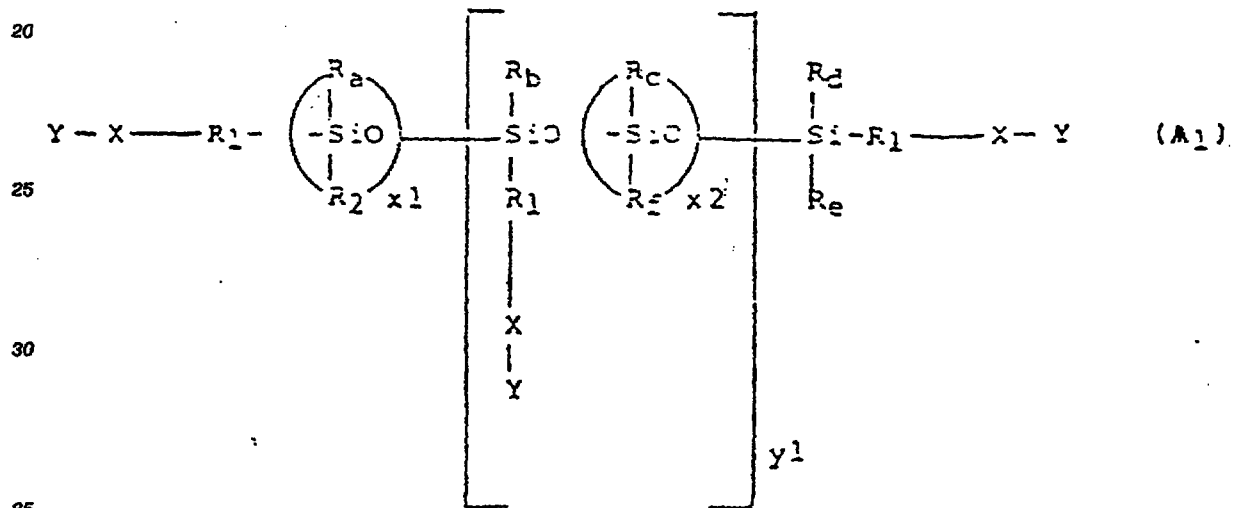
34. A soft contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 29.

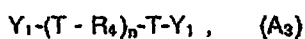
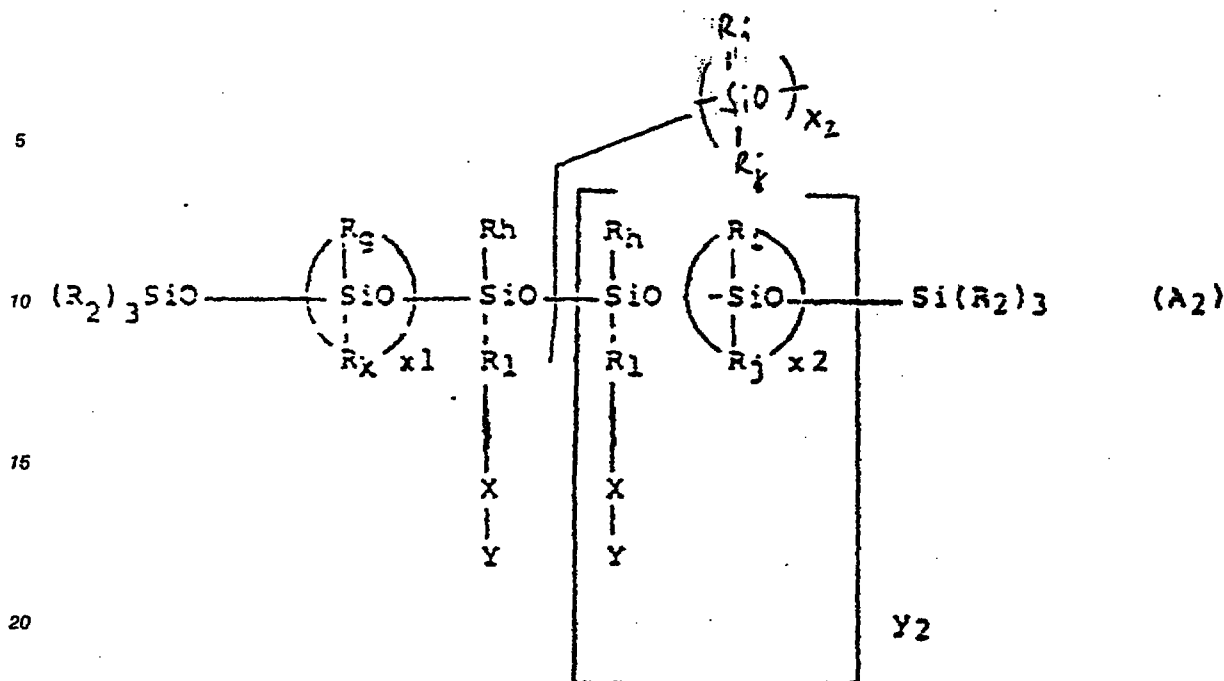


35. A soft hydrogel contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.
36. A soft hydrogel contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 30.
37. A polymer comprising the copolymerization product of the composition according to claim 5.
38. A process for the production of a polymer from the composition according to claim 5, comprising the reaction of components (A) and (B) under the action of heat or irradiation.

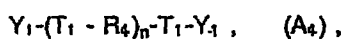
10 **Claims for the following Contracting State: AT**

1. A process for the preparation of a linear or branched polysiloxane macromer having a molecular weight from about 400 to 100 000, as measured by end group analysis or gel permeation chromatography, the macromer comprising at least one terminal or pendant polymerizable olefinic group, and at least one such polymerizable olefinic group per 5000 molecular weight unit of polysiloxane, the said group being attached to the polysiloxane by way of a urethane, thiourethane or urea linkage, and the said macromer having the structure A₁, A₂, A₃ or A₄



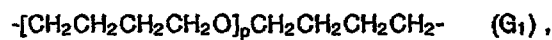
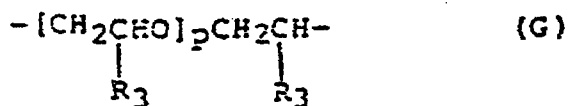


or



wherein:

R_1 is a linear or branched alkylene group having from 2 to 6 carbon atoms or a polyoxyalkylene group of the structure G or G_1



wherein R_3 is hydrogen or methyl and p is an integer from 1-50, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ and R_k are independently methyl or phenyl, x_1, x_2 are integers from 1 to 500 with the proviso that the sum of $x_1 + x_2$ is 7 to 1300, y_1 is 0 to 14 and y_2 is 1 to 13 with the proviso that the ratio of

45

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

or

50

$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

55

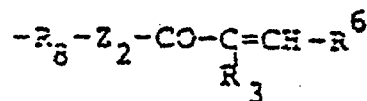


is not greater than 70,

X is -Z₁-CO-NH-,

Z₁ is oxygen, sulfur or -NR₅-, wherein R₅ is hydrogen or C₁-C₄ alkyl, Z₁ is bonded to R₁;

Y₁ is



or



wherein:

R₆ is: hydrogen, methyl, -COOR₅ or -COOR₇OH,

Z₂ = oxygen or -NR₅-,

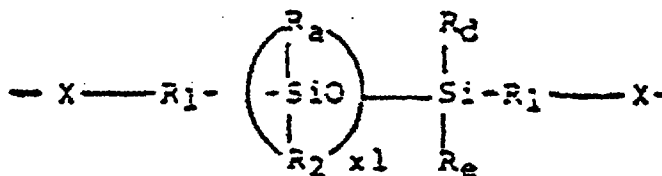
Y is the same as Y₁, or Y is H, alkyl having from 1 to 8 carbon atoms, cyclohexyl, phenyl, o-tolyl, m-tolyl or p-tolyl, with the proviso that at least one of the radicals Y must have the same meaning as Y₁.

R₇ is a linear or branched alkylene having from 2 to 10 carbon atoms, phenylene or phenylalkylene having from 2 to 10 carbon atoms in the alkylene, or polyoxyalkylene of the structure G or G₁;

R₈ is an alkylene group having from 2 to 6 carbon atoms,

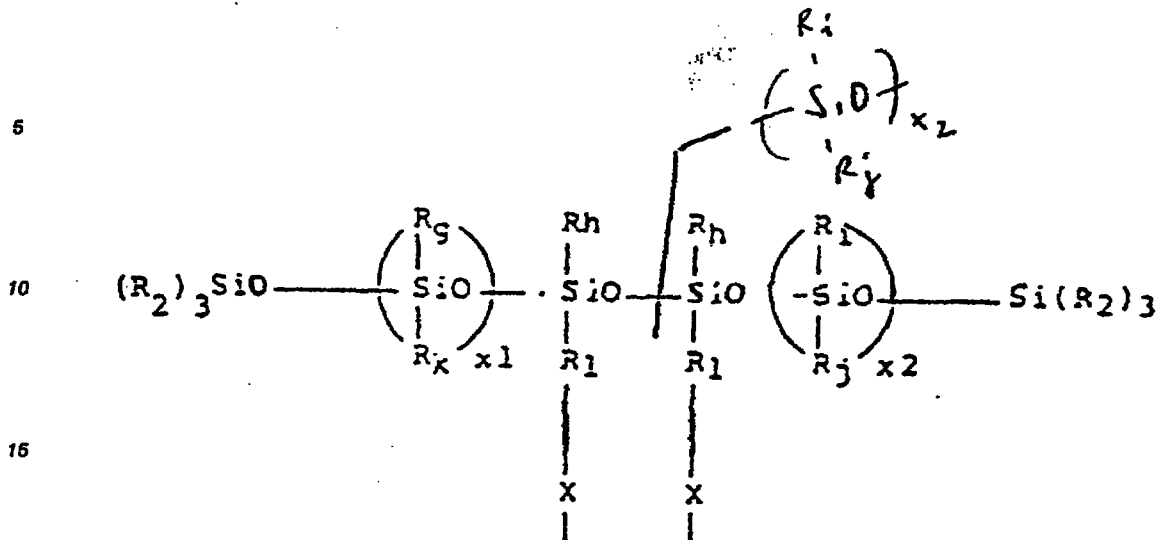
R₄ is a divalent radical obtained by removing the NCO groups from an aliphatic, cycloaliphatic, araliphatic or aromatic diisocyanate;

T is the group



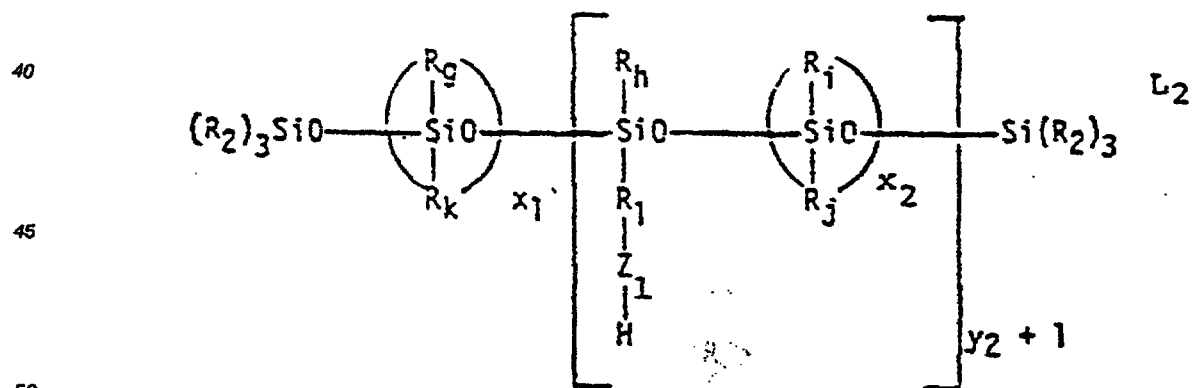
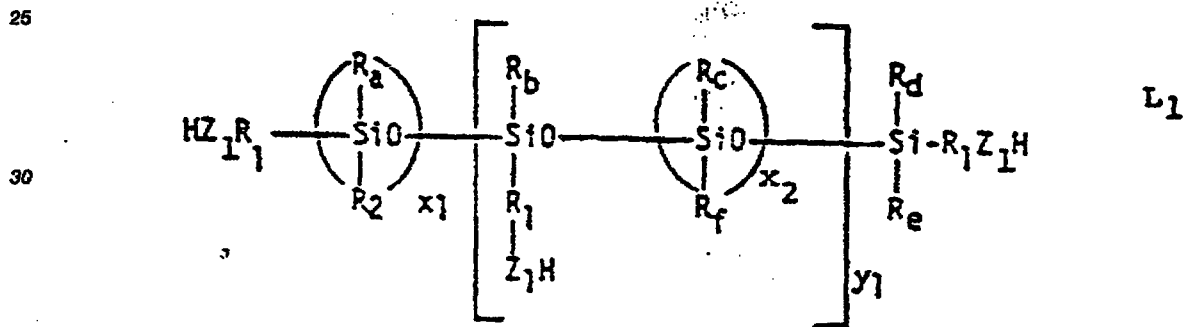
T₁ is the group





20 and
n is 1 to 10,

which comprises reacting polyfunctional polysiloxanes of the structure L₁ or L₂



wherein all variables are defined as described hereinbefore, with an isocyanato-substituted vinyl compound.

- 55 2. A process according to claim 1, wherein R₁ is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j and R_k are each methyl, x₁ + x₂ is 10 to 100, y₁ is 0 to 2, y₂ is 1 to 3, Z₁ is -O- or -NH- and R₄ is a divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y₁, R₆ is hydrogen, R₈ is ethylene, and Z₂ is -O- or -NC(CH₃)₃-.



3. A process according to claim 2, wherein the polysiloxane has the structure A_2 , Z_1 and Z_2 are each -O-, and y_2 is 1 or 2.
4. A process according to claim 1, wherein the polysiloxane has the structure A_3 or A_4 wherein R_4 is the divalent radical derived from isophorone diisocyanate.
5. A process for the preparation of a polymerizable composition comprising
 - (A) from 5 to 75 % by weight, based on components (A) and (B), of a polysiloxane macromer according to claim 1,
 - and
 - (B) from 95 to 25 % by weight of one or more mono-, di- or tri-functional vinyl monomer(s) polymerizable by free radical polymerization,
 which comprises mixing conventionally components (A) and (B) of the composition.
6. A process according to claim 5 for the preparation of a composition comprising
 - (A) from 15 to 60 % by weight of the linear or branched polysiloxane macromer, and
 - (B) from 85 to 40 % by weight of a mixture of water-soluble and water-insoluble monomers, or of a water-insoluble monomer, the said monomers being monoolefinic, diolefinic or a mixture of monoolefinic and diolefinic monomers, from 0 to 100 % by weight of the total monomer content being water-insoluble (B_1), from 100 to 0 % by weight of the total monomer content being water-soluble (B_2), and from 50 to 0 % by weight of the total monomer content being replaced by a diolefinic monomer (B_x).
7. A process according to claim 5, wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is the divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or -NC(CH₃)₂-.
8. A process according to claim 7, wherein the polysiloxane has the structure A_2 , Z_1 and Z_2 are each -O-, and Y_2 is 1 or 2.
9. A process according to claim 5, wherein the polysiloxane has the structure A_3 or A_4 wherein R_4 is the divalent radical derived from isophorone diisocyanate.
10. A process according to claim 6, wherein monomer B is a water-insoluble monomer B_1 which is an acrylate or methacrylate of formula $CH_2=CR_3COOR_{12}$, an acrylamide or methacrylamide of formula $CH_2=CR_3CONHR_{12}$, a maleate or fumarate of formula $R_{12}OCOCH=CHCOOR_{12}$, an itaconate of formula $R_{12}OCOC(=CH_2)CH_2COOR_{12}$, a vinyl ester of formula $R_{12}COOCH=CH_2$, a vinyl ether of formula $CH_2=CHOR_{12}$, or a mixture of those monomers, wherein R_3 is hydrogen or methyl and R_{12} is a linear or branched aliphatic, cycloaliphatic or aromatic group having from 1 to 21 carbon atoms and may comprise ether or thioether linkages or a -CO-, -SO- or -SO₂- group; or R_{12} is a heterocyclic group comprising oxygen, sulfur or nitrogen atoms, or a polypropylene oxide or poly-n-butylene oxide group having from 2 to 50 repeating alkoxy units; or is a perfluorinated alkyl group having from 1 to 12 carbon atoms; or is an alkyl-containing siloxane group having from 1 to 6 silicon atoms.
11. A process according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B_1 is selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, hexafluoroisopropyl methacrylate and mixtures thereof.
12. A process according to claim 11, wherein the water-insoluble monomer B_1 is selected from the group consisting of methyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof.
13. A process according to claim 6, wherein component (B) comprises from 1 to 30 %, based on the total weight of monomer, of a diolefinic monomer (B_x).
14. A process according to claim 6, wherein the diolefinic monomer (B_x) of component B is the acrylate or



- methacrylate of allyl alcohol, of a straight or branched-chain alkylene glycol having from 2 to 6 carbon atoms, of poly(ethylene oxide)glycols, of poly(propylene oxide)glycols, of poly(n-butylene oxide)glycols, of thiodiethylene glycol, of neopentylene glycol, of trimethylolpropane, or of pentaerythritol; or the reaction product obtained by reacting 1 mol of a di- or tri-isocyanate of the structure $\text{OCN-R}_4(\text{NCO})_v$, wherein R_4 is the radical derived from the said isocyanate by removing the NCO group(s) and v is 1 or 2, with 2 or 3 mol of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.
15. A process according to claim 6, wherein component B is a mixture of methyl methacrylate and 1 to 25 % by weight, based on the total monomer content, of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.
16. A process according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B_1 is a mixture of vinyl acetate and dimethyl maleate in a 2/1 to 5/1 molar ratio plus methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or hexafluoroisopropyl methacrylate or mixtures thereof.
17. A process according to claim 10, wherein the water-insoluble monomer B_1 is selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, 2-ethylhexyl methacrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-decyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C_6 - C_{10})-substituted alkyl acrylate or methacrylate, and mixtures thereof.
18. A process according to claim 6, wherein in monomer B the water-soluble monomer B_2 is an acrylate or methacrylate of formula $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{COOR}_{13}$, an acrylamide or methacrylamide of formula $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{CONHR}_{14}$ or $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{CON}(\text{R}_5)_2$, a maleate or fumarate of formula $\text{R}_{13}\text{OCOCH}=\text{CHCOOR}_{13}$, a vinyl ether of formula $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{13}$, an N-vinyl lactam, or a mixture of those monomers,
- wherein R_3 is hydrogen or methyl, R_5 is hydrogen or C_1 - C_4 alkyl, R_{13} is a hydrocarbon radical having from 1 to 10 carbon atoms that is substituted by one or more water-solubilizing groups, such as carboxy, hydroxy or tert-amino, or a polyethylene oxide group having from 2 to 100 repeating units, or a group which comprises sulfate, phosphate, sulfonate or phosphonate groups, and R_{14} has the meaning given for R_{13} or R_5 .
19. A process according to claim 18, wherein the water-soluble monomer B_2 is selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone.
20. A process according to claim 6, wherein component A is a polysiloxane structure wherein R_1 is alkylene having 3 or 4 carbon atoms, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j and R_k are each methyl, $x_1 + x_2$ is 10 to 100, y_1 is 0 to 2, Y_2 is 1 to 3, Z_1 is -O- or -NH- and R_4 is the divalent radical of an aliphatic or cycloaliphatic diisocyanate having from 6 to 10 carbon atoms, and Y is the same as Y_1 , R_6 is hydrogen, R_8 is ethylene, and Z_2 is -O- or $-\text{NC}(\text{CH}_3)_3-$, and component B comprises from 0 to 30 %, based on the total monomer content, of a diolefinic monomer (B_x), which is the acrylate or methacrylate of allyl alcohol, of a straight or branched-chain alkylene glycol having from 2 to 6 carbon atoms, of poly(ethylene oxide)glycols, of poly(propylene oxide)glycols, of poly(n-butylene oxide)glycols, of thiodiethylene glycol, of neopentylene glycol, of trimethylolpropane, or of pentaerythritol; or the reaction product obtained by reacting 1 mol of a di- or tri-isocyanate of the structure $\text{OCN-R}_4(\text{NCO})_v$, wherein R_4 is the radical derived from the said isocyanate by removing the NCO group(s) and v is 1 or 2, with 2 or 3 mol of a hydroxyalkyl acrylate or methacrylate.
21. A process according to claim 20, wherein B_x is neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate or the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.
22. A process according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B_1 selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, isobornyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate and hex-



fluoroisopropyl methacrylate and mixtures thereof.

23. A process according to claim 22, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B₁ selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof.
24. A process according to claim 21, wherein component B comprises as the water-insoluble monomer B₁ methyl methacrylate, isobornyl methacrylate or a mixture thereof.
25. A process according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B₁ which is a mixture of vinyl acetate and dimethyl maleate in a 2/1 to 5/1 molar ratio plus methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate or hexafluoroisopropyl methacrylate or a mixture thereof.
26. A process according to claim 20, wherein component B comprises a water-insoluble monomer B₁ selected from the group consisting of 2-ethylhexyl acrylate, n-butyl acrylate, n-butyl methacrylate, n-octyl acrylate, n-octyl methacrylate, n-decyl acrylate, n-decyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C₆-C₁₀)-substituted alkyl acrylate or methacrylate, and mixtures thereof.
27. A process according to claim 20, wherein component B comprises a water-soluble monomer B₂ selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid and N-vinyl-2-pyrrolidone.
28. A process according to claim 20 for the preparation of a composition which comprises
 (A) from 15 to 40 % by weight of a polysiloxane of the structure A₂, wherein Z₁ and Z₂ are each -O- and y₂ is 1 or 2, and
 (B) from 85 to 60 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B₁), of a water-soluble monomer (B₂), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,
 B₁ is from 60 to 95 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of methyl methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof,
 B₂ is from 20 to 0 % of a water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof, and
 B_x is from 20 to 5 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.
29. A process according to claim 20 for the preparation of a composition which comprises
 (A) from 40 to 60 % by weight of a polysiloxane of the structure A₂, wherein Z₁ and Z₂ are each -O- and y₂ is 1 or 2, and
 (B) from 60 to 40 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B₁), of a water-soluble monomer (B₂), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the total weight of monomers,
 B₁ is from 70 to 100 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of ethyl acrylate or methacrylate, n-butyl acrylate or methacrylate, n-hexyl acrylate or methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate or methacrylate, n-octyl acrylate or methacrylate, n-decyl acrylate or methacrylate and mixtures thereof and with mixtures thereof with methyl or isobornyl methacrylate,
 B₂ is from 25 to 0 % of a water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, acrylic acid, methacrylic acid, N-vinyl-2-pyrrolidone and mixtures thereof, and



B_x is from 5 to 0 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

- 5 30. A process according to claim 20 for the preparation of a composition which comprises
 (A) from 20 to 60 % by weight of a polysiloxane of the structure A_2 wherein Z_1 and Z_2 are each -O-,
 and y_2 is 1 or 2, and
 (B) from 80 to 40 % by weight of a mixture of a water-insoluble monomer (B_1), of a water-soluble
 monomer (B_2), and of a diolefinic monomer (B_x), wherein, based on the percentage by weight of the
 10 total weight of monomers,

B_1 is from 0 to 80 % of a water-insoluble monomer selected from the group consisting of methyl
 methacrylate, 2-ethylhexyl acrylate, hexafluoroisopropyl methacrylate, perfluoroalkyl-(C_6 - C_{10}) acrylate
 or methacrylate, isopropyl methacrylate, isobutyl methacrylate, tert-butyl methacrylate, cyclohexyl
 15 methacrylate, isobornyl methacrylate and mixtures thereof,

B_2 is from 100 to 15 % of water-soluble monomer selected from the group consisting of 2-hydroxyethyl
 methacrylate, N,N-dimethylacrylamide, N-vinyl-2-pyrrolidone acrylamide and mixtures thereof, and

- 20 B_x is from 0 to 5 % of a diolefinic monomer selected from the group consisting of neopentylene glycol
 diacrylate, ethylene glycol dimethacrylate and the reaction product of 1 mol of isophorone diisocyanate
 and 2 mol of 2-hydroxyethyl methacrylate.

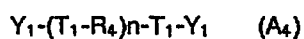
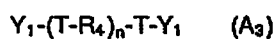
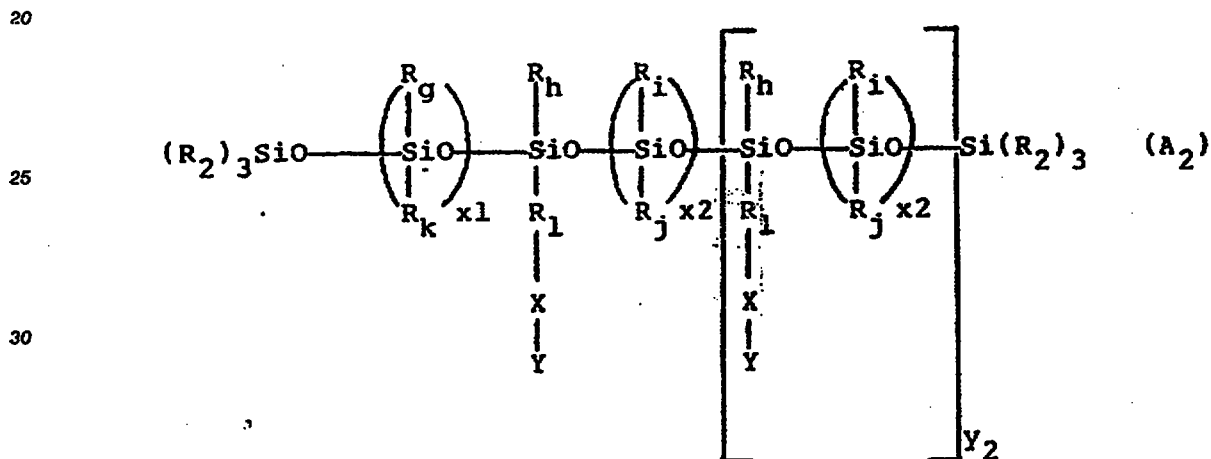
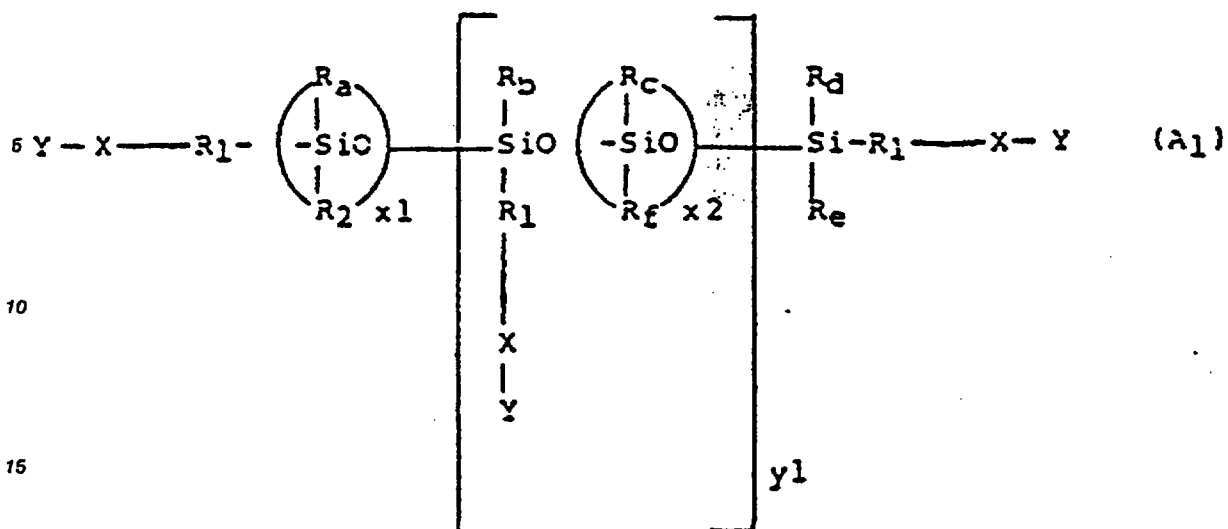
- 25 31. A hard contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.
 32. A hard contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 28.
 33. A soft contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.
 30 34. A soft contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 29.
 35. A soft hydrogel contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 5.
 36. A soft hydrogel contact lens prepared from the polymer of the composition according to claim 30.
 35 37. A process for the preparation of a polymer comprising the copolymerization product of the composition
 according to claim 5, which comprises the conventional copolymerization of the composition according
 to claim 5.
 40 38. A process according to claim 5, comprising the reaction of components (A) and (B) under the action of
 heat or irradiation.

Revendications

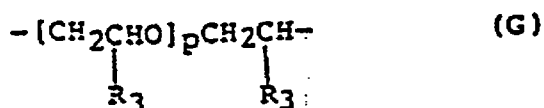
Revendications pour les Etats contractants suivants: DE, FR, GB, IT, SE

- 45 1. Macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié ayant une masse moléculaire d'environ 400 à 100000,
 mesurée par analyse de groupe terminal ou chromatographie par perméation de gel, tandis que le
 macromère contient au moins un groupe oléfinique polymérisable terminal ou latéral et au moins un
 groupe oléfinique polymérisable de ce type par unité de masse moléculaire du polysiloxane de 5000, le
 50 groupe étant lié au polysiloxane par une liaison uréthane, thiouréthane ou urée, et le macromère ayant
 la structure A_1 , A_2 , A_3 ou A_4





R_1 est un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant 2-6 atomes de carbone ou un groupe polyoxyalkylène de structure G ou G_1



où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et p est un entier de 1-50, R_2 , R_a , R_b , R_c , R_d , R_e , R_f , R_g , R_h , R_i , R_j et R_k sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou phényle, x_1 , x_2 sont des entiers de 1 à 500, à la condition que la somme $x_1 + x_2$ soit de 7 à 1300, y_1 est 0 à 14 et y_2 est 1 à 13, à la condition que le rapport



$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

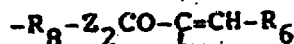
ou

$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

ne dépasse pas 70,

X est $-Z_1-CO-NH-$

Z_1 est l'oxygène, le soufre ou NR_5 , où R_5 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , Z_1 étant lié à R_1 ; à la condition que Z_1 dans les macromères de structure A_1 ne soit pas l'oxygène;

 Y_1 est

ou



ou:

 R_6 est: l'hydrogène, ou un groupe méthyle, $-COOR_5$ ou $-COOR_7OH$, Z_2 est l'oxygène ou $-NR_5-$,

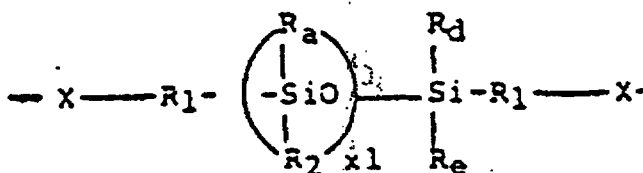
Y est identique à Y_1 , ou Y est H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, cyclohexyle, phényle, o-tolyle, m-tolyle ou p-tolyle, à la condition qu'au moins un des Y ait la même signification que Y_1 ,

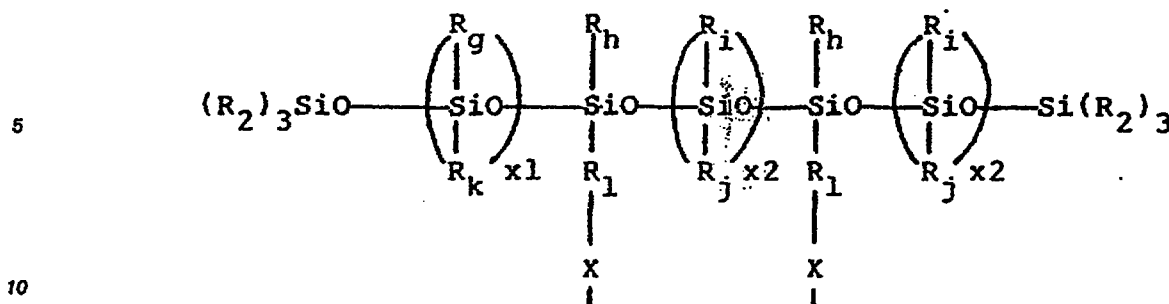
R_7 est un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant 2 à 10 atomes de carbone, phénylène ou phénylalkylène ayant 2 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkylène, ou polyoxyalkylène de structure G ou G_1 ;

 R_8 est un groupe alkylène ayant 2 à 6 atomes de carbone,

R_4 est un reste bivalent, qui est obtenu par élimination des groupes NCO d'un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique;

T est le groupe

 T_1 est le groupe



et n vaut de 1 à 10.

- 15 2. Macromère de polysiloxane selon la revendication 1, dans lequel R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est un reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₃-.
- 20 3. Macromère de polysiloxane selon la revendication 2, dans lequel le polysiloxane a la structure A₂, Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2.
- 25 4. Macromère de polysiloxane selon la revendication 1, dans lequel le polysiloxane a la structure A₃ ou A₄, dans laquelle R_4 est le reste bivalent provenant du diisocyanate d'isophorone.
- 30 5. Composition polymérisable, comprenant
(A) 5 à 75% en poids, par rapport aux composants (A) et (B), d'un macromère de polysiloxane selon la revendication 1, et
(B) 95 à 25% en poids d'un ou plusieurs monomères vinyliques mono-, di- ou trifonctionnels, polymérisables par polymérisation avec des radicaux libres.
- 35 6. Composition selon la revendication 5, comprenant
(A) 15 à 60% en poids du macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié et
(B) 85 à 40% en poids d'un mélange de monomères hydrosolubles et non hydrosolubles ou d'un monomère non hydrosoluble, les monomères étant monooléfiniques, dioléfiniques ou un mélange de monomères monooléfiniques et dioléfiniques, 0 à 100% en poids de l'ensemble des monomères étant non hydrosolubles, 100 à 0% en poids de l'ensemble des monomères étant hydrosolubles et 50 à 0% en poids de l'ensemble des monomères étant remplacés par un monomère dioléfinique (B_x).
- 40 7. Composition selon la revendication 5, dans laquelle R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est un reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₃-.
- 45 8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le polysiloxane a la structure A₂, Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2.
- 50 9. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le polysiloxane a la structure A₃ ou A₄, dans laquelle R_4 est le reste bivalent provenant du diisocyanate d'isophorone.
- 55 10. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le monomère B est un monomère non hydrosoluble B₁, qui est un acrylate ou méthacrylate de formule CH₂=CR₃COOR₁₂, un acrylamide ou méthacrylamide de formule CH₂=CR₃CONHR₁₂, un maléate ou un fumarate de formule R₁₂OCOCH=CHCOOR₁₂, un itaconate de formule R₁₂OCOC(=CH₂)CH₂COOR₁₂, un ester vinylique de formule R₁₂COOCH=CH₂, un éther vinylique de formule CH₂=CHOR₁₂ ou un mélange de ces



- monomères, où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et R_{12} est un groupe linéaire ou ramifié aliphatique, un groupe cycloaliphatique ou un groupe aromatique, ayant de 1 à 21 atomes de carbone, et peut comporter des liaisons éther ou thioéther ou un groupe $-CO-$, $-SO-$ ou $-SO_2-$, ou dans lesquelles R_{12} est un groupe hétérocyclique contenant des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, un groupe poly(oxypropylène) ou poly(n-oxybutylène) ayant 2 à 50 motifs alcoxy récurrents, un groupe alkyle perfluoré ayant 1-12 atomes de carbone ou un groupe siloxane contenant de l'alkyle et ayant 1 à 6 atomes de Si.
11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
 12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
 13. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le composant (B) contient 1 à 30%, sur la base du poids d'ensemble des monomères, d'un monomère dioléfinique (B_x).
 14. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le monomère dioléfinique (B_x) du composant B est l'acrylate ou méthacrylate d'alcool allylique, d'un alkylèneglycol linéaire ou ramifié ayant 2 à 6 atomes de carbone, de poly-(oxyéthylène)-glycols, de poly-(oxypropylène)-glycols, de poly-(n-oxybutylène)-glycols, de thiodiéthylèneglycol, de néopentylèneglycol, de triméthylolpropane ou de pentaérythrite; ou est le produit de réaction, obtenu par réaction de 1 mol d'un di- ou trisocyanate de structure $OCN-R_4-(NCO)_v$ avec 2 ou 3 mol d'un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, tandis que R_4 est le reste provenant de cet isocyanate après élimination du(des) groupe(s) NCO et v est 1 ou 2.
 15. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le composant B est un mélange de méthacrylate de méthyle et 1 à 25% en poids, par rapport à l'ensemble des monomères, de diacrylate de néopentylèneglycol, de diméthacrylate d'éthylèneglycol ou du produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
 16. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est un mélange d'acétate de vinyle et de maléate de diméthyle dans un rapport molaire de 2/1 à 5/1 plus du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'isopropyle, du méthacrylate d'isobutyle, du méthacrylate de tert-butyle, du méthacrylate de cyclohexyle ou du méthacrylate d'hexafluoroisopropyle ou leurs mélanges.
 17. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkylalkyle en C_6-C_{10} substitué et leurs mélanges.
 18. Composition selon la revendication 6, dans laquelle dans le monomère B le monomère hydrosoluble B_2 est un acrylate ou méthacrylate de formule $CH_2=CR_3COOR_{13}$, un acrylamide ou méthacrylamide de formule $CH_2=CR_3CONHR_{14}$ ou $CH_2=CR_3CON(R_5)_2$, un maléate ou fumarate de formule $R_{13}OCOCH=CHCOOR_{13}$, un éther vinylique de formule $CH_2=CHOR_{13}$, un lactame N-vinylique ou un mélange de ces monomères, où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle, R_5 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , R_{13} est un reste hydrocarboné ayant 1 à 10 atomes de carbone, substitué par un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants, tels que carboxy, hydroxy ou tert-amino, ou un groupe poly(oxyéthylène) avec 2-100 unités récurrentes ou un groupe contenant des groupements sulfate, phosphate, sulfonate ou phosphonate, et R_{14} a la signification indiquée pour R_{13} ou R_5 .
 19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle le monomère hydrosoluble B_2 est choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinyl-2-pyrrolidone.



20. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le composant A est une structure polysiloxanique dans laquelle R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, $R_2, R_3, R_4, R_5, R_6, R_7, R_8, R_9, R_{10}, R_{11}, R_{12}$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est le reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₂- et le composant B contient 0 à 30%, sur la base de l'ensemble des monomères, d'un monomère dioléfinique (B_x), qui est l'acrylate ou méthacrylate d'alcool allylique, d'un alkylène glycol linéaire ou ramifié ayant 2 à 6 atomes de carbone, de poly-(oxyéthylène)-glycols, de poly-(oxypropylène)-glycols, de poly-(n-oxybutylène)-glycols, de thiodiéthylène glycol, de néopentylène glycol, de triméthylolpropane ou de pentaérythrite; ou est le produit de réaction, obtenu par réaction de 1 mol d'un di- ou trisocyanate de structure OCN- R_4 -(NCO)_v avec 2 ou 3 mol d'un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, tandis que R_4 est le reste provenant de cet isocyanate après élimination du(des) groupe(s) NCO et v est 1 ou 2.
21. Composition selon la revendication 20, dans laquelle B_x est le diacrylate de néopentylène glycol, le diméthacrylate d'éthylène glycol ou le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
22. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
23. Composition selon la revendication 22, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
24. Composition selon la revendication 21, dans laquelle le composant B contient en tant que monomère non hydrosoluble B_1 le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobornyle ou leurs mélanges.
25. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , qui est un mélange d'acétate de vinyle et de maléate de diméthyle dans un rapport molaire de 2/1 à 5/1 plus du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'isopropyle, du méthacrylate d'isobutyle, du méthacrylate de tert-butyle, du méthacrylate de cyclohexyle ou du méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
26. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyl-alkyle en C₆-C₁₀ substitué et leurs mélanges.
27. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère hydrosoluble B_2 , choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinyl-2-pyrrolidone.
28. Composition selon la revendication 20, comprenant
 (A) 15 à 40% en poids d'un polysiloxane de structure A_2 , où Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2, et
 (B) 85 à 60% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B_1), d'un monomère hydrosoluble (B_2) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
 B_1 est 60 à 95% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges,
 B_2 est 20 à 0% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
 B_x est 20 à 5% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylène glycol, le



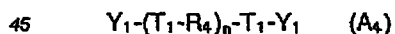
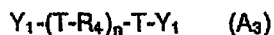
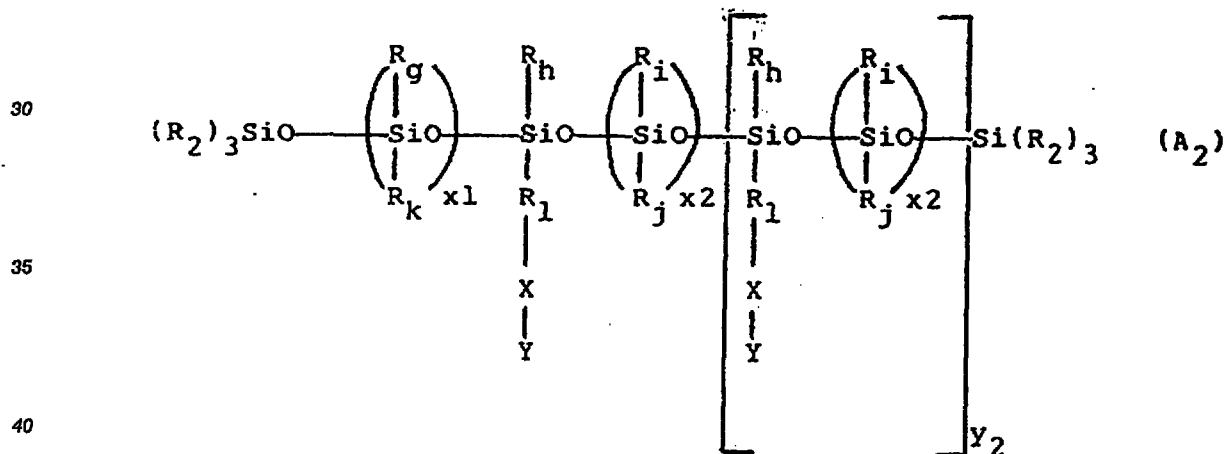
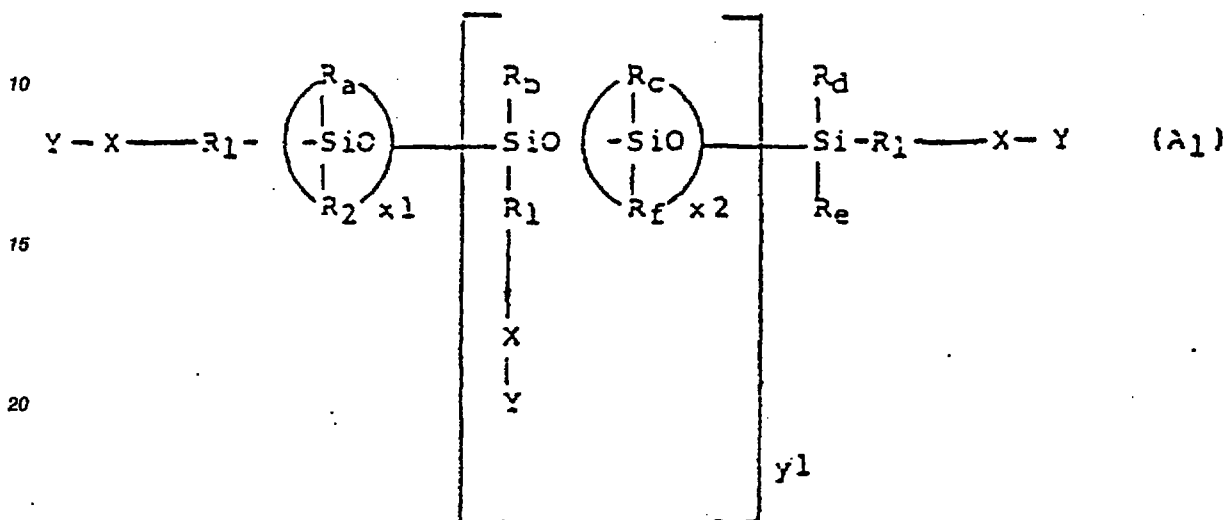
diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.

29. Composition selon la revendication 20, comprenant
- (A) 40 à 60% en poids d'un polysiloxane de structure A_2 , où Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2, et
- (B) 60 à 40% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B_1), d'un monomère hydrosoluble (B_2) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
- B_1 est 70 à 100% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-décyle et leurs mélanges, et des mélanges de ceux-ci avec du méthacrylate de méthyle ou d'isobornyle,
- B_2 est 25 à 0% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
- B_x est 5 à 0% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
30. Composition selon la revendication 20, comprenant
- (A) 20 à 60% en poids d'un polysiloxane de structure A_2 , où Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2, et
- (B) 80 à 40% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B_1), d'un monomère hydrosoluble (B_2) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
- B_1 est 0 à 80% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyle en C_6 - C_{10} substitué, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges,
- B_2 est 100 à 15% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acrylamide de N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
- B_x est 0 à 5% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
31. Lentille de contact dure, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
32. Lentille de contact dure, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 28.
33. Lentille de contact souple, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
34. Lentille de contact souple, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 29.
35. Lentille de contact souple en hydrogel, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
36. Lentille de contact souple en hydrogel, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 30.
37. Polymère, comprenant le produit de copolymérisation de composition selon la revendication 5.
38. Procédé pour la préparation d'un polymère à partir de la composition selon la revendication 5, comprenant la réaction des composants (A) et (B), sous l'action de la chaleur ou d'une irradiation.

Revendications pour les Etats contractants suivants: BE, CH, LI, LU, NL

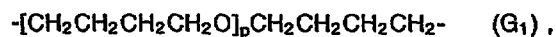
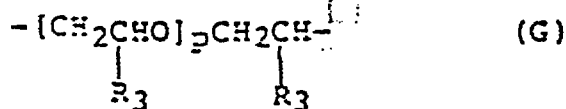


1. Macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié ayant une masse moléculaire d'environ 400 à 100000, mesurée par analyse de groupe terminal ou chromatographie par perméation de gel, tandis que le macromère contient au moins un groupe oléfinique polymérisable terminal ou latéral et au moins un groupe oléfinique polymérisable de ce type par unité de masse moléculaire du polysiloxane de 5000, le groupe étant lié au polysiloxane par une liaison uréthane, thiouréthane ou urée, et le macromère ayant la structure A₁, A₂, A₃ ou A₄



où:

R₁ est un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant 2-6 atomes de carbone ou un groupe polyoxyalkylène de structure G ou G₁



où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et p est un entier de 1-50, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou phényle, x_1, x_2 sont des entiers de 1 à 500, à la condition que la somme $x_1 + x_2$ soit de 7 à 1300, y_1 est 0 à 14 et y_2 est 1 à 13, à la condition que le rapport

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

ou

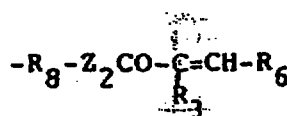
$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

ne dépasse pas 70,

X est $-Z_1-CO-NH-$

Z_1 est l'oxygène, le soufre ou NR_5 , où R_5 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , Z_1 étant lié à R_1 ;

Y_1 est



ou



où:

R_6 est: l'hydrogène, ou un groupe méthyle, $-COOR_5$ ou $-COOR_7OH$,

Z_2 est l'oxygène ou $-NR_5-$,

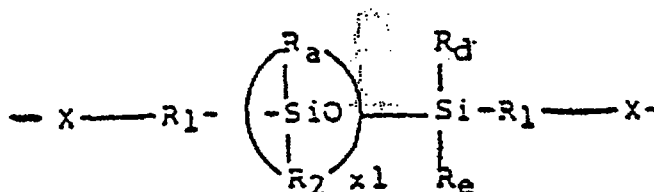
Y est identique à Y_1 , ou Y est H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, cyclohexyle, phényle, o-tolyle, m-tolyle ou p-tolyle, à la condition qu'au moins un des Y ait la même signification que Y_1 ,

R_7 est un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant 2 à 10 atomes de carbone, phénylène ou phénylalkylène ayant 2 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkylène, ou polyoxyalkylène de structure G ou G_1 ;

R_8 est un groupe alkylène ayant 2 à 6 atomes de carbone,

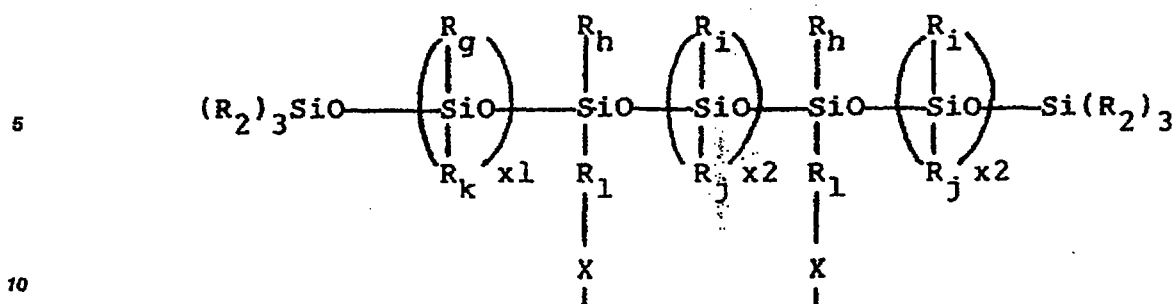
R_4 est un reste bivalent, qui est obtenu par élimination des groupes NCO d'un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique;

T est le groupe



T_1 est le groupe





et n vaut de 1 à 10.

- 15 2. Macromère de polysiloxane selon la revendication 1, dans lequel R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est un reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₃-.
- 20 3. Macromère de polysiloxane selon la revendication 2, dans lequel le polysiloxane a la structure A₂, Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2.
- 25 4. Macromère de polysiloxane selon la revendication 1, dans lequel le polysiloxane a la structure A₃ ou A₄, dans laquelle R_4 est le reste bivalent provenant du diisocyanate d'isophorone.
- 30 5. Composition polymérisable, comprenant
(A) 5 à 75% en poids, par rapport aux composants (A) et (B), d'un macromère de polysiloxane selon la revendication 1, et
(B) 95 à 25% en poids d'un ou plusieurs monomères vinyliques mono-, di- ou trifonctionnels, polymérisables par polymérisation avec des radicaux libres.
- 35 6. Composition selon la revendication 5, comprenant
(A) 15 à 60% en poids du macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié et
(B) 85 à 40% en poids d'un mélange de monomères hydrosolubles et non hydrosolubles ou d'un monomère non hydrosoluble, les monomères étant monooléfiniques, dioléfiniques ou un mélange de monomères monooléfiniques et dioléfiniques, 0 à 100% en poids de l'ensemble des monomères étant non hydrosolubles, 100 à 0% en poids de l'ensemble des monomères étant hydrosolubles et 50 à 0% en poids de l'ensemble des monomères étant remplacés par un monomère dioléfinique
(B_x).
- 40 7. Composition selon la revendication 5, dans laquelle R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est un reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₃-.
- 45 8. Composition selon la revendication 7, dans laquelle le polysiloxane a la structure A₂, Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2.
- 50 9. Composition selon la revendication 5, dans laquelle le polysiloxane a la structure A₃ ou A₄, dans laquelle R_4 est le reste bivalent provenant du diisocyanate d'isophorone.
- 55 10. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le monomère B est un monomère non hydrosoluble B₁, qui est un acrylate ou méthacrylate de formule CH₂=CR₃COOR₁₂, un acrylamide ou méthacrylamide de formule CH₂=CR₃CONHR₁₂, un maléate ou un fumarate de formule R₁₂OCOCH=CHCOOR₁₂, un itaconate de formule R₁₂OCOC(=CH₂)CH₂COOR₁₂, un ester vinylique de formule R₁₂COOCH=CH₂, un éther vinylique de formule CH₂=CHOR₁₂ ou un mélange de ces



- monomères, où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et R_{12} est un groupe linéaire ou ramifié aliphatique, un groupe cycloaliphatique ou un groupe aromatique, ayant de 1 à 21 atomes de carbone, et peut comporter des liaisons éther ou thioéther ou un groupe $-CO-$, $-SO-$ ou $-SO_2-$, ou dans lesquelles R_{12} est un groupe hétérocyclique contenant des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, un groupe
- 5 poly(oxypropylène) ou poly(n-oxybutylène) ayant 2 à 50 motifs alcoxy récurrents, un groupe alkyle perfluoré ayant 1-12 atomes de carbone ou un groupe siloxane contenant de l'alkyle et ayant 1 à 6 atomes de Si.
11. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi
- 10 parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
12. Composition selon la revendication 11, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi
- 15 parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
13. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le composant (B) contient 1 à 30%, sur la base du
- 20 poids d'ensemble des monomères, d'un monomère dioléfinique (B_x).
14. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le monomère dioléfinique (B_x) du composant B est
- l'acrylate ou méthacrylate d'alcool allylique, d'un alkylèneglycol linéaire ou ramifié ayant 2 à 6 atomes
- de carbone, de poly-(oxyéthylène)-glycols, de poly-(oxypropylène)-glycols, de poly-(n-oxybutylène)-
- 25 glycols, de thiodiéthylèneglycol, de néopentylèneglycol, de triméthylolpropane ou de pentaérythrite; ou est le produit de réaction, obtenu par réaction de 1 mol d'un di- ou trisocyanate de structure $OCN-R_4-(NCO)_v$ avec 2 ou 3 mol d'un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, tandis que R_4 est le reste provenant de cet isocyanate après élimination du(des) groupe(s) NCO et v est 1 ou 2.
15. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le composant B est un mélange de méthacrylate
- 30 de méthyle et 1 à 25% en poids, par rapport à l'ensemble des monomères, de diacrylate de néopentylèneglycol, de diméthacrylate d'éthylèneglycol ou du produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
16. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est un mélange
- 35 d'acétate de vinyle et de maléate de diméthyle dans un rapport molaire de 2/1 à 5/1 plus du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'isopropyle, du méthacrylate d'isobutyle, du méthacrylate de tert-butyle, du méthacrylate de cyclohexyle ou du méthacrylate d'hexafluoroisopropyle ou leurs mélanges.
17. Composition selon la revendication 10, dans laquelle le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi
- 40 parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkylalkyle en C_6-C_{10} substitué et leurs mélanges.
- 45 18. Composition selon la revendication 6, dans laquelle dans le monomère B le monomère hydrosoluble B_2 est un acrylate ou méthacrylate de formule $CH_2=CR_3COOR_{13}$, un acrylamide ou méthacrylamide de
- formule $CH_2=CR_3CONHR_{14}$ ou $CH_2=CR_3CON(R_5)_2$, un maléate ou fumarate de formule
- 50 $R_{13}OCOCH=CHCOOR_{13}$, un éther vinylique de formule $CH_2=CHOR_{13}$, un lactame N-vinylique ou un mélange de ces monomères, où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle, R_5 est l'hydrogène ou un
- groupe alkyle en C_1-C_4 , R_{13} est un reste hydrocarboné ayant 1 à 10 atomes de carbone, substitué par un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants, tels que carboxy, hydroxy ou tert-amino, ou un groupe
- poly(oxyéthylène) avec 2-100 unités récurrentes ou un groupe contenant des groupements sulfate,
- phosphate, sulfonate ou phosphonate, et R_{14} a la signification indiquée pour R_{13} ou R_5 .
- 55 19. Composition selon la revendication 18, dans laquelle le monomère hydrosoluble B_2 est choisi parmi le
- méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinyl-2-pyrrolidone.



20. Composition selon la revendication 6, dans laquelle le composant A est une structure polysiloxanique dans laquelle R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est le reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₃- et le composant B contient 0 à 30%, sur la base de l'ensemble des monomères, d'un monomère dioléfinique (B_x), qui est l'acrylate ou méthacrylate d'alcool allylique, d'un alkylèneglycol linéaire ou ramifié ayant 2 à 6 atomes de carbone, de poly-(oxyéthylène)-glycols, de poly-(oxypropylène)-glycols, de poly-(n-oxybutylène)-glycols, de thiodiéthylèneglycol, de néopentylèneglycol, de triméthylolpropane ou de pentaérythrite; ou est le produit de réaction, obtenu par réaction de 1 mol d'un di- ou triisocyanate de structure OCN- R_4 -(NCO)_v avec 2 ou 3 mol d'un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, tandis que R_4 est le reste provenant de cet isocyanate après élimination du(des) groupe(s) NCO et v est 1 ou 2.
21. Composition selon la revendication 20, dans laquelle B_x est le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol ou le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
22. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
23. Composition selon la revendication 22, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
24. Composition selon la revendication 21, dans laquelle le composant B contient en tant que monomère non hydrosoluble B_1 le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobornyle ou leurs mélanges.
25. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , qui est un mélange d'acétate de vinyle et de maléate de diméthyle dans un rapport molaire de 2/1 à 5/1 plus du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'isopropyle, du méthacrylate d'isobutyle, du méthacrylate de tert-butyle, du méthacrylate de cyclohexyle ou du méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
26. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère non hydrosoluble B_1 , choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyl-alkyle en C₆-C₁₀ substitué et leurs mélanges.
27. Composition selon la revendication 20, dans laquelle le composant B contient le monomère hydrosoluble B_2 , choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinyl-2-pyrrolidone.
28. Composition selon la revendication 20, comprenant
 (A) 15 à 40% en poids d'un polysiloxane de structure A_2 , où Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2, et
 (B) 85 à 60% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B_1), d'un monomère hydrosoluble (B_2) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
 B_1 est 60 à 95% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges,
 B_2 est 20 à 0% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
 B_x est 20 à 5% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le



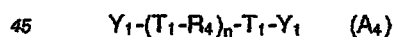
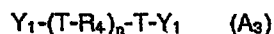
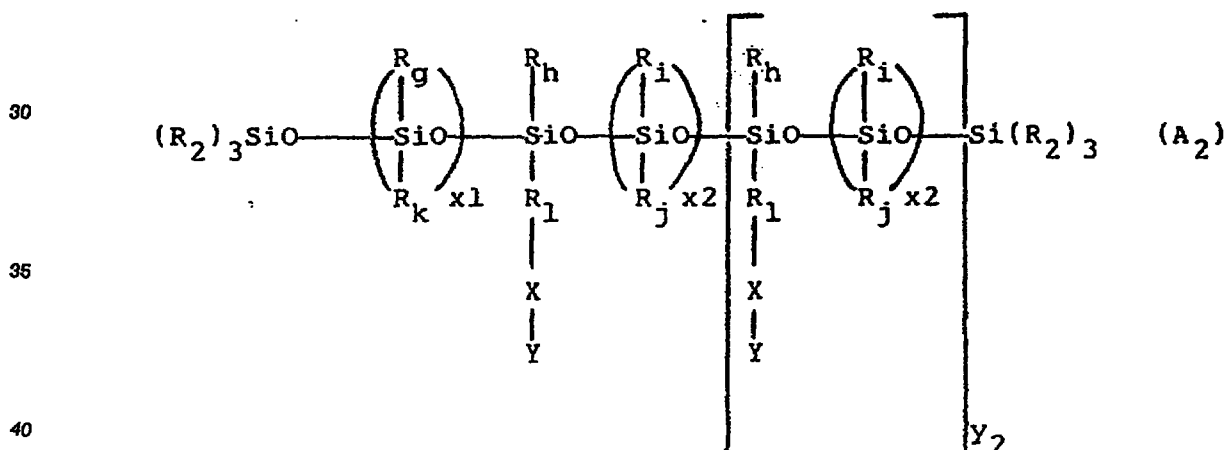
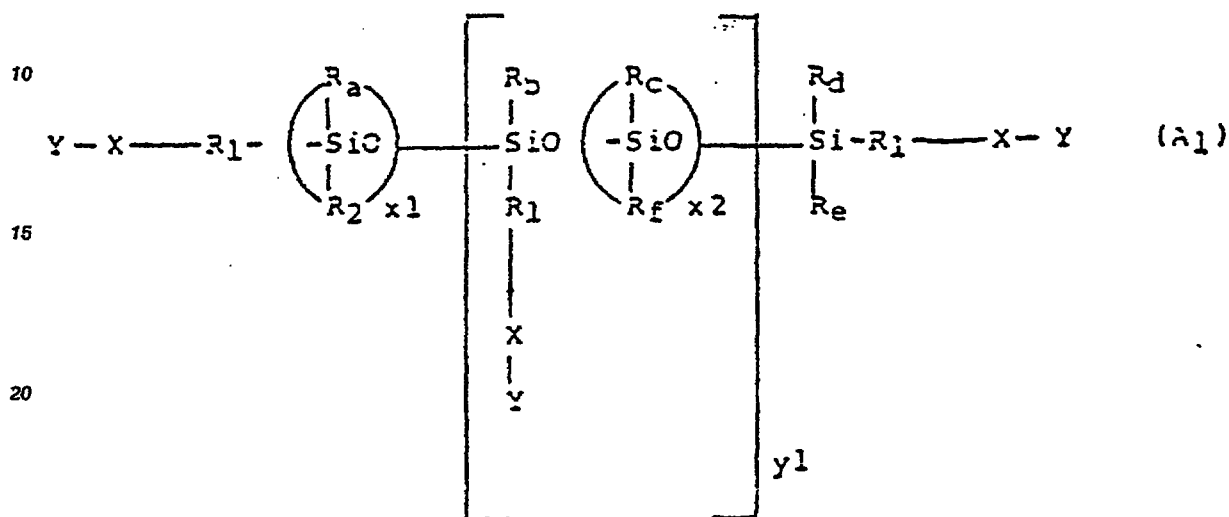
diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.

29. Composition selon la revendication 20, comprenant
- 5 (A) 40 à 60% en poids d'un polysiloxane de structure A_2 , où Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2, et
- (B) 60 à 40% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B_1), d'un monomère hydrosoluble (B_2) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du
- 10 poids de l'ensemble des monomères,
- B_1 est 70 à 100% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-décyle et leurs mélanges, et des mélanges de ceux-ci avec du méthacrylate de méthyle ou d'isobornyle,
- 15 B_2 est 25 à 0% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
- B_x est 5 à 0% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2
- 20 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
30. Composition selon la revendication 20, comprenant
- (A) 20 à 60% en poids d'un polysiloxane de structure A_2 , où Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2, et
- 25 (B) 80 à 40% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B_1), d'un monomère hydrosoluble (B_2) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
- B_1 est 0 à 80% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyle en C_6 - C_{10} substitué, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges,
- 30 B_2 est 100 à 15% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acrylamide de N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
- B_x est 0 à 5% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le
- 35 diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
31. Lentille de contact dure, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
- 40 32. Lentille de contact dure, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 28.
33. Lentille de contact souple, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
34. Lentille de contact souple, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 29.
- 45 35. Lentille de contact souple en hydrogel, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
36. Lentille de contact souple en hydrogel, réalisée à partir du polymère de composition selon la
- 50 revendication 30.
37. Polymère, comprenant le produit de copolymérisation de composition selon la revendication 5.
38. Procédé pour la préparation d'un polymère à partir de la composition selon la revendication 5,
- 55 comprenant la réaction des composants (A) et (B), sous l'action de la chaleur ou d'une irradiation.

Revendications pour l'Etat contractant suivant: AT

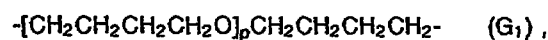
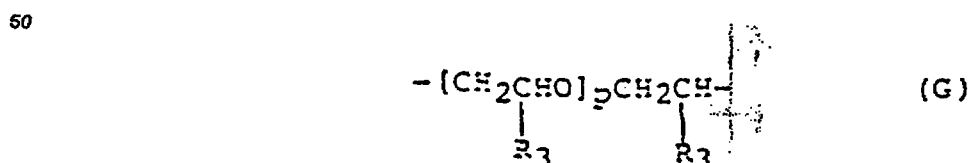


1. Procédé pour la préparation d'un macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié ayant une masse moléculaire d'environ 400 à 100000, mesurée par analyse de groupe terminal ou chromatographie par perméation de gel, tandis que le macromère contient au moins un groupe oléfinique polymérisable terminal ou latéral et au moins un groupe oléfinique polymérisable de ce type par unité de masse moléculaire du polysiloxane de 5000, le groupe étant lié au polysiloxane par une liaison uréthane, thiouréthane ou urée, et le macromère ayant la structure A₁, A₂, A₃ ou A₄



où:

R₁ est un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant 2-6 atomes de carbone ou un groupe polyoxyalkylène de structure G ou G₁



où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et p est un entier de 1-50, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont indépendamment l'un de l'autre un groupe méthyle ou phényle, x_1, x_2 sont des entiers de 1 à 500, à la condition que la somme $x_1 + x_2$ soit de 7 à 1300, y_1 est 0 à 14 et y_2 est 1 à 13, à la condition que le rapport

$$\frac{x_1 + x_2}{y_1 + 2}$$

ou

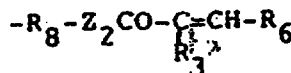
$$\frac{x_1 + x_2}{y_2 + 1}$$

ne dépasse pas 70,

X est $-Z_1-CO-NH-$

Z_1 est l'oxygène, le soufre ou NR_5 , où R_5 est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C_1-C_4 , Z_1 étant lié à R_1 ;

Y_1 est



ou

$-R_7-O-CH=CH_2$.

où:

R_6 est: l'hydrogène, ou un groupe méthyle, $-COOR_5$ ou $-COOR_7OH$,

Z_2 est l'oxygène ou $-NR_5-$,

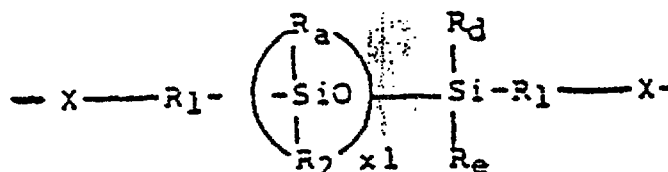
Y est identique à Y_1 , ou Y est H ou un groupe alkyle ayant de 1 à 8 atomes de carbone, cyclohexyle, phényle, o-tolyle, m-tolyle ou p-tolyle, à la condition qu'au moins un des Y ait la même signification que Y_1 ,

R_7 est un groupe alkylène linéaire ou ramifié ayant 2 à 10 atomes de carbone, phénylène ou phénylalkylène ayant 2 à 10 atomes de carbone dans le groupe alkylène, ou polyoxyalkylène de structure G ou G_1 ;

R_8 est un groupe alkylène ayant 2 à 6 atomes de carbone,

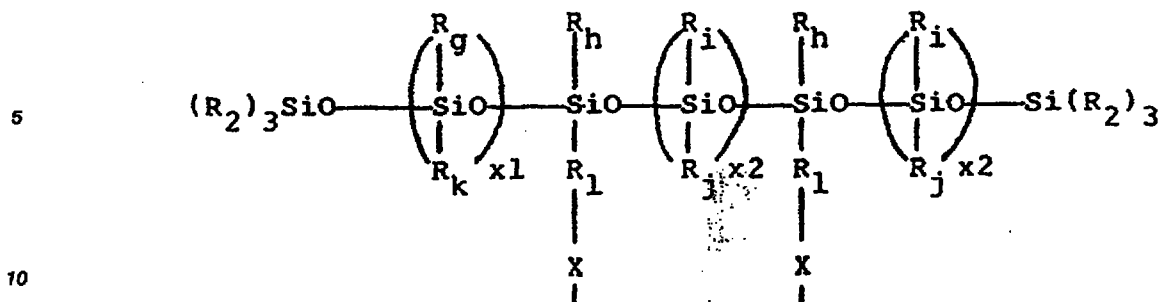
R_4 est un reste bivalent, qui est obtenu par élimination des groupes NCO d'un diisocyanate aliphatique, cycloaliphatique, araliphatique ou aromatique;

T est le groupe



T_1 est le groupe

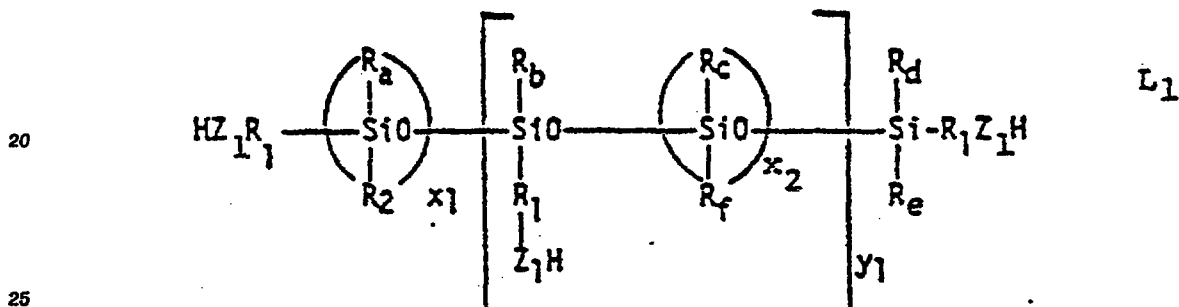




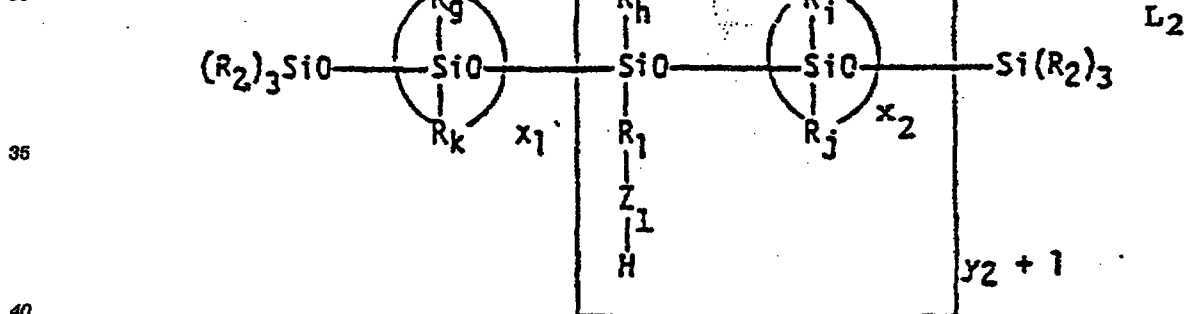
et n vaut de 1 à 10,

caractérisé en ce qu'on fait réagir des polysiloxanes polyfonctionnels ayant les structures L₁ ou L₂

16



30



où toutes les variables sont telles que définies précédemment, avec un composé vinylique à substitution isocyanato.

45

2. Procédé selon la revendication 1, dans lequel R₁ est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j et R_k sont chacun un groupe méthyle, x₁ + x₂ vaut de 10 à 100, y₁ est 0 à 2, y₂ est 1 à 3, Z₁ est -O- ou -NH- et R₄ est un reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y₁, R₅ est l'hydrogène, R₈ est un groupe éthylène et Z₂ est -O- ou -NC(CH₃)₃-.
3. Procédé selon la revendication 2, dans lequel le polysiloxane a la structure A₂, Z₁ et Z₂ sont chacun -O- et y₂ est 1 ou 2.
4. Procédé selon la revendication 1, dans lequel le polysiloxane a la structure A₃ ou A₄, dans laquelle R₄ est le reste bivalent provenant du diisocyanate d'isophorone.
5. Procédé pour la préparation d'une composition polymérisable, comprenant



- (A) 5 à 75% en poids, par rapport aux composants (A) et (B), d'un macromère de polysiloxane selon la revendication 1, et
 (B) 95 à 25% en poids d'un ou plusieurs monomères vinyliques mono-, di- ou trifonctionnels, polymérisables par polymérisation avec des radicaux libres, caractérisé en ce qu'on mélange de manière classique les composants (A) et (B) de la composition.
6. Procédé selon la revendication 5 pour la préparation d'une composition comprenant
 (A) 15 à 60% en poids du macromère de polysiloxane linéaire ou ramifié et
 (B) 85 à 40% en poids d'un mélange de monomères hydrosolubles et non hydrosolubles ou d'un monomère non hydrosoluble, les monomères étant monooléfiniques, dioléfiniques ou un mélange de monomères monooléfiniques et dioléfiniques, 0 à 100% en poids de l'ensemble des monomères étant non hydrosolubles, 100 à 0% en poids de l'ensemble des monomères étant hydrosolubles et 50 à 0% en poids de l'ensemble des monomères étant remplacés par un monomère dioléfinique (B_x).
7. Procédé selon la revendication 5, dans lequel R_1 est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, $R_2, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j$ et R_k sont chacun un groupe méthyle, $x_1 + x_2$ vaut de 10 à 100, y_1 est 0 à 2, y_2 est 1 à 3, Z_1 est -O- ou -NH- et R_4 est un reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant de 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y_1 , R_6 est l'hydrogène, R_8 est un groupe éthylène et Z_2 est -O- ou -NC(CH₃)₃-.
8. Procédé selon la revendication 7, dans lequel le polysiloxane a la structure A_2 , Z_1 et Z_2 sont chacun -O- et y_2 est 1 ou 2.
9. Procédé selon la revendication 5, dans lequel le polysiloxane a la structure A_3 ou A_4 , dans laquelle R_4 est le reste bivalent provenant du diisocyanate d'isophorone.
10. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le monomère B est un monomère non hydrosoluble B_1 , qui est un acrylate ou méthacrylate de formule $CH_2=CR_3COOR_{12}$, un acrylamide ou méthacrylamide de formule $CH_2=CR_3CONHR_{12}$, un maléate ou un fumarate de formule $R_{12}OCOC(=CH_2)CH_2COOR_{12}$, un itaconate de formule $R_{12}OCOC(=CH_2)CH_2COOR_{12}$, un ester vinylique de formule $R_{12}COOCH=CH_2$, un éther vinylique de formule $CH_2=CHOR_{12}$ ou un mélange de ces monomères, où R_3 est l'hydrogène ou un groupe méthyle et R_{12} est un groupe linéaire ou ramifié aliphatique, un groupe cycloaliphatique ou un groupe aromatique, ayant de 1 à 21 atomes de carbone, et peut comporter des liaisons éther ou thioéther ou un groupe -CO-, -SO- ou -SO₂-, ou dans lesquelles R_{12} est un groupe hétérocyclique contenant des atomes d'oxygène, de soufre ou d'azote, un groupe poly(oxopropylène) ou poly(n-oxobutylène) ayant 2 à 50 motifs alcoxy récurrents, un groupe alkyle perfluoré ayant 1-12 atomes de carbone ou un groupe siloxane contenant de l'alkyle et ayant 1 à 6 atomes de Si.
11. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
12. Procédé selon la revendication 11, dans lequel le monomère non hydrosoluble B_1 est choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
13. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composant (B) contient 1 à 30%, sur la base du poids d'ensemble des monomères, d'un monomère dioléfinique (B_x).
14. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le monomère dioléfinique (B_x) du composant B est l'acrylate ou méthacrylate d'alcool allylique, d'un alkylèneglycol linéaire ou ramifié ayant 2 à 6 atomes de carbone, de poly-(oxyéthylène)-glycols, de poly-(oxypropylène)-glycols, de poly-(n-oxybutylène)-glycols, de thiodiéthylèneglycol, de néopentylèneglycol, de triméthylolpropane ou de pentaérythrite; ou est le produit de réaction, obtenu par réaction de 1 mol d'un di- ou triisocyanate de structure $OCN-R_4-(NCO)_v$ avec 2 ou 3 mol d'un acrylate ou méthacrylate d'hydroxyalkyle, tandis que R_4 est le reste provenant de cet isocyanate après élimination du(des) groupe(s) NCO et v est 1 ou 2.



15. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composant B est un mélange de méthacrylate de méthyle et 1 à 25% en poids, par rapport à l'ensemble des monomères, de diacrylate de néopentylèneglycol, de diméthacrylate d'éthylèneglycol ou du produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
- 5 16. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le monomère non hydrosoluble B₁ est un mélange d'acétate de vinyle et de maléate de diméthyle dans un rapport molaire de 2/1 à 5/1 plus du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'isopropyle, du méthacrylate d'isobutyle, du méthacrylate de tert-butyle, du méthacrylate de cyclohexyle ou du méthacrylate d'hexafluoroisopropyle ou leurs mélanges.
- 10 17. Procédé selon la revendication 10, dans lequel le monomère non hydrosoluble B₁ est choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyl-alkyl en C₆-C₁₀ substitué et leurs mélanges.
- 15 18. Procédé selon la revendication 6, dans lequel dans le monomère B le monomère hydrosoluble B₂ est un acrylate ou méthacrylate de formule $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{COOR}_{13}$, un acrylamide ou méthacrylamide de formule $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{CONHR}_{14}$ ou $\text{CH}_2=\text{CR}_3\text{CON}(\text{R}_5)_2$, un maléate ou fumarate de formule $\text{R}_{13}\text{OCOCH}=\text{CHCOOR}_{13}$, un éther vinylique de formule $\text{CH}_2=\text{CHOR}_{13}$, un lactame N-vinylique ou un mélange de ces monomères, où R₃ est l'hydrogène ou un groupe méthyle, R₅ est l'hydrogène ou un groupe alkyle en C₁-C₄, R₁₃ est un reste hydrocarboné ayant 1 à 10 atomes de carbone, substitué par un ou plusieurs groupes hydrosolubilisants, tels que carboxy, hydroxy ou tert-amino, ou un groupe poly(oxyéthylène) avec 2-100 unités récurrentes ou un groupe contenant des groupements sulfate, phosphate, sulfonate ou phosphonate, et R₁₄ a la signification indiquée pour R₁₃ ou R₅.
- 20 19. Procédé selon la revendication 18, dans lequel le monomère hydrosoluble B₂ est choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinyl-2-pyrrolidone.
- 25 20. Procédé selon la revendication 6, dans lequel le composant A est une structure polysiloxanique dans laquelle R₁ est un groupe alkylène ayant 3 ou 4 atomes de carbone, R₂, R_a, R_b, R_c, R_d, R_e, R_f, R_g, R_h, R_i, R_j et R_k sont chacun un groupe méthyle, x₁ + x₂ vaut de 10 à 100, y₁ est 0 à 2, y₂ est 1 à 3, Z₁ est -O- ou -NH- et R₄ est le reste bivalent d'un diisocyanate aliphatique ou cycloaliphatique ayant 6 à 10 atomes de carbone et Y est identique à Y₁, R₆ est l'hydrogène, R₈ est un groupe éthylène et Z₂ est -O- ou -NC(CH₃)₃- et le composant B contient 0 à 30%, sur la base de l'ensemble des monomères d'un monomère dioléfinique (B_x), qui est l'acrylate ou méthacrylate d'alcool allylique, d'un alkylèneglycol linéaire ou ramifié ayant 2 à 6 atomes de carbone, de poly-(oxyéthylène)-glycols, de poly-(oxypropylène)-glycols, de poly-(n-oxybutylène)-glycols, de thiodiéthylèneglycol, de néopentylèneglycol, de triméthylolpropane ou de pentaérythrite; ou est le produit de réaction, obtenu par réaction de 1
- 30 40 45 50 55
21. Procédé selon la revendication 20, dans lequel B_x est le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol ou le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
22. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le composant B contient le monomère non hydrosoluble B₁, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate d'isobornyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
23. Procédé selon la revendication 22, dans lequel le composant B contient le monomère non hydrosoluble B₁, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges.
24. Procédé selon la revendication 21, dans lequel le composant B contient en tant que monomère non



hydrosoluble B₁ le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isobornyle ou leurs mélanges.

25. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le composant B contient le monomère non hydrosoluble B₁, qui est un mélange d'acétate de vinyle et de maléate de diméthyle dans un rapport molaire de 2/1 à 5/1 plus du méthacrylate de méthyle, du méthacrylate d'isopropyle, du méthacrylate d'isobutyle, du méthacrylate de tert-butyle, du méthacrylate de cyclohexyle ou du méthacrylate d'hexafluoroisopropyle et leurs mélanges.
26. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le composant B contient le monomère non hydrosoluble B₁, choisi parmi l'acrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate de n-butyle, le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate de n-octyle, le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate de n-décyle, le méthacrylate de n-décyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyl-alkyle en C₆-C₁₀ substitué et leurs mélanges.
27. Procédé selon la revendication 20, dans lequel le composant B contient le monomère hydrosoluble B₂, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique et la N-vinyl-2-pyrrolidone.
28. Procédé selon la revendication 20 pour la préparation d'une composition comprenant
 (A) 15 à 40% en poids d'un polysiloxane de structure A₂, où Z₁ et Z₂ sont chacun -O- et y₂ est 1 ou 2, et
 (B) 85 à 60% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B₁), d'un monomère hydrosoluble (B₂) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
 B₁ est 60 à 95% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges,
 B₂ est 20 à 0% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
 B_x est 20 à 5% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
29. Procédé selon la revendication 20 pour la préparation d'une composition comprenant
 (A) 40 à 60% en poids d'un polysiloxane de structure A₂, où Z₁ et Z₂ sont chacun -O- et y₂ est 1 ou 2, et
 (B) 60 à 40% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B₁), d'un monomère hydrosoluble (B₂) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
 B₁ est 70 à 100% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi l'acrylate ou le méthacrylate d'éthyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-butyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-hexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de 2-éthylhexyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-octyle, l'acrylate ou le méthacrylate de n-décyle et leurs mélanges, et des mélanges de ceux-ci avec du méthacrylate de méthyle ou d'isobornyle,
 B₂ est 25 à 0% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acide acrylique, l'acide méthacrylique, la N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et
 B_x est 5 à 0% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglycol, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.
30. Procédé selon la revendication 20 pour la préparation d'une composition comprenant
 (A) 20 à 60% en poids d'un polysiloxane de structure A₂, où Z₁ et Z₂ sont chacun -O- et y₂ est 1 ou 2, et
 (B) 80 à 40% en poids d'un mélange d'un monomère non hydrosoluble (B₁), d'un monomère hydrosoluble (B₂) et d'un monomère dioléfinique (B_x), où, sur la base du pourcentage en poids du poids de l'ensemble des monomères,
 B₁ est 0 à 80% d'un monomère non hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de méthyle, l'acrylate



de 2-éthylhexyle, le méthacrylate d'hexafluoroisopropyle, l'acrylate ou le méthacrylate de perfluoroalkyl-alkyle en C₆-C₁₀ substitué, le méthacrylate d'isopropyle, le méthacrylate d'isobutyle, le méthacrylate de tert-butyle, le méthacrylate de cyclohexyle, le méthacrylate d'isobornyle et leurs mélanges, B₂ est 100 à 15% d'un monomère hydrosoluble, choisi parmi le méthacrylate de 2-hydroxyéthyle, le N,N-diméthylacrylamide, l'acrylamide de N-vinyl-2-pyrrolidone et leurs mélanges, et B_x est 0 à 5% d'un monomère dioléfinique, choisi parmi le diacrylate de néopentylèneglyco, le diméthacrylate d'éthylèneglycol et le produit de réaction de 1 mol de diisocyanate d'isophorone et 2 mol de méthacrylate de 2-hydroxyéthyle.

31. Lentille de contact dure, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
32. Lentille de contact dure, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 28.
33. Lentille de contact souple, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
34. Lentille de contact souple, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 29.
35. Lentille de contact souple en hydrogel, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 5.
36. Lentille de contact souple en hydrogel, réalisée à partir du polymère de composition selon la revendication 30.
37. Procédé pour la préparation d'un polymère comprenant le produit de copolymérisation de la composition selon la revendication 5, caractérisé en ce qu'on copolymérise de manière classique la composition selon la revendication 5.
38. Procédé selon la revendication 5, comprenant la réaction des composants (A) et (B), sous l'action de la chaleur ou d'une irradiation.

