



(I P) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 91801 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C08J007/04 A

G02B001/04 B

B29D011/00 B

C08J005/12 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.09.26	(73) <i>Titular(es):</i> CIBA-GEIGY AG. KLYBECKSTRASSE 141 4002 BALE CH
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.09.28 US 250199	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.03.30	(72) <i>Inventor(es):</i> KARL F. MUELLER DE PAUL HARISIADES US SÓNIA J. HEIBER US
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/94 1994.11.21	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT
(54) <i>Epígrafe:</i> PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS MOLDADOS COM SUPERFÍCIES HIDROFÍLICAS	
(57) <i>Resumo:</i>	

[Fig.]

Handwritten signature or mark.

91.801

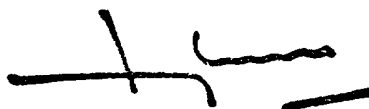
MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de compósitos polimericos que consistem num filme espesso de 0,1-500 micron de um primeiro polímero A hidrofílico de formação de superficie, pré-formado, covalentemente enxertado sobre uma massa de suporte e um segundo polímero B sobre um s trato que é

=====
CIBA-GEIGY AG

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLIMEROS MOLDADOS COM SUPERFICIES HIDROFILICAS"



-2-

revestido com o primeiro polímero A hidrofílico, sendo este primeiro polímero capaz de co-reagir com os monómeros usados para preparar o segundo polímero B.

Devido à sua natureza contínua e ligação covalente, os filmes da superfície hidrofílica do polímero A aderem ligeiramente ao do polímero B de suporte e também se ajustam exactamente à configuração do substrato ou molde; os polímeros com estas superfícies permanentemente modificadas são úteis como materiais biocompatíveis, por exemplo como lentes de contacto ou como elastómeros de baixa fricção ou não bloqueadores, assim como polímeros não turváveis, laváveis e imprimíveis.

O presente processo também pode ser adoptado para preparar o tipo reverso do composto polimérico compreendendo um polímero hidrofílico com uma fina superfície hidrofóbica ou lipofóbica.

Estes compostos podem ser usados como membranas, dispositivos controladores de taxa de libertação e polímeros resistentes a solventes e a sujidade.

Em muitos exemplos de tecnologia de polimeros e aplicações de polímeros, é desejável fornecer a uma superficie artigo polimero propriedades que são diferentes das propriedades do interior. Os bons exemplos incluem o tratamento de textéis para os tornar quer mais hidrofílicos quer mais hidrofóbicos por cobertura com filmes finos de polimeros quer hidrofílicos quer hidrofóbicos, incluindo polimeros oleofóbicos fluorados e a sua cura e ligações cruzadas na fibra para se atingir alguma permanencia. Apesar disto ir produzir um filme continuo homogéneo de espessura definida, a permanencia é geralmente pobre porque existe ligação covalente pequena ou não existe entre o polímero e a fibra, e por abrasão durante repetidos ciclos de lavagem, limpeza a seco e secagem o filme do polimero é facilmente removido.

Outro método para modificação das superficies de polimeros é a enxertia. É chamada enxertia à ligação covalente de monómeros ou polímeros em cadeias de polimeros existentes, por exemplo superficies de polimeros sólidos. Isto pode ser acompanhado de várias formas. Por exemplo, o tratamento com radiação ionizante (raios-X, feixes de electrões) na presença de oxigenio de uma superficie de polimero, seguido por tratamento por calor do polimero peroxidado na presença de um monómero de vinilo apropriado dará superficies modificadas por enxertia.

Outro método para introduzir grupos peroxi sobre uma superficie de polimeros é por tratamento por ozono. O tratamento com um plasma (gás ionizado) é /só pode oxidar e doutro modo modifica quimicamente uma superficie de polimero, dependente da natureza do plasma, e este método pode ser usado para hidrofilar poliolefinas para absorverem tinta de impressão.

A enxertia em polimeros solidos também pode ser efectuada primeiro por imersão de polimero num monomero com um iniciador durante um tempo especifico, seguido por exposição da superficie do polimero aumentado às condições de polimerização. Têm sido descritas muitas variações dos processos mencionados, tendo todas com o objectivo a enxertia de um polimero de vinilo num substrato de polimero pré-formado.

Existem varias desvantagens principais a todos estes processos e produtos; por exemplo, a polimerização pode ocorrer não apenas na superficie mas tambem no meio de polimerização liquida. Também, porque a polimerização depende de centros activos que se decoem em tempos diferentes, resultam superficies não homogeneas por causa da absorção preferencial do monómero nas regiões da superficie já modificada. Em casos onde é importante rigoroso controlo em profundidade e uniformidade da região enxertada, tal como por exemplo na modificação da superficie de lentes de contacto, tais reacções de enxertia incontróláveis não são aceitaveis. Por outro lado, se, para reduzir não-homogeneidades a enxertia é efectuada apenas durante um tempo curto, as regiões da superficie enxertada são demasiado finas e em muitas aplicações o efeito de superficie desaparece depressa.

Embora, a enxertia de radicais livres demonómeros de vinilo seja de longe o método mais vulgarmente usado para a enxertia em superficies de polimeros, se estes polimeros contem grupos reactivos adequados podem ser utilizados outras reacções; o álcool de polivinilo ou celulose pode ser enxertada por exemplo com compostos de isocianato polidienos com mercaptanos, e grupos oxirano contendo polimeros com aminas e mercaptanos. Na maior parte dos

casos práticos, contudo, o polímero que se deseja modificar é um polímero não-reactivo, inerte.

Ainda outro método de modificação de superfície, este por formação de uma rede de polímero de interpenetração (IPN) em que um segundo polímero se interpenetra num primeiro sem ligação covalente entre ambos, tem sido descrito na literatura, por exemplo na Patente dos Estados Unidos da América 4.423.099.

Estes métodos também têm a desvantagem de terem passos de aumento de volume envolvidos, que em aplicações como lentes de contacto conduzem a distorções de superfície inaceitáveis.

No campo das lentes de contacto as propriedades de superfície são importantes porque afectam a formação de depósito e molhabilidade e com isso o conforto das lentes para quem usa. A falta de molhabilidade é um problema especialmente serio em lentes de contacto feitas a partir de borracha silicone, que por causa da sua elevada permeabilidade ao oxigenio seria um material ideal para lentes de contacto.

Muitos dos processos mencionados de enxertia de superfície e irradiação têm sido usados para ultrapassar esta molhabilidade e/ou sofrem de uma falat de permanencia ou de fraca qualidade optica, como é indicado, pelo facto de uma lentedo contacto macia de borracha silicone geralmente aceite não ter sido ainda produzida.

As patentes apropriadas nesta área incluem:

A Patente dos Estados Unidos da América No.3.925.178 descreve o tratamento da superficie por vapor de água sujeito a uma descarga electrica.

A patente dos Estados Unidos da América No.4.099.859 descreve a enxertia de um polímero hidrofílico sobre uma lente de contato de borracha, silicone por cobertura de lente com um monomero hidrofílico seguido por exposição ao UV.

A Patente dos Estados Unidos da America No.4.229.273 descreve a enxertia de um polimero acrilico sobre uma lente de borracha-silicone pre-irradiada na presença de oxigénio.

A Patente dos Estados Unidos da América No.4.168.112 descreve a formação de um complexo poli-electrolito na superficie de uma lente de contacto com o fim de a tornar mais hidrofílica e confortavel de usar.

A patente dos Estados Unidos da América No.4.217.038 descreve a formação de um revestimento de vidro sobre uma lente de contacto para melhorar a molhabilidade.

A patente dos Estados Unidos da América No.4.409.258 descreve um tratamento de hidrofilização de lentes de contacto por bombardeamento com azoto e oxigenio contendo iões gasosos.

A Patente dos Estados Unidos da América No.4.388.164 descreve o revestimento da superfície de uma borracha silicone com um filme de metal fino por decomposição a vácuo no estado esticado.

A Patente dos Estados Unidos da América No.4.332.922 descreve a hidrofilição de lentes de contacto de silicone por uma descarga gasosa.

A Patentes dos Estados Unidos da América No.4.143.949 descreve um revestimento hidrofílico sobre uma lente de contacto hidrofóbica por polimerização induzida por radiação.

A Patente dos Estados Unidos da América No.4.311.573 descreve a hidrofilição de um polímero hidrofóbico por tratamento de ozono, seguido por uma enxertia de monómeros vinilo através da decomposição dos grupos peroxi formados.

A Patente dos Estados Unidos da América descreve a superfície de hidrofilição de materiais de polisiloxano de lentes de contacto por inclusão de trialkilsililaminato de N-alquenoilo, 1-12 partes em peso, na mistura monomérica e hidrolise após a polimerização.

Apesar de muitos destes reagentes serem bem sucedidos no aumento da molhabilidade de um polímero hidrofóbico, o efeito é em geral limitado a uma região da superfície fina e por isso não é permanente.

Seria desejável ter uma camada superficial hidrofílica, integral, cobrindo completamente o polímero hidrofóbico subjacente de tal modo que nenhum dos grupos hidrofóbicos possa penetrar na superfície. E, no entanto, difícil produzir tais lâminas hidrofílicas, hidrofóbicas com boas adesão, especialmente se por imersão em água um dos polímeros dilatam um grau muito superior do outro. Isto pode ser ultrapassado por formação de redes de polímero de interpenetração (IPN)., em que a superfície de formação do polímero é completamente, ou em parte, formada depois dos seus monómeros e é permitido difundir-se no substrato, como descrito por G.C. Berry, M. Dvor; Acs Preprints - "Organic Coating and Plastic Chemistry", vol. 38, 465 (1978) e na Patente dos Estados Unidos da América No.4.423.099; estes processos, são contudo, não são seguidos para a produção de lentes de contacto por causa das distorções de superfície inaceitável.

Descobriu-se agora, que se um molde é revestido com um polímero hidrofílico contendo grupos que são capazes de co-polimerização com os grupos reactivos da mistura de polimerização a ser moldada, tal polímero hidrofílico é transferido por enxertia durante a polimerização sobre a superfície da parte moldada, formando-se uma pele contínua e integral. Por causa do revestimento do polímero reactivo ser um polímero hidrofílico a pele na superfície da parte moldada será completamente hidrofílica e não se assemelha de modo nenhum do polímero subjacente.

Devido à ligação covalente entre os polímeros devido à espessura definida do filme de polímero enxertado, a superfície é muito resistente à abrasão e durável, enquanto que ao mesmo tempo copia precisamente a superfície molde.

A Patente dos Estados Unidos da América No.4.462.665 descreve a formação de uma lente de contacto laminada por compressão numa superfície molde formando-se um polímero hidrofílico sob calor juntamente com uma lente de contacto pré-formada. A excelente ligação entre os dois polímeros é registada, mas a gama de composição é limitada a misturas de polivinilpirrolidona ligadas a polivinil butiral.

Na Patente dos Estados Unidos da América No.3.968.305 é descrito um produto que consta de uma superfície polimérica resistente à deterioração hidrofóbica, de ligações cruzadas elevadas integral ligada sobre um polímero moldado por um passo que consta de a) revestimento sobre e b) polimerização na superfície moldada de um composto contendo pelo menos 3 grupos (met) acriloxi, seguido por c) polimerização de uma mistura de monómeros de vinilo, no molde, transferindo-se por esse meio o revestimento do molde resistente ao riscar sobre o artigo formado, neste caso uma lente de óculos.

A Patente dos Estados Unidos América, No.4.544.572 elabora no processo já mencionado para a preparação de revestimentos resistentes à abrasão sobre óculos por um primeiro revestimento num molde com um composto mono- ou polivinilo, mas depois polimerizando-o apenas parcialmente por exposição ao UV, deixando assim

um filme-polimero dilatado ou dissolvido no seu proprio monómero, na superficie do molde. Não são descritos monómeros hidrofílicos ou polimeros hidrofílicos como revstimentos de moldes.

Em contraste, os revestimentos do molde do presente invento consta de polimeros hidrofílicos, que são pré-formados e livre de monómeros e contém pontos reactivos, capazes de reacção com uma mistura monomérica polimerizante.

Em contraste com as superficies enxertadas convencionalmente onde as cadeias de polimeros de superficie enxertada são essencialmente cadeias flutuantes, ligadas ao substarto numa extremidade, as cadeias de polímero enxertadas deste invento são multiplamente ligadas ao substrato em pontos distribuidos ao longo de toda a sua extensão.

Além disso, e também em constraste com superficies enxertadas convencionalmente enxertada onde a camada da superficie enxertada é formada num meio aberto-ar, azoto, solventes - e portanto não se adapta exactamente a uma desajda forma de superficie ou qualidade de superficie o poliemro hidrofílico enxertado deste invento é pré-formado, de acordo com um dado substarcto, e portanto o composto final copia precisamente a configuração dos substratos e a qualidade da sueprficie.

Em adição, no presente invento podem ser utilizados uma grande variedade de polimeros de formação de filme reactivos e ligados permanentemente a uma grande variedade de poliemros moldados, que podem ser polímeros produzidos por crescimento de cadeia polimerizada por radicais livres ou policondensados e outros polimeros produzidos por crescimento passo-a-passo em geral.

Não tem sido descritas tais reacções de enxertia de polimeros produzidos por crescimento passo-a-passo nos dominios anteriores.

O presente invento é para um produto que compreende

(a) uma superficie polimerica hidrofílica molhável, integral, continua de conformação, fina, verdadeiramente, óptica de um polimero hidrofílico (A), pré-formado, intimamente ligado atraves de uma multiplicidade de ligações distribuidas essencialmente uniformemente atraves de toda a interface da superficie polimerica/substrato polimérico sobre

(b) um substracto polimerico que é uma reacção molde e é um polimero essencialmente hidrofóbico (B).

Uma ilustração preferida deste produto é uma lente contacto.

A espessura da superficie polimerica do polimero hidrofílico (A) é de preferencia de 0,1 a 500 microns.

Por "essencialmente hidrofóbico" pretende-se dizer que o polimero (B) é mais hidrofóbico que o polimero (A), e não necessariamente hidrofóbico no sentido absoluto de um polimero repelente à água.

O polimero hidrofílico (A) do presente invento é ou um polimero (A-1) que contém vários grupos funcionais "reactivos de crescimento passo-a-passo" e é seleccionado a partir de um grupo consistindo de polimeros de vinilo soluveis em água, polimeros de carbohidrato, óxido de polietileno, ou polimeros contendo oxido de polietileno, e poliaminas ou é um polimero (A-2) essencialmente solúvel em água, contendo varios grupos funcionais "reactivos de crescimento de cadeia produzidos por radicais livres".

Por grupo "reactivo de crescimento passo-apasso" pretende-se representar um grupo reactivo que é parte de uma policondensation de crescimento passo-a-passo tipica ou reacção de adição, tal como :

um grupo hidroxilo, aminoprímario, secundario, isocianato, oxirano, carboxilo, hidreto de sililo, tal como, tiol, anidrido, ou um grupo halogeneto quaternizável ou t-amino.

Por grupo funcional "reactivo de crescimento em cadeia produzido por radicais livres" pretende-se representar insaturação etilénica ou alilica, mas também grupos lábeis ou átomos de hidrogénio que se podem remover, como hidrogénios terciários que participam em reacções de transferência de cadeia.

Uma ilustração preferida do polímero hidrofílico (A-1) é por exemplo o álcool poli(vinílico) o álcool poli(vinílico), etoxilado, hidroxialquil celulose ou co-polímeros de 2-hidroxietil acrilato, 2-hidroxietil metacrilato ou um aminoalquil metacrilato com N,N-dimetilacrilamida ou N-vinilpirrolidona.

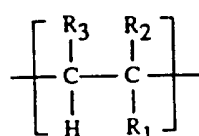
Uma ilustração preferida, do polímero hidrofílico (A-2) é poli-N-vinilpirrolidona, poli-N,N-dimetilacrilamida, um co-polímero de N,N-dimetilacrilamida com ácido acrílico, ácido metacrílico, sódio estireno, sulfonato, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico ou 2-hidroxietil metacrilato; um copolímero de 2-hidroxietil metacrilato ou metacrilato N-terciário-butil aminoetilico em que pelo menos 1 mol % das unidades mere se faz reagir com um composto de vinilo funcional isocianato ou oxirano; álcool poli(vinílico), álcool poli(vinílico) etoxilado, ou hidroxietil celulose em que se fazem reagir 0 a 5 mol % dos grupos OH com um composto de vinilo funcional isocianato ou oxirano; poli(etileno óxido) de 1000-10 000 MW, bis-(2minopropil)poli(etilenoóxido) ou um bloco de co-poliuretano de poli(etileno óxido) e polidimetilsiloxano, dialcanol, com ou sem grupos de metacrilato terminais.

Os polímeros hidrofóbicos (B) são ou polímeros de crescimento passo-a-passo (B-1): poliéter poliéster, poliamidas, polímidas, poliéteres, poliureta-

nos, poliureias, epoxi resinas, politioéteres, borracha silicone, poliionenos, ou são polímeros de vinilo de crescimento em cadeia (B-2).

Uma ilustração preferida do polímero hidrofóbico (B-1) é um poliuretano ou poliureia, mais preferencialmente um poliuretano. Ainda outra ilustração preferida de polímero hidrofóbico (B-1) é um poliuretano contendo cadeias de polidimetilsiloxano de 500-10 000 MW, ou um poliuretano contendo fluor. Ainda outra ilustração preferida de polímero hidrofóbico (B-1) é uma borracha silicone.

O polímero hidrofóbico (B-2) é um polímero de vinilo linear ou de ligação cruzadas, tais como onde o polímero de vinilo tem unidades estruturais recorrentes da formula I



I

em que R_1 é hidrogénio ou metilo, R_2 é um éster, amida, carboxi, éter, lactama ou grupo aromático e R_3 é hidrogenio ou tem o mesmo significado que R_2 , descrevendo assim homo-polímeros e co-polímeros de um monómero ou monómeros seleccionados a partir de um grupo consistindo dos acrilatos, metacrilatos, acrilamidas, metacrilamidas, fumarantes, maleatos, itaconatos, éteres de vinilo, ésteres de vinilo, vinil-lactamas e estirenos.

Os polimeros (B-2) preferidos contêm 30 a 100 mol % de unidades-mer de um acrilato de alquilo linear ou ramificado ou metacrilato com 1 a 18 átomos de carbono no grupo alquilo; um acrilato ou metacrilato de cicloalquilo com 6 a 12 átomos de carbono ou/no grupo cicloalquilo; fenil- e benzil acrilato ou metacrilato; estireno; um acrilato contendo flúor, metacrilato ou monómero estirénico com 3 a 21 átomos de flúor; um acrilato contendo átomos de Si, metacrialto, ou monómero estirénico com 2 a 10 átomos de Si.

Tmabém são preferidos os produtos de polimerização de compostos de poli-vinilo macroméricos de 500-10 000 MW, consistindo, por exemplo, de poli éster e polialquileno éter di-metacrilato, e de polisiloxano-di-tri- e polimetacrilatos.

Também saõ preferidos os produtos em que o polimero hidrofóbico (B-2) -e o produto de polimerização de 20 a 100% (em peso) de um poliéster substituído de poli-vinilo curável pelo radiação ou- calor poliuretano, poliureia ou poliéter de 500 a 10.000 MW com 0 a 80% (em peso) de monómeros de vinilo.

Tmabém são preferidos os produtos em que o polimero hidrofóbico (B-2) é o produto da polimerização de 50 a 100% (em peso) de um polivinil substituído polietileno-, poli-propileno, ou poli-tetrametileno oxido de 500 a 10000 MW, e 0 a 50% (em peso) de monomeros de vinilo.

Também são preferidos os produtos em que o polímero hidrofóbico (B-2) é o produto da polimerização de um di-, tri- ou tetra^{vinil} substituído poli-dimetil siloxano ou poli-dimetilsiloxano-poliuretano de 500 a 10 000MW.

São especialmente preferidos os produtos de polimerização de misturas de di-, tri- ou tetra^{vinil} substituídos polisiloxanos e macroméricos com monómeros de vinilo em razões de 80-20% de polisiloxano macromérico para 20-80% de monómero.

Também são uteis os produtos de polimerização de derivado de divinilo de poliéter-dióis fluorados e de perfluoroalquilo substituído dióis.

O invento compreende também um produto, em que a) uma superfície polimérica pré-formada, fina, integral, hidrofóbica e/ou hipofóbica de pelo menos 0,1 microns de espessura é intimamente ligada através de uma multiplicidade de ligações covalentes distribuídas essencialmente uniformemente sobre a interface da superfície polimérica/substrato do polímero sobre b) um substrato de polímero que é um molde de reacção e mais hidrofílico e/ou hidrofílico do que o polímero de formação de superfície.

COMPOSIÇÃO DE POLIMEROS

Os produtos do presente invento consistam de um segundo polímero B subjacente ligado covalentemente a um primeiro polímero A mais hidrofílico subjacente de 0,1 a 500 microns de espessura.

A natureza química do primeiro polímero A que forma a superfície hidrofílica depende da natureza do polímero B formado em segundo lugar. No sentido mais geral pode-se distinguir entre dois pares de compostos de polímeros -A-B: um, em que o polímero B estrutural formado em segundo lugar é um polímero de crescimento passo-a-passo ou de poli-condensação, tal como um poliuretano (B=B-1) e o primeiro polímero que forma a superfície é co-reactivo por virtude de grupos reativos, como grupos hidroxilo (A=A-1); outro, em que o polímero B estrutural formado em segundo lugar é um polímero de vinilo formado por polimerização (B=B-2) de crescimento em cadeia iniciado por radicais livres e o polímero que primeiro sob a forma a superfície é co-reactivo com este sistema de monômeros ou por virtude de grupos de vinilo co-reactivos ou por outros mecanismos de enxertia, tais como reacções de transferência em cadeia (A=A-2).

Polímero A

O polímero A-1 enxertado de transferência, sobrejacente, é um polímero de 500 a 5×10^6 MW, contendo grupos funcionais co-reactivos com os monómeros usados para preparar o polímero B. Se o polímero B é um polímero poli-condensado ou de crescimento passo-a-passo como um poliuretano ou poliureia, o polímero A é do tipo A-1 e contém grupos como os grupos hidroxil-, amino-(primário ou secundário), carboxi ou isocianato. O polímero A-1 típico inclui: álcool polivinílico (APV) e co-polímeros de álcool poli-vinílico; polímeros de carboidrato, como celulose, hidroxil-alquil celulose e outros derivados de celulose; APV etoxilado e APV poli-etoxilado, álcoois, polióis, amins e celulósicos; dióis de polietileno-óxido e diaminas; polietileno imina; derivados de polidieno hidrofílico funcional hidroxil; dióis de poliéter hidrofílico contendo grupos de isocianato livre cobertos com di- ou tri-isocianatos.

Também úteis como A-1 são os co-polímeros de vinilo contendo isocianato ou oxirano, hidrogênio reactivo, preparados a partir de monómeros solúveis em água como acrilamida, N,N-dimetil-acrilamida ou N-vinilpirrolidona e contendo por exemplo, unidades de: hidroxialquil (met)acrilatos; ácido acrílico ou metacrílico anidrido maleico; t-butil-aminoetil metacrilato; p-aminoestireno; isocianatoetil metacrilato; m-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbenzil isocianato ou outros vinil isocianatos e glicidil metacrilato. Um grande número de tais polímeros de vinilo funcionais pode ser sintetizado por alguém experiente no domínio de polimerização iniciada por radicais livres.

Também uteis como A-1 são os polímeros contendo grupos OH-terminais ou grupos carboxi, que podem ser preparados, por exemplo, por polimerização de transferência em cadeia de acrilatos ou metacrilatos com tioetanol, tioglicerol, ácido tioglicólico e compostos relacionados; os co-polímeros de anidrido maleico com estireno, éteres de vinilo ou etileno ou polímeros de isocianato-etil metacrilato contendo grupos NCO livres, que têm reagido com óxidos de polialquileno, N-metilglucamina, tris-hidroximetilaminometano (Tris) ou outros reagentes hidrofílicos adequados.

Os co-mônómeros uteis para preparar as superfícies de polímero molháveis do tipo A-1 incluem monômeros solúveis em água como N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona, acrilamida, hidróxi etil e propil metacrilatos e acrilatos; vinil acetamida, dimetilaminoetil metacrilato, vinil piridina; vinil-, estireno- e ácido 2-metacrilamido-2-metilpropano sulfônico e os seus sais. Também podem ser usados co-mônómeros insolúveis em água, enquanto a hidrofílicidade do co-polímero não é demasiado reduzido.

Tais co-mônómeros insolúveis em água incluem monômeros de vinilo contendo silicone ou fluorados, por exemplo hexafluoro isopropil metacrilato metacrilato de / e de e tris (trimetilsiloxi)-sililpropilmetacrilato. As superfícies hidrofílicas fluoradas são especialmente uteis por causa da sua natureza oleofóbica repelente à terra.

Se o polímero B é uma epóxi resina, o polímero A-1 pode ser um copolímero de, por exemplo glicidil metacrilato, ácido (met) acrílico ou metacrilato t-butilamino etílico ou metacrilato t-butil aminoetilico com outros monômeros como N,N-dimetilacrilamida ou N-a

N-vinilpirrolidona, se se desejar uma superfície molhável. Se o polímero B é uma epoxi resina, o polímero A-1 também pode ser um poli-anidrido como anidrido poli(maleico-co-estireno, -co-viniléter ou -co-etileno).

Se o polímero B é uma borracha silicone convencional obtida por reacção de hidreto de polisiloxano com vinil substituído poli-siloxanos, o polímero A-1 também pode ser um polímero de vinilo substituído, por exemplo um polímero contendo unidades de alilo ou dieno, ou um dos polímeros atrás descritos poli-hidroxi, em especial o álcool polivinílico (APV), APV etoxilado e outros derivados de APV e co-polímeros.

No caso mais geral, uma vez que pode ser usado qualquer processo de polimerização-adição para preparar o polímero B-1, o polímero A-1 pode conter do mesmo modo uma grande variedade de grupos reactivos para emparelhar e de reacções de enxertia podem incluir adições de ligação dupla de grupos de tiol-, amino-, ou silil-hidreto, quaternização entre bis-halogenetos e bis-terc. amins, formação de acetal entre aldeídos e 1,2-dióis e formados de poli-iminas por reacção dos grupos oxo com amins primárias.

Os polímeros hidrofílicos A-1 preferidos são : álcool polivinílico; álcool poli-vinil etoxilado; hidroxi alquil celulose; co-polímeros de 2-hidroxi-etil(met)-acrilato ou uma aminoalquil metacrilato, por exemplo N-butil-terc.-aminoetil metacrilato, com co-monomeros soluveis em água, como N,N-dimetilacrilamida ou N-vinilpirrolidona.

Os polimeros A-1 mais preferidos são o álcool polivinilico, álcool poli-vinilico etoxilado e hidroxietil celulose.

Se o polimero B é um polimero de vinilo, o polimero A sobrejacente ou enxertado por transferencia é do tipo A-2. contendo ligações duplas polimerizaveis ou outros elementos estruturais susceptiveis de enxertia.

Os polimeros de vinilo substituidos podem ser obtidos a partir de grupos hidroxil ou amino contendo polimeros descritos na secção anterior, como álcool polivinilico, celulose ou hidroxietilcelulose; polimeros ou co-polimeros de hidroxialquil (met)acrilato ou t-butilaminoetil metacrilato; poliéter dióis como dióis de oxido de polietileno, dióis de oxido de polipropileno, dióis de poli (etileno-oxido-co-propileno) oxido) ou poliéster dióis por reacção com grupos vinilo contendo isocianatos, como metacrilato de 2-isocianatoetilo, m-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbenzil isocianato ou um / diisocianato + 2 -hidroxietil metacrilato 7:2 aducto molar; com um oxirano insaturado de vinilo, como glicidil metacrilato; com anidrido maleico, cloreto de (met)acroflo ou reagentes semelhantes insaturados de vinilo como são usados por pessoas experientes no dominio de sintese de polimeros; outros métodos, por exemplo, constam que quaternização de dimetilaminoetil metacrilato ou co-polimeros de 2- ou 4-vinilpiridina com cloreto de benzil-vinilo ou de polimeros de reacção obtidos por oligomerização de transferencia de cadeia na presença de tioetanol tioglicerol, acido tiopropionico ou dimetilamino-etano tiol e contendo portanto grupos funcionais terminais com isocianatos insaturados ou oxiranos ou cloreto de benzil-vinilo originando-se polimeros com grupos reactivos terminais do tipo macromérico (polimeros telecéllicos).

Nos polimeros substituídos de vinilo, os grupos podem ser pendentos à cadeia mas também podem ser parte do esqueleto, como em poliésteres insaturados, ou poli-dienos, como 1,4-polibutadienos e 1,2-poli-butadienos e como em poli-maleatos ou fumaratos.

Não é necessário, no entanto, que o polímero A-2 sobrejacente contenha grupos polimerizáveis para serem co-reactivos com a mistura de monómeros de vinilo de polimerização; se sob as condições de reacção utilizadas são formados radicais livres no polímero A-2, por exemplo por decomposição de polímero peroxidado ou abstracção de hidrogénio, então, estes radicais podem iniciar a polimerização dando origem a co-polímero-enxertado por uma reacção de transferencia em cadeia. Para efectuar este tipo de reacção de enxertia são uteis e derivados de celulose como carboximetil-, hidroxietil-, hidroxipropil celulose, acetil celulose e outros derivados. Têm sido descritas muitas reacções deste tipo na literatura ("Graft Copolymerization of Ligno-Cellulosic Fibers"; Hon, D.N.S. Ed, ACS Symp Serils 187, 1982) mas nunca como parte de um processo de modificação de superficie como descrito por este invento.

Em adição à celulose e derivados celulósicos, os polisacarídeos são uteis em geral para efectuar este processo e preparar superficies molháveis e em especial superficies biocompatíveis uma vez que os polisacarídeos específicos são bem conhecidos para conferir biocompatibilidade e podem estimular superficies características do tecido vivo. Os polissacarídeos representados incluem dextrano e derivados de dextrano, pectina, alfa-acrilose, glicogénio, amilopectina; gomas como agar, xantano, carragenano, tragacanth, Davidson, R.L. Handbook of Water-Soluble Gums and Resins); McGraw Hill (1980).

Outros polimeros muito úteis que podem ser usados porque são susceptíveis à enxertia através de reacções de transferencia em cadeia são polivinilos, em especial poli-acrilatos e poli-metacrilatos, poli-acrilamidas e poli-metacrilamida, poli-(mono e dialquil acrilamidas) e metacrilamidas, por exemplo: poli-N-isopropilacrilamida, poli-N,N-dimetilacrilamida, e co-polimeros de N,N-dimetilacrilamida com N,N-dimetilaminoetil metacrilato, ácido metacrilico, ácido 2-metil-2-metacrilamido propanosulfónico (AMPS) e outros co-monómeros iónicos, poli-vinilpirrolidona e co-polimeros de vinilpirrolidona; álcool polivinilico e álcoois de polivinilo etoxilado assim como álcool de polivinilo sililado. Assim, um grande número de polimeros A descritos como polimeros A-1 também são úteis como polimero A-2.

Outros polimeros A-2 úteis para enxertia de polimeros B-2 vinil ou poli-condensados são obtidos por polimerização dos produtos de reacção do IEM ou outros isocianatos de vinilo com tris-hidroximetilaminometano (Tris) e N-metil-glucamina e os produtos da reacção de anidrido maleico de co-polimeros de estireno, alquenos ou éteres de vinilo com óxidos de polietileno, óxido de polietileno-monoalcoxi, óxido de polietileno-alquil-C₁-C₂₀-fenoxi com 1 a 20 unidades de etóxi, álcoois fluorados, ou amino-álcoois como N-metilglucamina ou aminoetanol.

Uma ilustração preferida do polimero hidrofílico (A-2) é a poli-N-vinilpirrolidona, poli-N,N-dimetilacrilamida, um co-polimero de N,N-dimetilacrilamida com ácido acrilico, ácido metacrilico, sulfonato de estireno e sodio, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropano sulfónico ou 2-hidroxietilmetacrilato; um co-polimero de 2-hidroxietilmetacrilato ou N-terc.-butilaminoetil metacrilato em que

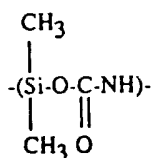
pelo menos 1 mole% das unidades mer se fazem reagir com um composto isocianato ou oxirano funcional vinilo; poli (etileno óxido) de 1000 a 10000MW, bis-(aminopropil) poli(etileno óxido) ou um bloco co-polivretano de óxido de poli(etileno) e polidimetilsiloxano dialcanol, com ou sem grupos de metacrilato terminal.

Uma ilustração mais preferida do polímero hidrofílico (A-2) é a poli-, N,N-dimetilacrilamida, um co-polímero de N,N-dimetil-acrilamida com ácido acrílico, ácido metacrílico, sulfonato de estireno e sódio, ácido 2-metacrilamido-2-metil-propanosulfônico, ou 2-hidroxiethyl metacrilato; álcool poli(vinílico) etoxilado ou hidroxietil celulose com 1 a 4 mol % de grupos OH reagidos com metacrilato de 2-isocianatoetilo, isocianato de m-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbenzilo ou metacrilato de glicidilo; óxido poli(etileno) ou óxido bis-(aminopropil)-polietileno de 900 a 8000MW revestido na extremidade com metacrilato de 2-isocianatoetilo, isocianato de m-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbenzilo ou metacrilato de glicidilo.

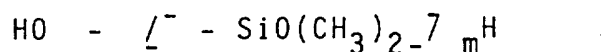
POLIMERO B

O polímero B-1 subjacente, estrutural a ser enxertado por transferência com um polímero A-1 é um polímero de crescimento passo-a-passo, contendo tipicamente éster, amida, éter, uretano ou ligações de ureia, com poliuretanos e sendo especialmente úteis as poliureias. Isto inclui os poliuretanos sintetizados facilmente por qualquer pessoa experiente no domínio da tecnologia de poliuretanos, pela aproximação de dois-componentes sendo um componente um co-polímero revestido com di-isocianato, o outro agente de cura di- ou tri-funcional, ou um poliol ou poliamida. Para o fim de preparação de lentes de contato os pré-polímeros preferidos são derivados a partir de poli-siloxano-di- ou tri-alcanóis ou aminas, pois são descritos por exemplo nas Patentes dos Estados Unidos da América No.4.136.250 e No.4.486.577 assim como a partir de tetra-alcanóis consistindo de poli-dialquilsiloxanos terminados com grupos dihidroxí e que são obtidos a partir dos referidos poli-siloxano-poli-alcanóis ou aminas por reação com excessos molares de um di-isocianato ou tri-isocianato, e que são reagidos subsequentemente num molde com uma quantidade equivalente de um composto semelhante ou poli-siloxano-polifuncional, como descrito na aplicação publicada da Patente Série No.250.200 editada em 28 de Setembro, 1988.

Também são úteis os poliuretanos contendo ligações de silil-uretano,



obtidos por reacção das pré-polimeros revestidos com poli-siloxanil-alquil NCO, atrás referidos, com um polisiloxano di- ou poli-siloxanol de estrutura



onde m é 2 a 50, e que são descritos na Aplicação editada da Patente Serie No.266.555, publicada em 3 de Novembro de 1988.

E possível evidentemente, combinar varios polióis e poli-siloxanois e trocar a ordem de síntese enquanto são seguidos os principios principais da síntese de poliuretanos.

Outros polimeros uteis são os poliuretanos ou poliésteres a partir de oxido de polietileno perfluorado e polipropileno oxidos dióis.

Outros polimeros de crescimento passo-a-passo úteis neste invento são os epoxi-resinas, preparadas a partir de di- ou poliepoxidos com agentes de cura

anidrido ou amina; os poli-tioéteres obtidos por reacção de di-tióis polimericos com di-epoxidos, ou de di-epoxidos polimericos com di-tióis; e borrachas silicone preparadas por reacção de hidretos de poli-siloxano com poli-siloxanos de vinilo substituído, poliionenos obtidos por poli-quaternização de di-halogenetos, como dicloroxileno, com compostos bis-amino terciario.

Uma ilustração preferida do polímero hidrofóbico (B-1) é um poliuretano ou poliureia, mais preferencialmente um poli-uretano. Ainda outra ilustração preferida de polímero hidrofóbico (B-1) é um poliuretano contendo cadeias de poli-dimetilsiloxanos de 500-10 000MW, ou um poli-uretano contendo flúor.

Ainda outra ilustração preferida do polímero hidrofóbico (B-1) é uma borracha silicone.

O polímero hidrofóbico (B-2) é um polímero de vinilo linear ou de ligações cruzadas, tais como onde o polímero de vinilo tem unidades estruturais recorrentes de formula I como aqui revelado anteriormente.

Os monómeros típicos para preparar o polímero B-2 inclui os acrilatos-lineares e ramificados alifáticos cicloalifáticos e aromáticos e aralifáticos e metacrilatos e as amidas e di-amidas correspondentes com átomos de carbono de 1 a 21 no grupo éster ou amida, tal como metacrilato de metilo, acrilato de 2-etilhexilo e N,N-dimetilacrilamida; assim como metacrilato de isobornilo, acrilato e metacrilato de ciclohexilo e acrilato e

metacrilato de trimetilciclohexilo; acrilato e metacrilato de fenilo e benzilo; acrilato e metacrilato de metoxietilo etoxietilo e etoxi-etoxietilo; ácido acrílico e metacrílico; monómeros também funcionalizados, tais como metacrilato de 2-hidroxietilo e metacrilato de glicidilo, maleato de dimetilo e fumarato e anidrido maleico; acetato de vinilo e propionato de vinilo, metil vinil éter e metoxi etilvinil éter; assim como 2-hidroxietil- e 4-hidroxibutil vinil éter, N-vinilpirrolidona; estireno e butil terc estireno.

Também são uteis os compostos di- tri- e poli-vinilo tais como dimetilacrilato de etilenoglicol, di-acrilato de neopentilglicol, triacrilato de trimetilol propano, ou divinilbenzeno.

Esta lista não pretende incluir todos, mas apenas alguns exemplos. Qualquer composto de vinilo po limerizável de radical livre ou de poli-vinilo é um monómero util no contexto deste invento, incluindo em especial também os monómeros contendo fluor e silicone como 1,1,2,2-tetra-hidroperfluoroalquil(met/-acrilatos, por exemplo, (met)acrilatos de C_6F_{13} -etilo ou metacrilato de hexafluoroisopropilo e metacrilato de tris-trimetilsiloxi sililpropilo.

Os polímeros (B-2) preferidos contêm 30 a 100 mol % de unidades mer de um acrilato de metacrilato de alquilo linear ou ramificado com 1 a 18 átomos de carbono no grupo alquilo; um acrilato ou metacrilato de cicloalquilo com 6 a 12 átomos de carbono no grupo cicloalquilo; acrilato ou metacrilato de fenilo e benzilo; estireno; acrilato contendo fluor, metacrilato ou monómero estirénico

com 3 a 21 átomos de fluor; um acrilato de e contendo átomos de Si, metacrilato ou monómero estirénico com 2 a 10 átomos de Si.

Também são preferidos os produtos de polimerização e co-polimerização com 80% (em peso) de monómeros de vinilo de poliésteres substituídos de vinilo curáveis por radiação ou calor macromérico, poliuretanos, poliureias ou poliéteres de 500 a 10 000MW como são descritos por exemplo nas Patentes dos Estados Unidos da América do Norte No.4.192.827 e 4.277.582, consistindo de poliéster poli-uretano óxido-, poli-propileno-óxido ou poli-tetra-metileno óxido glicol di- metacrilatos, ou nas Patentes dos Estados Unidos da América No.4.136.250 e 4.486.577, consistindo de polisiloxano-diol e triol-di- e trimetacrilatos. Devido à sua elevada permeabilidade ao oxigénio inerente tais polisiloxano-poli-metacrilatos são preferidos para a produção de lentes de contacto.

São especialmente preferidos os produtos de polimerização de misturas destes polisiloxanos de di- tri- ou tetra-vinilo substituído macroméricos com monómeros de vinilo nas razões de 80 a 20% de polisiloxano macromérico até 20 a 80% de monómero como descrito nas Patentes dos Estados Unidos da América 4.486.577 e 4.605.712.

Também são uteis os produtos de polimerização de derivados de di-vinilo de poliéter-dióis fluorados, como descrito, por exemplo nas Patentes dos Estados Unidos da América 4.440.918 e 4.569.962 e de perfluoro alquil dióis substituído, descrito na Patente dos Estados Unidos da América 3.968.066.

O PROCESSO

O processo do presente invento é um processo para a preparação de um produto de preferencia uma lente de contacto, contendo uma superficie polimerica hidrofílica molhável, pre-formada, verdadeiramente óptica, fina, de conformação continua, integral sobre uma forma de polímero essencialmente hidrofóbico, estando a referida superficie intimamente ligada e co-polimerizada através de uma multiplicidade de ligações covalentes distribuidas essencialmente uniformemente através da interface superficie polimerica total/substrato de polímero que compreende

(a) o revestimento de um molde com um primeiro polímero hidrofílico (A) que forma um filme, contendo este polímero pontos capazes de suportar subsequente co-polimerização com um monómero ou mistura de monómeros necessário para formar um polímero hidrofóbico (B).

(b) polimerização do monomero ou mistura de monomeros **necessarios** para formar o polimero hidrofóbico (B) em **contacto** com o molde revestido efectuando-se a co-polimerização com os pontos reactivos presentes no revestimento do molde para se atingir uma ligação intima por meio de uma multiplicidade de ligações covalentes, e

(c) libertação do produto a partir do molde.

O processo do presente invento consta de um primeiro revestimento da superficie de um substrato ou molde com o polimero A que forma a superficie; seguido por cura ou molde da reacção do segundo polimero B no substrato revestido ou no molde revestido e sua libertação a partir do molde depois da polimerização estar essencialmente completa.

As definições de (A) e (B) e os mais preferidos (A-1), (A-2), (B-1) e (B-2) para este processo são os descritos anteriormente em relação aos produtos do presente invento.

O revestimento pode ser alcançado facilmente quer por revestimento com cilindro quer por revestimento com faca se a superficie é plana, ou por pulverização ou revestimento de imersão se as superficies irregulares ou não-planas têm de ser revestidas. Muitas vezes têm de ser usadas agentes molhantes para assegurar boa molhadela da superficie molde, em especial esta superfície consta de plásticos pobremente moláveis, como o poli-propileno.

O processo deste invento pode ser efectuado com qualquer processo de moldagem reaccional, onde a parte moldada pode ser um artigo com forma, ou um filme ou fibra.

Os poliuretanos e poliureias e epoxi-
dos são resinas típicas formadas em moldes para preparar uma grande variedade de formas, quer como polímeros sólidos quer como espumas. As resinas acrílicas ou estirénicas são outra classe de polímeros muitas vezes formados em moldes, como são as borrachas de silicone.

Também podem ser formadas como filmes em superfícies poliuretanos de dois-componentes ou poli-uretanos de cura-humidade e as misturas (met) acrílicas podem ser usadas do mesmo modo para formar e curar filmes ou revestimentos por irradiação com UV ou feixes de electrões. Reacção-injecção-moldagem (RIM) é outro processo de manufac-
tura de plásticos útil no contexto deste invento que adiciona simplesmente um passo de revestimento-molde aos vari-
os processos de moldagem seguido pela transferência do re-
vestimento-molde a partir do molde para a parte moldada
cu filme, conferindo assim as suas propriedades de super-
fície únicas à peça manufacturada.

A vantagem do processo deste invento sobre outros processos de enxertia torna-se especialmente evidente quando se considera que não podem ser pré-fabri-
cados superfícies específicas, antes de liga-las a um substrato, mas quando se considera também que mesmo uma enxertia de baixa eficiência dará uma cada de superfície ligada permanentemente, uma vez que a enxertia sobre políme-
ros forma neste caso todas as ligações cruzadas do artigo,

e as cadeias de polímero de elevado revestimento em molde -MW necessitam apenas de relativamente poucos pontos de ligação.

O processo deste invento representa assim essencialmente o caso inverso de um processo de enxertia convencional onde é sempre a superfície que é o segundo polímero enxertado sobre um polímero pré-formado. Por essa razão, a enxertia convencional altera muitas vezes a superfície existente. As superfícies pré-formadas exactamente deste invento ficam inalteráveis e são também as superfícies do produto composto final.

Devido à natureza específica do processo onde os materiais de revestimento de superfície poliméricos está em contacto prolongado com a mistura de monómeros antes e durante a polimerização, pode ser aumentado por estes monómeros se existe compatibilidade mútua suficiente. Isto dá origem à formação de malhas de polímero de interpenetração (IPN) em adição à enxertia e à imobilização adicional da superfície enxertada por transferência.

Os próprios moldes podem ser feitos de plásticos, vidros, ou metal, mas se é efectuada uma polimerização de vinilo iniciada por UV têm de ser transparentes ao UV evidentemente. Muitas vezes quando são usadas moldes plásticos, é necessário ser adicionado um agente molhante redutor de tensão superficial ou um solvente orgânico à solução de revestimento com o fim de se alcançar boa molhabilidade. O processo de revestimento de imersão, pulverização, revestimento com -cilindro com faca ou de qualquer outro processo de revestimento vulgar-

mente usado. Os revestimentos usados para enxertia nos exemplos que se seguem têm espessuras de 0,5 a 1,0 microns.

Uma ilustração preferida deste invento é o uso de PVA, PVA etoxilado e hidroxilalquil celulose (HAC) para revestir moldes e substratos para o revestimento de poliuretano ou poliureia e borrachas silicone; e o uso de hidroxilalquil celulose (HAC) e HAC funcional metacrilato, PVA etoxilado (PVAE) e PVAE funcionalizado com metacrilato, polímeros contendo óxidos de polietileno (OPE) e polímeros contendo OPE funcionalizado com metacrilato e de poli-N,N-dimetacrilamida e co-polímeros de N,N-dimetilacrilamida para revestir moldes para formar polímeros de vinilo com o fim de alcançar superfícies molháveis.

Apesar deste invento ser dirigido principalmente para a síntese de produtos que contêm uma espessura efectiva de um polímero molhável, hidrofílico, num substrato mais hidrofóbico, que são, por exemplo, úteis como lentes de contacto e membranas, está dentro do âmbito deste invento inverter essencialmente a natureza dos polímeros (A) ou (B) e criar pelo menos e mesmo processo uma superfície mais hidrofóbica e/ou lipofóbica de um polímero (C) num substrato mais hidrofílico e/ou lipofílico de um polímero (D).

As superfícies hidrofóbicas são caracterizadas por uma elevada proporção de grupos alquilo ou alquilo; se estes grupos são parcialmente ou completamente fluorados estas superfícies são em adição lipofóbicas em vários graus, dependendo do grau de fluoração.

O presente invento refere-se a um produto que compreende a) uma superfície polimerica integral, pré-formada, fina, de conformação contínua de um polímero (c) hidrofóbico e/ou lipofóbico intimamente ligado através de uma multiplicidade de ligações covalentes distribuídas essencialmente uniformemente através de toda a interface da superfície polimerica/substrato do polímero num b) substrato de polímero que é molde reaccional e é um polímero (D) mais hidrofílico e/ou lipofílico.

Estes produtos tem de preferencia uma superfície polimerica de polímero (c) hidrofóbico e/ou lipofóbico que é de 0,1 até 500 microns de espessura.

O polímero (c) hidrofóbico e/ou lipofóbico é seleccionado a partir de um grupo consistindo de polímeros de vinilo insolúveis em água, polidienos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliuretanos ou poliureias e contém quer uma pluralidade de grupos funcionais "reactivos de crescimento passo-a-passo" (C-1) quer uma pluralidade de grupos funcionais "reactivos de crescimento - em cadeia".(C-2).

Os polímeros (c) hidrofóbicos e/ou lipofóbicos contêm pelo menos 20% em peso de fluor.

O polímero (D) mais hidrofílico e/ou lipofílico é um polímero (D-1) de crescimento passo-a-passo que é um poliéster, poliamida, poliimida, poliuretano, poliureia, resina epoxi ou poliioneno, ou é um polímero (D-2) de vinilo de crescimento em cadeia.

De preferência (D-1), e (D-2) têm o significado de (A-1) e (A-2), respectivamente, enquanto que (C-1) e (C-2) têm o significado de (B-2) e (B-1), respectivamente, como aqui revelado anteriormente.

Um processo para a preparação de um produto contendo uma superfície polimérica hidrofóbica integral, pré-formada, fina, de conformação, contínua e/ou lipofóbica numa forma de polímero mais hidrofílico e/ou lipofílico, estando a referida superfície intimamente ligada e co-polimerizada através de uma multiplicidade de ligações covalentes distribuídas essencialmente uniformemente através de toda a interface superfície polimérica)/substrato do polímero, compreende

a) o revestimento de um molde com um polímero (c) hidrofóbico que forma primeiro um filme e/ou polímero lipofóbico contendo este polímero pontos capazes de sofrer subsequentemente co-polimerização com um monómero ou mistura de monómeros necessário para formar um polímero (D) mais hidrofílico e/ou lipofílico,

b) a polimerização do monómero ou mistura de monómeros necessário para formar o polímero (D) mais hidrofílico e/ou lipofílico em contacto com o molde revestido, pelo que se efectua a co-polimerização com os pontos reactivos presentes no revestimento do molde para se alcançar com isso

uma ligação íntima por meio de uma multiplicidade de ligações covalentes, e

c) libertação do produto a partir do molde.

Numa ilustração preferida deste processo, o polímero (c) hidrofóbico e/ou lipofóbico é selecionado a partir de um grupo consistindo de polímeros de vinilo insolúveis em água, polidienos, poliésteres, poliéteres, poliamidas, poliuretanos, ou poliureias contendo quer uma pluralidade de grupos funcionais (C-1) "reactivos de crescimento passo-a-passo" quer uma pluralidade de grupos funcionais (C-2) "reactivos de crescimento em cadeia (radical livre)" e o polímero (D) mais hidrofílico e/ou lipofílico é ou um polímero (D-1) de crescimento passo-a-passo, que é um poliéster, poliamida, poliimida, poliuretano, poliureia, resina epoxi, ou poliioneno, ou um polímero de vinilo (D-2) de crescimento em cadeia.

Numa ilustração muito preferida o polímero (c) hidrofóbico e/ou lipofóbico contém pelo menos 20% em peso de fluor.

Os produtos que contêm uma espessura efectiva de um polímero (c) hidrofóbico e/ou lipofóbico enxertado sobre um polímero subjacente (D) mais hidrofílico e/ou lipofílico são úteis como membranas assimétricas, filmes de polímeros resistentes a solventes e solo, como folhas plásticas não molháveis e ou como membranas controladoras da taxa de libertação em dispositivos contendo ingredientes activos e são portanto outro objectivo deste invento.

O âmbito e utilidade deste invento é melhor demonstrado nos exemplos seguintes, muitos dos quais são dirigidos para a preparação de superfícies permanentes molháveis em silicone contendo polímeros uretícos como materiais de lentes de contacto.

Nos exemplos seguintes a molhabilidade dos polímeros é determinada qualitativamente - por manuseamento do polímero e julgando a sua sensibilidade ao tato - e quantitativamente por medidas de ângulo de contacto. Nos exemplos as medidas dos ângulos de contacto são efectuadas em amostras guardadas 3 dias em solução salina tamponizada de fosfato (PBS). Recuando os ângulos de contacto são obtidos em bolhas de ar a flutuar para o lado de baixo da amostra imersa em água destilada; avançando os ângulos de contacto são medidos em gotas de água depositadas na superfície das amostras depois da secagem superficial numa corrente de azoto.

A molhabilidade também é determinada, qualitativamente por observação do comportamento de retracção de uma gota de água espalhada ao longo da superfície com uma vara de vidro. Numa escala de 1 a 5, a representa retracção muito rápida e formação de filme de água descontínuo; 5 representa retracção nula e molhabilidade completa, ao mesmo tempo é observado bloqueamento e não-bloqueamento (escorregamento) das superfícies.

As temperaturas são dadas em graus centígrados.

Os seguintes Exemplos 1 a 11 descrevem-se na síntese de polímeros reactivos A solúveis em água, que podem ser quer co-activos com os polímeros (A-1) de condensação (de crescimento passo-a-passo), quer com polímeros de vinilo (A-2).

Exemplo 1

Síntese de óxidos de polietileno de vinilo-substituídos

1a: Síntese de dimetacrilato de óxido de polietileno

(tipo A-2)

São aquecidos até 60°C num balão com três tubuladuras, sob azoto, 43,5 g de polietileno óxido diol (0,03 moles, carbowax 1450). E adicionado gota a gota uma solução de 9,31 g (0,06 mole) de metacrilato isocianatoetilo (MIE) e 0,01 g de dibutilestanho dilaurato (DBTL) em 52,81 g de 1,1,1-tricloroetano (TCE) e depois de 1 hora é deixado arrefecer até à temperatura ambiente. Após 2 horas, a espectroscopia de IV não mostra traço de absorção de isocianato a 2270 cm⁻¹.

Usando o mesmo método são preparados numerosos dimetacrilatos macroméricos a partir de diois de oxido de polipropileno, diois de oxido de politetrametileno, diois de poliéster, diois de polisiloxano alquileno, diois substituídos de perfluoroalquilo e diois de éter de perfluoroalquilo.

1b: Síntese de dimetacrilato de oxido de polietileno

São adicionados 8,0 g de diol de oxido de polietileno pré-seco (0,001 moles, Carbowax 8000) a uma solução de 0,3103 g (0,002 mmoles) de metacrilato de 2-isocianato em 11 gramas de 2-butano (uretano seco com filtros moleculares) contendo 0,52 g de trietilamina. A reacção é agitada sob azoto a 50°C durante 2 horas quando a temperatura da espectroscopia de infravermelho não mostra traços adicionais de absorção de isocianato. O solvente é descarregado com uma corrente de azoto para dar origem a dimetacrilato PEO, sob a forma de um pó branco.

1d: Síntese de dimetacrilato PDMS-PEO-PDMS

São revestidos 32,0 g de diol de oxido de polietileno pré-seco (0,004 moles, Carbowax 8000) com 1,78 g de diisocianato de isoforona (0,008 moles) a 55°C usando 0,0117 g de catalisador de dibutilestanho dilavado. Depois de 3 horas as titulações de isocianato mostram a % teórica de NCO no ponto final.

São adicionados 8,35 g de um dipropanol de polidimetilsiloxano (0,008 moles, 1044 MW) ao diisocianato de oxido de polietileno e a reacção é agitada sob azoto. Depois de 24 horas a espectroscopia de IV não mostra traço de absorção de isocianato de 2270 cm^{-1} . São adicionados 1,24 g de metacrilato de 2-isocianatoetilo e 50 g de diclorometano ao PDMS-PEO-PDMS diol e a reacção é deixada sob agitação durante a noite a 35°C . A espectroscopia de IV não mostra traço de absorção de isocianato. O solvente é descarregado com uma corrente de azoto para dar o dimetacrilato de PDMS-PEO-PDMS, sob a forma de um solido branco (p.f. $54-56^{\circ}\text{C}$) soluvel em misturas de etanol/água.

Usando o mesmo processo é preparado um bloco de dimetacrilato-co-polimero usando um diol de poli dimetilsiloxano de 2150 MW.

1e: Síntese de dimetacrilato de PEO-PDMS- PEO

São cobertos 20,88 g de dipropanol de polidimetilsiloxano (0,02 moles, 1044 MW) com 8,89 g de diisocianato de isoforona (0,04 moles) entre 23 e 30°C usando como catalisador o dibutilestanho dilaurato. Depois de 18 horas as titulações de isocianato mostram a % teorica de NCO no ponto final. São adicionados 320 g de um diol de oxido de polietileno (0,04 moles, Carbowax 8000) ao isocianato de polidimetilsiloxano e a reacção é agitada sob azoto. Depois de 24 horas a espectroscopia de IV não mostra traço de absorção de isocianato a 2270 cm^{-1} .

São adicionados 3,10 g de metacrilato de 2-isocianatoetilo e 50 g de diclorometano ao diol PEO-PDMS-PEO e a reacção é deixada sob agitação durante a noite a 35^oC. A espectroscopia de IV não mostra traço de absorção de isocianato. O solvente é descarregado com uma corrente de vapor para dar o dimetacrilato de PEO-PDMS-PEO, sob a forma de um solido branco (p.f.: 56-58^oC) soluvel em misturas de etanol/água.

Usando o mesmo processo é preparado um bloco de dimetacrilato-co-polimero com um diol de polidimetilsiloxano de 2150 MW.

Exemplo 2

Sintese de polimeros reactivos, hidrofílicos, contendo grupos reactivos distribuidos ao acaso

São dissolvidos 10 g de dimetilacrilamida (DMA) e 2 g de metacrilato de t-butil-aminoetilo (BAMA) (0,02 moles) dentro de um balão em 20 g de acetato de isopropilo juntamente com 0,1 g de azo-bisisobutironitrilo (AIBN), pulverizadas com N₂ e polimerizado durante 10 horas a 65^oC, seguido por 3 horas a 75^oC, resultando numa solução viscosa de co-polimero funcional amino-secundário (tipo A-1), contendo uma média de 8,3 DMA unidades de/por molecula de BAMA (polimero No.2a). Por reacção com 1,86 g de IEM (0,012 moles) este polimero é transformado no cor-

respondente co-polímero funcional metacrilato do tipo A-2 (polímero No.2b) .

O desaparecimento do grupo -NCO é seguido por IV.

Podem ser preparados pelo mesmo processo uma grande variedade de co-polímeros amino-funcionais de/e derivados de vinilo-funcional, incluindo co-polímeros de metacrilato de 2-hidroxietilo, N-vinil pirrolidona, acrilamida, metacrilato de metoxipoliétileno glicol ou ácido metacrílico.

Exemplo 3

Um método alternativo para a preparação do polímero A-1 e A-2 do Exemplo 2 por polimerização em grosso:

São misturados 14,87 g de DMA e 8,33 g (0,045 moles) de metacrilato de t-butilamino etilo (BAMA) juntamente com 0,22 g de éter metil de benzofina (BME) um iniciador de UV. A mistura é desgaseificada varias vezes e polimerizada por exposição ao UV em moldes de botão redondo de polipropileno de 1 ml pois são usados convencionalmente para formar lentes de contacto "brancas".

Este método produz co-polímeros de MW elevado (tipo A-1) que depois de dissolução em metil etil cetona seca vão reagir com quantidades equivalentes de IEM para preparar o correspondente polímero de metacrilato -funcional (tipo A-2).

Exemplo 4

Síntese de polímero hidrofílico contendo grupos reactivos terminais por oligomerização de transferência em cadeia:

São dissolvidos 14,44 g de DMA e 1,08 g (0,01 moles) de tioglicerol em 10 g de metil etil cetona juntamente com 0,01 g de 2,2'-azobis (2,4-dimetilvalerilonitrilo) (VAZO-52). A mistura é agitada num frasco selado com tampa de enroscar num banho de água a uma temperatura de 60°C durante 20 horas. São adicionados à solução muito viscosa de poli-DMA terminado com hidróxi-propilo 3,1 g (0,02 moles) de IEM e 0,005 g de dibutilestano di-laurato (DBTL); são adicionados 10 g de metil etil cetona seca e a mistura foi agitada à temperatura ambiente durante 12 horas, tempo depois do qual toda a funcionalidade de isocianato tem desaparecido como determinado por IV.

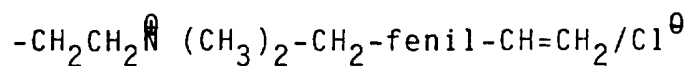
Usando o mesmo processo, são preparados uma grande variedade de polímeros terminados em metacrilato, por exemplo os dos exemplos 5 e 6.

Exemplo 7

Síntese de polímeros reactivos hidrofílicos por quaternização com cloreto de vinilbenzilo:

São dissolvidos 10 g de DMA e 1,1 g (0,07 moles) de metacrilato de dimetilaminoetilo dentro de um frasco de 10 g de acetato de isopropilo, juntamente com 0,1 g de AIBN. A mistura é polimerizada sob N_2 a $65^\circ C$. durante 5 horas, tempo depois do qual são adicionados 30 g de etanol e a reacção é continuada a $65^\circ C$ durante mais 3 horas.

A solução viscosa e limpa é adicionado 0,58 g (0,0038 moles) de cloreto de vinil benzilo (VBC) e a mistura é adicionada durante a noite a $65^\circ C$. O co-polímero-DMA resultante (tipo A-2) contém unidades pendentes de:



como pontos reactivos.

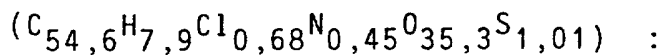
Exemplo 8

Síntese de polímeros hidrofílicos contendo grupos de vinilo terminal por quaternização (tipo-macromero).:

São dissolvidos 10 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) e 0,5 g de hidrocloreto de dimetilaminometano-tiol (0,0035 mole) dentro de um frasco em 10 g de etanol juntamente com 0,05 g de AIBN. Faz-se reagir a mistura sob N_2 a $65^\circ C$ durante 5 horas, formando-se uma solução viscosa de hema-oligómero-terminado em dimetilaminoetilo (tipo A-1).

São adicionados 0,32 g de cloreto de vinilbenzilo (VBC) (0,002 moles) e fazem-se reagir a $65^\circ C$ durante a noite, resultando num poli-HEMA com grupos de estireno terminal e contendo uma média de 21 unidades do HEMA por grupo estireno (tipo A-2). A análise elementar do co-polímero fragil seco confirma a sua estrutura

Análise para o polímero do Exemplo 8



% Cl	% N	% S
Valores calculados:		
0,68	0,45	1,01
Valores encontrados:		
0,9	0,4	1,0

Exemplo 9

Síntese de metacrilato -alcool de polivinilo funcional.

São dissolvidos 3 g de alcool de polivinilo (PVA) (MW=26.000, 98,6% hidrolizado) em 27 g de dimetil sulfoxido seco (DMSO) sob azoto a 65% num balão de tres tubuladuras. A solução é deixada arrefecer até à temperatura ambiente. Em seguida, são adicionados gota a gota, 0,25 ml de metacrilato de isocianato de etilo (IEM) e fazem-se reagir à temperatura ambiente durante 1 hora com agitação vigorosa. A partir da solução resultante de metacrilato -PVA funcional, é formado um filme liquido em MYLAR, que é transferido por imersão em água num sólido, filme de metacrilato -PVA livre - DMSO (tipo A-2).

Exemplo 10

Um método alternativo para a preparação de metacrilato -PVA funcional:

E deixado cair gota a gota 0,51 g de alcool polivinilico seco, Elvanol 90-50G, numa solução em agitação de 0,21 g de metacrilato de isocianatoetilo em 1,04 g de trietilamina. A mistura é agitada à temperatura ambiente até à análise de infravermelho mostrar o desaparecimento da absorvância de NCO.

A amostra é diluída para 2% de sólidos em H₂O e forma-se em filmes finos.

Exemplo 11

Síntese de metacrilato-hidroxi-etil celulose (HEC) funcional e álcool polivinílico etoxilado (EPVA):

11a: É adicionado hidroxi-etil celulose (1,12 g) (cellosize QP-100M; MW: 1.000.000) a uma solução agitada de 0,43 g de metacrilato de 2-isocianato de etilo (IEM) e 1,00 g de 10% de trietilamina / 90% de 2-butanona. A reação revela um meio isotérmico e é adicionado 1,903 g de 2-butanona para facilitar a agitação da mistura espessa. Depois de agitação da mistura durante 8 horas, a análise de IV da solução não mostra restos de -NCO na amostra.

É obtido 2% da solução aquosa ligeiramente turva por aquecimento da amostra a 50°C durante 2 horas e depois foi agitado durante a noite. O polímero contém uma ligação dupla por unidade de glucose de HEC.

11b: Usando o mesmo processo, HEC de 214.000 MW é também funcionalizado com IEM.

11c: E agitado 0,88 g (0,01 equiv) de PVA etoxilado ("Polysciences") com uma mistura em 3,1 g de uma solução a 10% de IEM (0,002 equivalentes), e 3% de trietilamina em metil etil cetona durante a noite e à temperatura ambiente, tempo depois do qual todo o NCO tem desaparecido a partir do líquido sobrenadante.

A mistura é dissolvida em água para dar 1% de uma solução límpida. Por secagem ao ar a 100°C é obtido um filme límpido, de ligação cruzada que se dilata em água até 94% (em contraste com PVA-E não modificado).

Exemplo 12-34

Síntese de borrachas de acrilato-polisiloxano com superfícies molháveis por enxertia por transferência do polímero tipo A-2.

Exemplo 12

Uma solução a 5% da solução de dime
tacrilato em 1,1,1-tricloroetano (TCE) do Exemplo 1 a é
pulverizada sobre uma folha de MYLAR espessa de 0,1 mm e
deixado secar, formando-se um filme translucido. A folha
de MYLAR revestida é usada para parecer um molde vidro
plano, 5 polegadas por 5 polegadas, com a parede interior
de MYLAR do molde e corda de silicone espessa de 1 mm actu-
ando como espaçador. O conjunto é agarrado juntamente por
ganchos com molas.

Neste molde é vertida uma mistura de
50% de polisiloxano-dimetilacrilato obtida por reacção em
primeiro lugar de 3 moles de diisocianato de isoforona com
2 moles de um bis-hidroxipropil-polisiloxano de 2400 MW,
seguido por terminação do pre-polímero diisocianato com
metacrilato de 2-hidroxietilo (como descrito na Patente dos
Estados Unidos da América No.4.486.577) 30% de acrilato de
2-etilhexilo (EHA) e 20% de metacrilato de metilo (MMA)
contendo 0,2% de éter de metil benzofina (BME) como inicia-
dor de UV: O molde é exposto à radiação UV durante 5
horas, tempo depois do qual é separado. A folha de polímero
é removida e levada em água a 80°C; as amostras são guarda-
das em solução salina tamponizada de pH igual a 7,4 durante
3 dias antes das medidas do ângulo do contacto.

Exemplo 13-18

Os polimeros do tipo A-1 e A-2 dos Exemplos 2a, 4, 5, 7, 8, 9 como soluções ajustadas para 10% solidos com etanol, são usados para extrair filmes em MYLAR usando uma faca de 0,003 polegadas. Os moldes são reunidos e usados para formar folhas de 1 mm de um acrilato de polisiloxano como descrito no Exemplo 12, mas consistindo de 70% de dimetacrilato de polisiloxano e 15% de cada um de metacrilato de metilo (MMA) e de acrilato de 2-etilhexilo(EHA). Depois do polimero ser removido, é lavado em água a 80°C durante 4 horas e seco. As amostras são cortadas e guardadas em solução salina tamponada com pH igual a 7,4 durante 3 dias. Recuando os ângulos de contacto são medidos pelo método das bolhas de ar em amostras imersas em água. Avançando os ângulos de contacto são medidas na superficie seca ao ar com água.

Na Tabela que se segue os ângulos de contacto para o polimero precursor com função não-vinilo (tipo A-1) encontram-se entre parentesis.

A tabela mostra que é obtida uma molhabilidade consideravelmente melhor com os revestimentos do polimero de função metacrilato do tipo A-2 do que com o polimero precursor com função não-metacrilato do tipo A-1, especialmente quando medido por recuo dos ângulos de contacto.

Exemplo	Polímero do do tipo A do exemplo	Ângulos Contacto (°)			
		Av.		Rec.	
		A-2	(A-1)	A-2	(A-1)
13	2	75	(96)	35	(50)
14	4	76	(102)	19	(42)
15	5	90	(102)	35	(42)
16	7	100	(92)	21	(43)
17	8	90	(100)	34	(49)
18	9	68	(95)	20	(50)

Exemplos 19-22

Enxertia por transferencia de hidroxietil-celulose (HEC) com (tipo A-2) e sem (tipo A-1) função metacrilato, sobre poliacrilato -polisiloxano consistindo de 70% de dimetacrilato - polisiloxano de exemplo 12, 20% de EHA, 5% de DMA e 5% de MMA; as folhas de MYLAR são revestidas com soluções a 0,5% de HEC e HEC. de função metacrilato do exemplo 11 usando uma faca de 0,003 polegadas.

As folhas revestidas são deixadas secar durante 10 horas ao ar e usadas como revestimentos de moldes, como descrito para moldar filmes espessos de 0,5 mm.

Depois da polimerização as folhas de polímero são ensopadas em etanol aquoso a 90% durante 12 horas para remover extractáveis, secos e depois testados como descrito.

Os resultados mostram que é obtida excelente enxertia só com HEC assim como com o HEC de função metacrilato.

Ex. do Ex.	Polímero (MW)	-A Tipo	MOLHABILIDADE POR:			
			Teste de retracção	Bloqueamento	Ângulo de contacto	
			Av.	Rec.		
19	(HEC) (1x10 ⁶)	A-1	5	NÃO	22	73
20	11a (HEC) (1x10 ⁶)	A-2 (A-1+IEM)	5	NÃO	25	36
21	(HEC) (214x10 ³)	A-1	5	NÃO	23	99
22	11b (HEC) (214x10 ³)	A-2 (A-1+IEM)	5	NÃO	23	45
Polímero do Exemplo 12. moldado só em MYLAR não revestido			1	SIM	95	45

Exemplo 23

Usando o mesmo processo que nos exemplos 12-22, é usado PVA etoxilado modificado por IEM do Exemplo 11c para a enxertia por transferencia sobre um polimero consistindo de 70% de dimetacrilato de polisiloxano do Exemplo 12, 17% de tris-(trimetilsiloxanil-sililpropilmetacrilato, e 13% de MMA. As superficies não bloqueadoras com excelente e permanente molhabilidade são obtidas (avançando o ângulo de contacto = 40° , recuando = 45°).

Exemplos 24a- - 24f:

Os dimetacrilatos de oxido de polietileno (PEO) e os dimetacrilatos de co-polimero bloco de polidimetilsiloxano -PEO dos exemplos 1b e 1c são dissolvidos em água para preparar soluções a 1% e são revestidas em folhas de MYLAR planas usando uma faca de 0,03 polegadas. Os filmes revestidos secos ao ar são usados como revestimentos de moldes para preparar polimeros de poli(acrilato-polisiloxano), como descrito no exemplo 23. Os resultados são apresentados na Tabela seguinte; a principal característica para estas superficies é o comportamento de não-bloqueamento de baixa fricção, quando comparado com o controle.

Ex. Poli- mero No.	Estrutura Esque- mática do Poli- mero PDMS-/[PEO]-PDMS MW	Aparecimento e comportamento no ESTADO SECO	Molhabilidade após 15hs. em água em ebulição	
			Ar/H ₂ O receding ¹⁾	H ₂ O/Ar adv. ²⁾
24a 1d	2150-[8000]-2150 + IEM	s/bloqueamento retracção média rápida cristali- nidade da super- fície	42	82
24b 1d	1044-[8000]-1044 + IEM	retracção média menos cristali- na	41	62
24c 1c	-[20000]- + IEM	superfície turva, cristalinidade retracção lenta	41	72
24d 1b	-[8000]- + IEM	retracção muito lenta cristalina	35	60
	[PEO]-PDMS-[PEO] MW			
24 1e	[8000]-1044-[8000] + IEM	sem bloqueamento muito cristalina retracção lenta	36	63
1e	[8000]-2150-[8000] + IEM	s/bloqueamento Retracção ligei- ramente cristali- na	25	56
	Não modificado	forte bloqueamen- to, retracção rápida	48	65

1) métodos das bolhas 2) gota fixa.

Exemplos 25 a 34

Enxertia por transferencia de outros
polisacarídeos de/e de proteínas sobre poliacrilato de
polisiloxano:

Solução aquosa a 1% dos polimeros
listados são moldados em MYLAR com uma faca de 0,003 pole-
gadas e depois de secagem ao ar durante 12 horas são usados
como descrito como moldes para moldar filmes espessos de
0,5 mm do poliacrilato de polisiloxano dos Exemplos 19
a 22. As folhas espessas de 0,5 mm moldados são trabalha-
das como descrito nos Exemplos 19 a 22 e testadas.

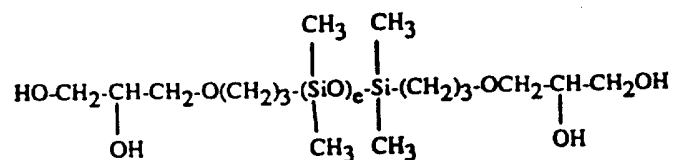
Todas as amostras são limpidas e
têm molhabilidade grandemente melhorada, em especial quando
julgado por tempo de retracção e comportamento ao bloquea-
mento.

Ex. Revestimento do polimero (tipo A-1)	Teste de retracção	MOLHABILIDADE POR:		Angulos de Contacto (°)	
		Bloqueamento		Adv.	Rec.
25 Dextrano, MW: 5×10^5	5	NÃO		99	14
26 Dextrano, MW: 15×10^3	5	NÃO		96	17
27 Hidroxipropilmetilcelulose (metocel ESO, DOW)	5	NÃO		65	38
28 Gelatina	4	NÃO		92	22
29 Pactina	4	NÃO		99	25
30 Albumina	4	NÃO		-	-
31 Glucose	4	NÃO		91	22
32 Glucosano	4	NÃO		73	21
33 Ácido Hialurónico	4	NÃO		90	22
34 Aminodextrano	5	NÃO		81	25

Exemplo 35

Síntese de tetra-metacrilato de polisiloxano

Poli-dimetil-siloxano-tetra-alcanóis de estrutura II:



onde e é 12, (26,7 g), 40 (19,49g) ou 77(19,0 g) faz-se reagir no meio com quantidade equivalente de metacrilato de isocianatoetilo (5,8 g; 3,53 g; ou 1,87 g) usando 0,02% de DBTL como catalisador até desaparecer todo o NCO (por IV). O tetrametacrilato resultante de MW 1846, 4024 ou 6907 e de conteúdos de dimetilsiloxano de 68,86 ou 92% respectivamente é usado como um co-monomero para preparar poliácridatos de polisiloxano uteis como materiais de lentes de contacto macios permeáveis ao oxigénio.

Exemplos 36 a 44

Usando o dimetacrilato de polisiloxano de exemplo 12, os tetrametacrilatos de polisiloxano do exemplo 35 e tris-trimetilsiloxisilil propilmetacrilato ($\text{Si}_4\text{-MA}$) são molhadas, folhas de borracha de acrilato-silicone de 0,5 mm de espessura usando MMA e dimetacrilato etileno glicol como outros co-mônómeros (0,2% de BME como fotoiniciador).

O molde HEC OP-100M (Union Carbide) em MYLAR a partir de solução de 0,5% com uma faca de 0,003' é usado como polímero A para enxertia por transferência num dos lados do molde, servindo o outro lado MYLAR com controle (numeros entre parentesis).

Ex.	COMPOSIÇÃO % Polisiloxano-				MOLHABILIDADE POR:	
	di-MA (Ex. 12)	tetra-MA (Ex. 35)	e	MMA	Teste de retracção (controlo entre parentesis)	Bloqueamento
36	70	15	12	15	5 (1)	NULO (SIM)
37	70	15	40	15	5 (1)	NULO (SIM)
38	70	15	77	15	5 (1)	NULO (SIM)
39	70	30	12	-	5 (1)	NULO (SIM)
40	70	30	40	-	5 (1)	NULO (SIM)
41	70	30	77	-	5 (1)	NULO (SIM)
Si4-MA						
42	70	15		14.5	5 (1)	NULO (SIM)
43	70	17		12.5	5 (1)	NULO (SIM)
44	70	20		9.5	5 (1)	NULO (SIM)
Angulos de Contacto (°)						
					Adv.	rec.
				Ex. 42	53 (91)	27 (49)

Exemplos 45-50

Síntese de poli-N,N-dimetilacrilamida(DMA) e co-polímeros-DMA iónico:

São dissolvidos 10,9 g de N,N-dimetilacrilamida (DMA) e 2,58g de ácido metacrílico (AMA) em 40g de água juntamente com 0,07 g de VAZO-52 como iniciador. Depois de purgar com azoto a mistura é agitada num frasco a 60°C durante 18 horas. A solução muito viscosa é diluída com água para dar 260 g de uma solução de polímero a 5,3%.

Usando essencialmente o mesmo processo, são preparados os co-polímeros listados como soluções aquosas incluindo um homopolímero de DMA. Depois da diluição para 0,5% com água e da adição de 0,01% de LODYNE S-100 (um surfactante fluoroquímico; CIBA-GEIGY) os filmes são moldados em MYLAR, usando uma faca de 0,03 polegadas e usados como revestimentos de molde para formar composições de poliacrilato-polisiloxano do exemplo 42.

Também usado como revestimento do molde é poli-N-vinil pirrolidona (PVP) (90.000 MW, GAF Corp.), aplicado como os outros polímeros; é usado MYLAR não tratado como controlo.

Todos os polimeros são transparentes têm superfícies extremamente molháveis e escorregadias, que ficam assim mesmo após 15 horas em água em ebulição e permanecendo durante 96 horas a 80°C.

Ex.	COMPOSIÇÃO DO POLIMERO %	MOLHABILIDADE POR:		
		Retracção	Bloqueamento	Angulo de contacto recuo
45	$[-(DMA)_{11}(MAA)_3]_n$	5	Bloqueamento nulo	19
46	$[-(DMA)_{11}(AMPS)_3]_n$	5	Bloqueamento nulo	16
47	$[-(DMA)_{11}(DMAEMA)_3]_n$	5	Bloqueamento nulo	23
48	$[-(DMA)_{22}(DMAEMA)_3-(AMPS)_3-]$	5	Bloqueamento nulo	<10
49	PVP (K-90; GAF Corp.)	5	Bloqueamento nulo	31 ²⁾
50	poly-DMA	5	Bloqueamento nulo	18

1) AMPS: ácido 2-metacrilamido-2-metilpropanosulfónico
DMAEMA : N,N-dimetilaminoetilmetacrilato

2) 13⁰ após meia hora em água em ebulição; 22⁰ após 96 horas a 80⁰C.

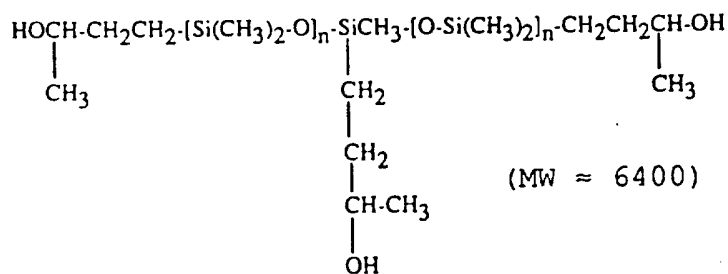
O polímero não modificado servindo como controle exibe tempo de retracção muito rápida (1) bloqueamento e um ângulo de contacto de recuo de 53⁰.

Exemplos 51-70

Utilidade de enxertia por transferência sobre polímeros de poli-condensação (crescimento passo-a-passo) usando polímeros do tipo A-1, como revestimentos do molde.

Exemplo 51

E usada uma solução aquosa a 5% de álcool polivinílico (APV, 99% hidrolizado, MW:116.000) para preparar um filme espesso de 1 micron numa folha MYLAR por revestimento faca e secagem ao ar. A folha de MYLAR revestida é usada para forrar um molde de vidro, como descrito no Exemplo 1. Neste molde é vertida uma mistura de 19,57 g (2,67 mmoles) de tri-isocianato poli-dimetilsiloxano, obtido por reacção de 1 mol de um triálcool-polisiloxano de estrutura geral:



com 3 mol de diisocianato de isoforona e 1,22 g (3,87 mmoles) de octametiltetrasiloxano diol (TSiD) $\text{HO-(Si(CH}_3\text{)}_2\text{-O)}_4\text{-H}$ contem, e contendo 0,01% de DBTL como catalisador.

O molde é aquecido até 60°C durante 12 horas e separado. É obtido uma borracha de silicone-0-silil-uretano flexível, limpa com superfícies extremamente molháveis, que ficam mesmo depois de permanecendo 4 dias em água a 80°C.

Exemplo 52-

Usando o mesmo processo e revestimento do molde como no Exemplo 51 é moldado um polisiloxano 0-silil-poliuretano mas usando em vez de B-1 uma mistura de 21,55g (3,28 mmoles) do polidimetil-siloxano-triisocianato obtido por reação de um 1 mol de um PDMS-trialcanol de MW ~6700. (Dow Corning Fluido silicone '1248') com 3 mol de diisocianato de isoforona, e 1,55g (4,94 môle) de

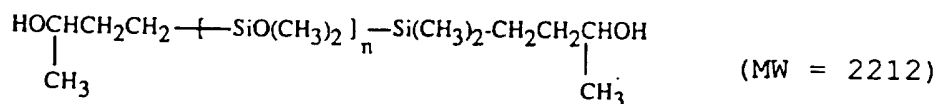
octametiltetrasiloxano diol, contendo 0,01% de DBTL como catalisador.

Exemplo 53

Usando o processo (e mesmo) que no Exemplo 51 é moldado uma folha de borracha de polisiloxano poliuretano entre folhas de MYLAR revestidas por PVA, mas usando para a composição de poliuretano uma mistura de 15,40 g (2,09 mmole) do PDMS-triisocianato do exemplo 51 e 0,87 g (3,13 mmole) de 1,3-bis-(hidroxibutil)tetrametil disiloxano (BHTSi).

Exemplo 54

Usando o mesmo processo que no Exemplo 51 é moldado um polisiloxano-poliuretano entre folhas de MYLAR revestidas por -PVA, mas usando uma mistura de 13,89 g (2,00 mole) do PDMS-triisocianato do Exemplo 52 e 6,64 g (3,00 mmole) de um polidimetilsiloxano di-alcanol (MW 2212) de estrutura:



As folhas preparadas nos exemplos 51 a 54 são lavados com água quente (60°C) durante 4 horas e secas.

As folhas de borracha flexíveis não-unidas limpidas são re-molháveis imediatamente e são escorregadias ao tacto. Depois de lavagem durante 4 horas em água a 60°C e de armazenagem durante 3 dias em solução salina tamponizada, são medidos os seus ângulos de contacto:

Polimero do	Ângulos de contacto, (°) *	
	Av.	Rec.
Example		
51	35 (91)	14 (24)
52	32 (86)	20 (22)
53	77 (97)	23 (33)
54	71 (98)	24 (26)

* valores para controlos não tratados entre parentêsis

Exemplo 55-56

Usando os polimeros de função-hidroxi e -amino descritos nos exemplos 2 e 8, mas sem terem reagido com IEM, como revestimento de moldes reactivos A-1, são preparados os polisiloxanos -poliuretanos como no Exemplo 53 e é medida a sua superficie de molhabilidade.

Em ambos os casos a molhabilidade é grandemente aumentada em relação ao controlo.

Ex.	A-1 do Ex.	Angulos de Contato (°) *		MOLHABILIDADE POR	
		Av.	Rec.	Teste de retracção	Bloqueamento
55	8	75 (92)	26 (42)	4 (1)	NULO (SIM)
56	2a	88 (95)	31 (46)	4 (1)	NULO (SIM)

* valores para controlo não tratados entre parêntesis.

Exemplos 57-62

Os exemplos seguintes mostram o efeito de varios revestimentos de molde reactivos hidrofílicos na molhabilidade de PDMS-poliuretanos. O poliuretano é preparado de acordo com o processo do Exemplo 51 a partir de um poli-dimetil siloxano-trialcanol de MW 6400 reagido com diisocianato de isoforona (IPDI) e um poli-dimetilsiloxano.-di-alcanol de MW 2212.

Os revestimentos do molde para exerctia por transferencia são aplicados como soluções aquosas a 1% com uma faca de 0,003 polegadas, seguido por secagem ao ar durante 12 horas.

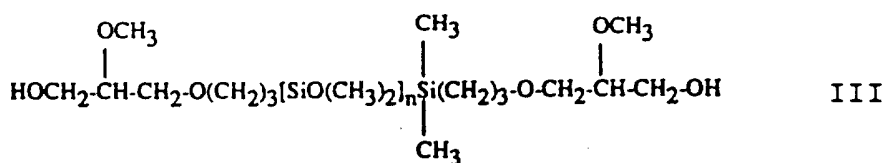
Ex. No.	Revestimento do polimero - A	MOLHABILIDADE POR				Bloqueamento
		Angulos de Contacto	Teste de retracção	Bloqueamento		
		Av.	rec.			
(Valores para superficies não revestidas entre parentesis)						
57	Hidroxietil celulose M214,000	66° (104)	20 (48)	5 (1)	NULO	(SIM)
58	Hidroxietil celulose M1,000,000	67° (104)	20 (49)	5 (1)	NULO	(SIM)
59	Hidroxipropil celulose	65° (97)	23 (47)	5 (1)	NULO	(SIM)
60	Pectina	76° (98)	27 (51)	5 (1)	NULO	(SIM)
61	Hidroxipropilmetil-celulose (Metocel ESO, DOW)	74° (97)	26 (49)	5 (1)	NULO	(SIM)
62	Aminodextrano	65° (97)	23 (50)	5 (1)	NULO	(SIM)

Exemplo 63

O 0-silil-poliuretano do Exemplo 51 é moldado como uma folha de 1 mm entre MYLAR revestido com hidroxietil celulose (MW=1 × 10⁶). É obtido uma borracha de silicone extremamente molhável limpida com ângulos de contacto de 23^o avançando e recuando de 17^o, respectivamente.

Exemplo 64-67

São preparados pré-polímeros de poli siloxano revestidos com -NCO por revestimento com IPDI poli siloxano-dialcanóis das estruturas seguintes:



onde n é 10, 24 ou 50. Usando o processo do Exemplo 51, estes pre-polímeros (III) são usados para formular e moldar poliuretanos de 2-componentes, usando quantidades equivalentes de poli-siloxano-tetraalcanóis de estrutura II, como

apresentado no Exemplo 35, onde e é 12, 40 ou 77.

Estes polisiloxano uretanos são moldados em moldes de vidro revestidos com MYLAR que são revestidos com os polimeros hidrofílicos indicados como descrito no exemplo 51; os resultados são apresentados na tabela seguinte, com os valores para o controlo não modificado entre parentesis (moldes entre folhas não revestidas por MYLAR).

Exemplo	Polimero preparado a partir de		Revestimento hidrofílico A-1
	III com n	+ II com e	
64	10	40	hidroxietyl celulose
65	24	77	Etoxilado
66	50	12	Pectina
67	24	12	Hidroxi-propil celulo <u>se</u> .

Exemplo	Molhabilidade (controle não modificado entre parentesis)			
	Por teste de re-tracção	Por bloqueamento	Por angulos de contacto (o) Av.	Rec.
64	5(1)	Nulo(Sim)	66 ₊₃ (86 ₊₂)	27 ₊₃ (39 ₊₁)
65	5(1)	Nulo(Sim)	42 ₊₁ (85 ₊₂)	18 ₊₂ (24 ₊₂)
66	5(1)	Nulo(Sim)	50 ₊₁ (86 ₊₁)	17 ₊₂ (23 ₊₂)
67	5(1)	Nulo(Sim)	74 ₊₃ (86 ₊₂)	(20 ₊₁)(28 ₊₂)

Exemplo 68

Sintese de filmes de baixa fricção, molháveis

Uma folha MAYER é revstida com poli N,N-dimetilacrilamida (PDMA), usando uma solução aquosa a 5% e 0,02% de surfactante fluorado LODYNES-100 (CIBA-GEIGY) como agente molhante e uma faca de 0,003 polegadas. O filme de PDMA seco tem uma espessura ~4 microns. Este filme é superrevestido com uma mistura de monómeros consistindo de 48% de poli-tetra-metileno-oxido-dimetacrilato (Polite-trametileno oxido diol (MW 2000) reagido com 2 moles de diisocianato de isoforona, seguido por terminação com 2-hidroxiethylmetacrilato), 32% de metacrilato de 2-hidroxiethyl,

16% de N,N-dimetilacrilamida e 4% de trimetilolpropano trimetacrilato, e contendo 1% de diacetoxiacetofenona (DEAP) como iniciador de UV. O revestimento é exposto à irradiação -UV durante 10 minutos sob azoto, e tirado do suporte MYLAR.

E obtido um filme espesso de 0,2 mm limpo, resistente, que é de alicerca de borracha e não-molhável no lado de revestimento, enquanto que o lado en_xer_tado -PDMA é extremamente molhável e revela fricção muito baixa e resistencia elevada à abrasão no estado molhado, mas é não-bloqueio no estado seco.

Exemplo 69

E repetido o processo do Exemplo 68, usando o mesmo revestimento do molde por poli(di metil acrilamida) hidrofílico, mas como monómeros para o poli-mero B uma mistura de 50% (em peso) Rf-metracrilato de etilo, onde Rf representa um grupo C_nF_{2n+1} com uma distribuição de extensão de cadeia de $n = 6/8/10/12 = 0,2/70,3/26,0/1,6$ (% em peso); 49,8% de metacrilato de metilo e 0,2% de etileno glicol, dimetilacrilato. Depois de irradiação -UV, é retirado um polímero limpo, duro, do substrato MYLAR, que tem uma superfície completamente molhável e escorregadia no estado molhado no lado de contato MYLAR mas é extremamente hidrofóbico no lado oposto, não modificado.

Exemplo 70

Síntese de borracha silicone molhável por enxertia de transferência:

Uma mistura de poli(dimetilsiloxano terminado em vinilo e agente de cura poli(metilhidrogenosiloxeno) (um sistema disponível comercialmente a partir da Dow Corning, sob SYLGARDTM - 184) é desgaseificada e vertida num molde de vidro (25 × 25 cm, espessador de borracha de 0,5 mm) revestido com MYLAR que é revestido com um filme de polivinilálcool etoxilado (EPVA), como descrito no exemplo 51. Depois de 4 horas a 65^o e 1 hora a 85^oC, é removida uma folha de borracha silicone limpa. Tem uma superfície completamente molhável e baixa-fricção, não é afectada por água em ebulição durante 1 hora e não é desgastada para limpeza de abrasivo Opticean (300 fricções manuais). Em contraste, uma folha de borracha silicone sintetizada na ausência do revestimento de molde de EPVA é extremamente hidrofóbica e fortemente bloqueador.

Os exemplos que se seguem demonstram a utilidade da enxertia por transferência para a síntese de lentes de contacto de borracha silicone molháveis.

Exemplo 71

Síntese de lentes de contacto polisiloxano-uretano poliacri-
lato molháveis

Os moldes das lentes de contacto do propileno são revestidas por imersão com solução a 0,5% de hidroxietil celulose (HEC QP-1000M Union Carbide) em 50% de etanol aquoso e contendo 0,01% de surfactante fluorado LODYNE S-100; CIBA-GEIGY). Os moldes são deixados secar durante 1 hora a 50°C e são depois usados para moldar lentes por deposição de 2 gotas de uma solução de moldagem na parte côncava, fechando o molde, tapando-o e expondo-o ao UV durante 2 horas, seguido por aquecimento a 80°C durante 2 horas. A solução de moldagem consta de 70 partes de dimetacrilato poli-dimetilqiloxano do exemplo 12, 20 partes de acrilato de 2-etilhexilo, 5 partes de N,N-dimetilacrilamida e 5 partes de metacrilato de metilo e contem 0,2% de BME como foto-iniciador e 0,1% de peroctoato de butilo-terciario como iniciador termico.

Depois de terminada a polimerização, o molde é separado e as lentes são removidas por dilatação em etanol aquoso a 70%. Depois de lavagem durante 5 minutos em água em ebulição, a lente limpa e completamente molhavel é equilibrada em solução salina de pH igual a 7,4.

Exemplo 72 a-d

Usando o mesmo processo que no exemplo 71, as lentes de contacto são preparadas por polimerização de 70 partes de polidimetilsiloxano dimetacrilato do exemplo 12, 20 partes de tris-(trimetilsiloxi)sililpropil metacrilato, 9,5 partes de metacrilato de metilo e 0,5 partes de dimetacrilato de etileno glicol e contendo 6% de metil etil cetona, em moldes revestidos por imersão com (a) metacrilato funcional hidroxietil celulose do exemplo 11a; (b) ionómero -p-DMA usado no exemplo 48; (c) poli-dimetilacrilamida do exemplo 50; e (d) PVA etoxilado ("Polyscience").

As lentes obtidas com todos os quatro revestimentos são limpidas, flexíveis e muito molháveis.

Exemplo 73

Síntese de lentes de contacto de polisiloxano-poliuretano molháveis

Os moldes das lentes de contacto de polipropileno são revestidas por imersão com uma solução de 0,8% de hidroxietil celulose (HEC QP-100m, Union Carbide MW 1.000.000) em isopropanol aquoso contendo 0,1% de surfactante fluorado (LODYNE S-100, CIBA-GEIGY). Os moldes

são secos durante a noite a 50°C e depois usados para moldar lentes por depósito de 2 gotas de uma solução de moldagem na parte concava, fechando o molde, prendendo-o, com ganchos e cura a 80°C durante uma hora. A solução de moldagem consta de 6,68 g (1,04 mmole) de polidimetilsiloxano triisocianato (MW 6400) e 0,44g (1,58 mmole) de bis-(4-hidroxibutil)tetrametildisiloxano (Exemplo 52) contendo 0,02% de catalisador de DBTL. Depois da cura, o molde é aberto e é obtida uma lente de contacto altamente molhável.

Exemplo 74

Os moldes das lentes de contacto de polipropileno são revestidos por imersão com uma solução aquosa a 2% de álcool poli(vinílico) etoxilado ("Polysciences") contendo 0,1% de surfactante fluorado (LODYNE S-100, CIBA-GEIGY). Os moldes são secos durante a noite a 50°C e depois usados para moldar lentes por depósito de duas gotas de uma solução de moldagem na parte concava, fechando o molde, prendendo-o, com ganchos, e fazendo a cura a 80°C durante uma hora. As soluções de moldagem constam de 5,49 g (1,156 mmole) de polidimetilsiloxano diisocianato (MW 4200) e 0,71 g (0,578 mmole) de tetra-hidroxi polidimetil siloxano (MW 1200) (Exemplo 65), contendo 0,02% de catalisador DBTL.



Depois da cura o molde é aberto e é obtida uma lente de contacto altamente molhável, limpida.

Exemplo 75

Durabilidade de revestimentos de enxertia-por-transferencia à abrasão.

Os materiais do exemplo 52 são desgastados por um "crockmeter" e uma solução de limpeza de lentes abrasiva. A comparação de angulos de contacto para as amostras desgastadas e as de controlo mostra que a molhabilidade da superficie não é diminuida por abrasão.

(1) E aplicado um abrasivo de limpeza, de lentes de contacto, OPTICLEAN, contendo particulas de silica à amostra de 1,00 mm de espessura e friccionando com os dedos durante minutos por aplicação, durante um total de 50 minutos.

Angulos de Contacto: Avançando : H₂O/Ar (1)

Recuando : Ar/H₂O (2)

depois da abrasão	(1) 44° ± 4°	(2) 23° ± 1°
antes da abrasão	40° ± 2°	19° ± 2°
amostra não revestida	98° ± 2°	30° ± 2°

(2) Teste de "Crockmeter"

Uma peça de 6 polegadas (15,24 cm) do mesmo borracha de uretano-silicone revestida com PVA do exemplo 52 é grudada dentro de um recipiente de alumínio e colocado debaixo do braço de "crockmeter" que tem uma massa de 1343 gramas. Uma segunda peça de borracha enxertada -PVA é presa com ganchos à volta do cilindro de flexi-vidro à extremidade do braço de crockmeter. O recipiente é cheio com 1/4 polegada (6,35 mm) de água destilada e o material é desgastado com uma pancada de 5 1/2 polegadas (14 cm) 24.000 vezes.

Angulos contacto:	Avançando: H ₂ O/Ar	Recuando Ar/H ₂ O
depois da abrasão:	56° ± 2°	26° ± 1°
antes da abrasão	40° ± 2°	19° ± 1°

Exemplo 76

Sintese de moldes de poliuretano com superficies muito molháveis.

(a) O óxido de polipropileno ,MW1000, (1,58g 1,55 mmoles) é misturado com 11 equivalentes de butanodiol (1,53 g, 17,07 mmole) e doze equivalentes de 2,2,4-trimetilhexano diisocianato (TMDI) (3,91 g 18,62 mmole) com agitação a 45°C. As formulações tornam-se soluveis depois de 90 minutos a esta temperatura e é vertida num quadrado de 5

polegadas (12,7 cm) por molde espesso de 1,00mm, superfície do qual é revestida com HEC a partir de uma solução de 0,8% como anteriormente descrita.

A mistura é curada a 80°C durante 10 horas sem catalisador. O poliuretano com HEC enxertado é removido facilmente a partir do molde MYLAR e é lavado com água a 50°C durante as 4 horas. Fica uma superfície altamente molhável no uretano.

(b) são agitados 5,30 g (58,81 mmoles) de butanodiol e 12,35 g (58,81 mmole) a 50°C com 6 mg de catalisador DBTC. A solubilidade ocorre dentro de 60 minutos e a formulação é vertida num molde revestido por HEC espaço de 1,0 mm quadrado de 5 polegadas (12,7 cm) como anteriormente descrito.

A cura é completa depois de 6 horas a 80°C. O poliuretano é removido a partir de molde e lavado em água a partir de 50°C durante 4 horas, deixando uma superfície altamente molhável.

Exemplo 77

Formação de uma superfície hidrofóbica integral num polímero muito hidrofílico por enxertia por transferência:

Uma folha de MYLAR é revestida por faca a partir de uma solução de/a 0,5% de 1,1,2-trifluoro-tricloro etano (FREON₁₁₃) com um perfluoroalquilo substituído 1,2-polibutadieno de 500.000 MW, obtido por adição de radical-livre de perfluoroalquil-etileno-tiool ($C_8F_{13}/C_8F_{17}/C_{10}F_{21}$ razão ~ 1/2/1) sobre 1,2-polibutadieno (RB 610, JSR CO.) e contendo 53% de fluor e 6% de enxofre. São usados os revestimentos de 0,001 mm de espessura fluorados e de vinilo-insaturados como revestimentos de moldes para 4" x 4" moldes (10,16 cm x 10,16 cm), de 0,5mm de espessura. Os moldes são cheios com uma mistura de 35 partes de N,N-dimetilacrilamida, 65 partes de 2-etilhexil acrilato e contendo 0,1% de dimetacrilato de etileno glicol e 0,2% de éter metil benzoína.

O molde é exposto ao UV durante 5 horas, tempo depois do qual a folha de polímero é removida, que é limpa e muito hidrofóbica (não-molhável).

Exemplo 78

10 g do polímero composto do Exemplo 77 são imersos em água destilada e a baixa taxa de levantamento da água é medida e comparada com a de um polímero controle da mesma composição total, mas sem camada superficial enxertada. Enquanto que o controle atinge o seu conteúdo em/de água de 14% (em peso de polímero inchado) depois de apenas um dia, o composto polímero do exemplo 77 tem ganho apenas 2% de água após 1 dia e atinge o seu equilíbrio em conteúdo de água de 14% apenas depois de um mês de imersão. A taxa de secagem é do mesmo modo muito baixa e a superfície do polímero fica macia, brilhante, e não-unida.

Os exemplos mostram que a taxa de difusão de água e presumivelmente, de soluções aquosas ou orgânicas podem ser controladas e influenciadas sobre uma gama de taxas de difusão.

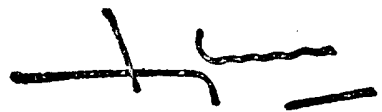
Exemplos 79-82

Uma solução de 0,5% de poli-(dime-tilacrilamida) MW_w aproximadamente 1×10^6 , por GPC) em água e contendo 0,01% de LODYNE S-100 como agente mo-lhante, é revestida sobre uma folha de MYLAR revestida, usando uma faca de 0,003 polegadas.

Seguindo o processo do Exemplo 12, o revestimento é seco a $50^{\circ}C$ durante uma hora e folhas cortadas de 4×4 polegadas de MYLAR revestido por p-DMA são usadas para revestir moldes de vidro, para moldar fo-lhas poli-acrilicas com a composição listada em seguida.

O polisiloxano-dimetacrilato usando nestes exmeplos é obtido quer por reacção de 1 mmol de α , w-bis-hidroxipropilpolisiloxano de 2400 MW, com, primeiro, 2 moles de diisocianato de isoforona, seguida por terminação com 2 moles de 2-hidroxietil metacrilato (=PDMS-di-uretano MA); exemplos 79-81); ou por reacção de 1 mol de α ,w-bis-aminopropil polisiloxano de 1766 MW com 2 moles de 2-isocianato-etil metacrilato (= PDMS-ureia-diMA; exemplo 82).

Exemplo No.	Composição do polimero	%
79	PDMS-di-uretano MA	40
	$C_6F_{13}CH_2CH_2OCO-CH=CH_2$	40
	metoxi-etil-acrilato	20
80	PDMS-di-uretano MA	48
	hexafluoro-isopropil metacrilato	28
	ácido metacrílico	9
	etilenoglicol dimetacrilato	15
81	PDMS-di-uretano MA	35
	trifluoro-etil metacrilato	28
	trimetil-ciclohexil metacrilato	18
	ácido metacrílico	9
	etileno glicol dimetacrilato	10
82	PDMS-ureia -di MA	35
	hexafluoro-isopropil metacrilato	28
	trimetil-ciclohexil metacrilato	28
	ácido metacrílico	9



As folhas de polímero, juntamente com os revestimentos do molde enxertado p-DMA, são libertados dos moldes e têm superfícies de baixa-fricção extremamente molháveis.

No exemplo 79 é obtido um polímero de baixo módulo, macio, que é útil como um material de lente de contacto macio; nos exemplos 80 a 82 são obtidos polímeros de módulo elevado, rígidos, que são úteis como materiais de lentes de contacto permeáveis aos gases, rígidos.

REIVINDICAÇÕES

1ª.- Processo para a preparação de um produto contendo uma superfície polimerica hidrofílica molhável, pré-formada, opticamente perfeita, fina, contínua, integral, sobre uma forma polimerica essencialmente hidrofóbica, estando a referida superfície intimamente e co-polimerizada através de uma multitudine de ligações covalentes distribuidas essencialmente de forma uniforme através da interface da superfície polimerica total/substrato do polimero, caracterizado por compreender:

(a) o revestimento de um molde com um primeiro polimero hidrofílico de formação de filme (A), contendo este polimero pontos capazes de suportar a co-polimerização subsequente com um monómero ou mistura de monómeros necessario para formar um polimero hidrofóbico (B),

(b) a polimerização do monomero ou mistura de monómeros necesarios para formar o polimero hidrofóbico (B) em contacto com o molde revestido com o fim de se efectuar a co-polimerização com os pontos reactivos presentes no revestimento do molde para se atingir com isso a ligação intima por meio de uma multiplicidade de ligações covalentes, e

(c) a libertação do produto a partir do molde.

2ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o produto ser uma lente de contacto.

3ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado por a superfície polimerica hidrofílica do polímero hidrofílico (A) ter de 0,1 a 500 microns em espessura.

4ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o polímero hidrofílico (A) ser um polímero (A-1) que contém uma pluralidade de grupos funcionais "reactivos de crescimento por passos" e ser seleccionado a partir do grupo constituído de polímeros de vinilo, polímeros de hidratos de carbono, óxido de polietileno, ou polímeros contendo óxido de polietileno, e poliaminas solúveis em água, ou é um polímero (A-2) essencialmente solúvel em água contendo uma pluralidade de grupos funcionais "reactivos de crescimento em cadeia (radical livre)".

5ª.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o polímero hidrofílico (A) ser um polímero (A-1) que contém uma pluralidade de grupos funcionais "reactivos de crescimento por passo", e ser seleccionado a partir do grupo consistindo de polímeros de vinilo solúveis em água, polímeros de hidratos de carbono, óxido de polietileno ou polímeros contendo óxido de polietileno e poliaminas.

6ª.- Processo de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por o polímero hidrofílico (A-1) ser álcool poli(vinílico), álcool poli(vinílico)etoxilado, hidroxialquil-celulose ou um copolímero de acrilato de 2-hidroxietileno, metacrilato de 2-hidroxietileno ou metacrilato de aminoalquilo com N,N-dimetacrilamida ou N-vinilpirrolidona.

7ª.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o polímero hidrofílico (A-1) ser um álcool poli(vinílico) álcool poli(vinílico)etoxilado ou hidroxietil-celulose.

8ª.- Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o polímero hidrofílico (A) ser um polímero (A-2), essencialmente solúvel em água contendo uma pluralidade de grupos funcionais "reactivos de crescimento em cadeia (radical livre)".

9ª.- Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o polímero hidrofílico (A-2) ser poli-N-vinilpirrolidona, poli-N,N-dimetilacrilamida, um copolímero de N,N-dimetilacrilamida com ácido acrílico, ácido metacrílico, estireno-sulfonato de sódio, ácido 2-metacrilamido-2-metilpropano-sulfônico ou metacrilato de 2-hidroxietilo; um copolímero de metacrilato de 2-hidroxietilo ou metacrilato de N-terc.-butilaminoetilo em que pelo menos 1% em mol das unidades mericas reage com um isocianato ou composto vinílico funcional oxirano: álcool poli(vinílico), álcool poli(vinílico)etoxilado ou hidroxietil-celulose em que 0 a 5%, em mol, dos grupos OH reagem com

um isocianato ou composto vinílico funcional oxirano; óxido poli(etileno) de PM 1000-10.000, bis-(aminopropil)-óxido(poli(etileno)) ou um bloco copoliuretano de óxido de poli(etileno) e polidimetilsiloxano-dialcanol, com ou sem grupos metacrilato terminais.

10ª.- Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o polímero hidrofílico (A-2) ser poli-N,N-dimetilacrilamida, um copolímero de N,N-dimetilacrilamida com ácido acrílico, ácido metacrílico estireno-sulfonato de sódio, ácido 2-metacrilamido-2-metil-propano sulfônico ou metacrilato de 2-hidroxietilo; álcool poli(vinílico)etoxilado ou hidroxietil-celulose com 1 a 4% em mol, de grupos OH feitos reagir com metacrilato de 2-isocianatoetilo, isocianato de m-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbenzilo ou metacrilato de glicidilo; óxido de poli(etileno) ou óxido de bis-(aminopropil)poli(etileno); de PM 900-8.000 protegido na extremidade com metacrilato de 2-isocianato-etilo, isocianato de m-isopropenil-alfa, alfa-dimetilbenzil ou metacrilato de glicidilo.

11ª.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o polímero (B) essencialmente hidrofóbico ser um polímero (B-1) de crescimento por passos que é um poliéster, poliamida, poli-imida, poliéter, poliuretano, poliureia, epoxi-resina, politioéter, borracha de silicone ou poli-ioneno ou ser um polímero vinílico (B-2) de crescimento em cadeia.

12ª.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o polímero hidrofóbico ser um polímero (B-1) que é um poliéster, poliamida, políimida, poliéter, poliuretano, poliureia, epoxi-resina polioéter, borracha de silicone ou poli-ioneno.

13ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-1) ser um poliuretano ou poliureia.

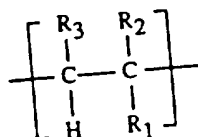
14ª.- Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-1) ser um poliuretano.

15ª.- Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o poliuretano conter cadeias de polidimetilsiloxano de PM 500 a 10.000 ou ser um poliuretano contendo flúor.

16ª.- Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-1) ser uma borracha de silicone.

17ª.- Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o polímero hidrofóbico ser um polímero (B-2) que é um polímero vinílico de crescimento em cadeia.

18ª.- Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser um polímero hidrofóbico (B-2) ser um polímero vinílico linear ou de ligações cruzadas contendo unidades estruturais recorrentes da fórmula I:



I

em que R_1 é hidrogénio ou metilo, R_2 é um grupo éster, amida, carboxi, éter, lactama ou aromático, e R_3 é hidrogénio ou tem o mesmo significado que R_2 .

19ª.- Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser um homo-polímero linear ou de ligações cruzadas ou co-polímero de um monómero ou monómeros seleccionados a partir de grupo mono- ou polifuncionais, metacrilatos, acríamidas, metacrilamidas, fumaratos, maleatos, itaconatos éteres vinílicos, ésteres de vinilo, vinil-lactamas ou estirenos.

20ª.- Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) conter 30-100% em mol, de unidades méricas de um acrilato ou metacrilato de alquilo linear ou ramificado com 1 a 18 átomos de carbono no grupo alquilo; um acrilato ou materiais de cicloalquilo com 6 a 12 átomos de carbono no grupo cicloalquilo; um acrilato de/ou materiais de fenilo e benzilo; estireno; um monómero acrilato, metacrilato ou estireno contendo flúor, com 3 a 21 átomos de flúor; um monómero acrilato, metacrilato ou estireno, contendo átomos de Si, com 2 a 10 átomos de Si.

21ª.- Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser o produto da polimerização de 20-100% (em peso) de um poliéster, poliuretano, poliureia ou poliéter, substituídos com poli-vinilo, curáveis por aquecimento ou por radiação, de PM 500-10.000 com 0-80% (em peso) de monómeros vinilo.

22ª.- Processo de acordo com a reivindicação 21, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser o produto da polimerização de 50-100% (em peso) de um óxido polietileno, polipropileno ou poli-tetrametileno, substituídos com divinilo, de PM 500-10.000 e 0-50% (em peso) de monómeros vinilo.

23ª.- Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser o produto de polimerização de um poli-dimetil-siloxano ou poli-dimetilsiloxano-poliuretano, substituídos com di-, tri-, ou tetravinilo, de PM 500-10.000.

24ª.- Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser o produto de co-polimerização de 20-80% (em peso) de um polidimetil-siloxano ou poliuretanos substituídos com di-, tri-, ou tetravinilo, com 80-20% (em peso) de monómeros vinilo.

25ª.- Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o polímero hidrofóbico (B-2) ser o produto da polimerização de um derivado divinilo de um poliéter-diol fluorado ou de um diol substituído com perfluoroalquilo.

26ª.- Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações anteriores caracterizado por o produto ser uma lente de contacto.

27ª.- Processo de acordo com qualquer uma das reivindicações 6, 7, 9, 10, 15, 16, 20 ou 22-25, caracterizado por o produto ser uma lente de contacto.

28ª.- Processo para a preparação de um produto contendo uma superfície polimerica hidrofóbica pre-formada, fina, conformada, contínua, integral, e/ou lipofóbica sobre uma forma polimerica mais hidrofóbica, estando a referida superfície intimamente ligada e co-polimerizada através de uma multiplicidade de ligações covalentes distribuidas essencialmente de forma uniforme ao longo da interface superfície polimérica total/substrato polimerico, caracterizado por compreender:

a) a cobertura de um molde com um primeiro polímero hidrofóbico de formação de filme e/ou polímero lipofóbico (c) contendo este polímero pontos capazes de realizar a subsequente co-polimerização com um monómero ou mistura de monómeros necessario para formar um polímero mais hidrofílico e/ou lipofílico (D),

b) polimerização do monómero ou mistura de monómeros necessario para formar o polímero mais hidrofílico e/ou lipofílico (D) em contacto com o molde revestido com o fim de se efectuar a co-polimerização com os pontos reactivos presentes no revestimento do molde para se atingir com isso ligação interior por meio de uma multiplicidade de ligações covalentes, e

c) libertação do produto a partir do molde.

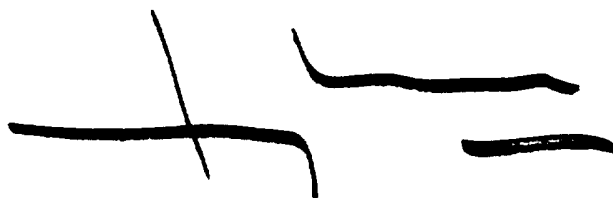
29ª.- Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por a superfície polimérica hidrofóbica e/ou lipofóbica (c) ter de 0,1 a 500 microns em espessura.

30ª.- Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o polímero hidrofóbico e/ou lipofóbico (c) ser seleccionado a partir do grupo constituído de polímeros de vinilo, polidienos, poliéteres, poliésteres, poliamidas, poliuretanos, ou poliureias, soluveis em água, e conter uma pluralidade de grupos funcionais (C-1) "reactivos de crescimento por passos" ou uma pluralidade de grupos funcionais (C-2) "reactivos de crescimento em cadeia".

31ª.- Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o polímero mais hidrofílico e/ou lipofílico (D) ser um polímero (D-1) de crescimento por passos, que é um poliéster, poliamida, poliimida, poliuretano, poliureia, epoxiresina ou polioneno, ou ser um polímero de vinilo (D-2) de crescimento por passos.

32ª.- Processo de acordo com a reivindicação 30 caracterizado por o polímero hidrofóbico e/ou lipofóbico (c) conter pelo menos 20% em peso de flúor.

Lisboa, 26 de Setembro de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.º
1200 LISBOA