

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 95.657

REQUERENTE: CIBA-GEIGY AG, suíça, industrial, com sede
em Klybeckstrasse 141, 4002 Basel, Suíça

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PREPOLÍMEROS
HIDROFÍLICOS CONTENDO SILÍCIO REACTIVO E/OU
FLUÓR E DE SEUS POLÍMEROS"

INVENTORES: Karl F. Mueller

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4.º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

Estados Unidos da América, 25 de Outubro 1989 e 18 de
Abril 1990, sob os Nos. 427,266 e 510.504

95-637



MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de copolímeros de vinilo insaturados que são obtidos num processo de dois passos e que consistem de unidades monoméricas A, B, C, D e E, copolimerizadas num primeiro passo, e num segundo passo feitos reagir com um monómero de vinilo reactivo Mv, e em que A é um monómero de vinilo contendo silício ou flúor, 20-79,5% em peso; B é N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona, ou N-vinilacetamida, 20-79,5% em peso; C é um monómero de vinilo contendo hidrogénio activo, 0,5 a 25% em peso; D são outros comonómeros copolimerizáveis, 0-30%, em peso, e E é um agente de transferência de cadeia, 0-10 moles por cento, Mv é um isocianato de vinilo insaturado.

=====
CIBA-GEIGY AG.

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE PREPOLÍMEROS HIDROFILICOS CONTENDO SILICIO REACTIVO E/OU FLUOR E DE SEUS POLIMEROS"

Estes polimeros de vinilo insaturados são úteis, quer por eles próprios quer em combinação com outros monómeros de vinilo copolimerizáveis, como revestimentos curáveis pelo calor ou pelos UV ou vidro, plástico, madeira, papel, textéis; metal ou cerâmicas, possuindo estes revestimentos energias de superfície baixas e índices de refração baixos. São especialmente úteis como revestimentos hidrofílicos curáveis pelos UV e polimeros biocompatíveis que incham em água, em especial lentes de contacto altamente permeáveis ao oxigénio e totalmente moldadas.

Começando com a introdução de poli-(2-hidroxietil metacrilato) (poli-HEMA) por Wichterle (Patente dos Estados Unidos da América Nº. 3.220.960), hidrogéis, que são polímeros insolúveis em água mas que incham em água tornaram-se ainda mais importantes como componentes em aplicação biomédica, pelos seus implantes, prótese ou dispositivos de distribuição de droga, devido à sua excelente biocompatibilidade e permeabilidade. Os hidrogéis baseados em poli-HEMA têm-se tornado o principal material de lentes de contacto macias devido às suas características de conforto notável e permeabilidade do oxigénio suficientemente alta ($O_2.DK$). As lentes de contacto macias adaptam-se muito com firmeza à córnea e portanto, com a espessura aproximada de 0,1 mm, necessitam ter um valor de $O_2.DK$ de pelo menos 5-6 barrers, se se pretende evitar danos na córnea durante o uso diário.

O valor de $O_2.DK$ de um polímero acrílico, que não contém quer silício quer flúor é determinado principalmente pelo seu conteúdo de água e aumenta de zero para 0% de H_2O até 6,5 para ~39% de H_2O (para poli-HEMA), 12,5 para ~50% de H_2O até 23 para ~60% H_2O . No entanto, à medida que o conteúdo de água é aumentada, a deformação do hidrogel é diminuída drasticamente e com o fim de manter a dureza, a espessura da lente tem de ser aumentada. Isto por sua vez contra-actua o valor superior de $O_2.DK$, porque reduz a transmissão de oxigénio, $P=O_2.DK/l$ (l = espessura da lente).

É altamente desejável ter um material para lente de contacto, ou com efeito um hidrogel para aplicações biomédicas em geral, que é forte, de uso confortável e tem um valor de $O_2.DK$ inerentemente superior ao dos hidrogéis convencionais. Estes hidrogéis podem ser feitos por incorporação de outros grupos de aumento de fluxo de oxigénio no polímero, mais notavelmente os grupos siloxano e os grupos fluoroalquilo.

Têm sido descritos anteriormente os dois tipos de hidrogéis. Têm sido descritos copolímeros de polisiloxano-dimetacrilato assim como polisiloxano-bloco-óxido de polietileno dimetacrilato com monómeros de vinilo solúveis em água na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.136.250 para uso em distribuição de droga, mas também para aplicações em lentes de contacto; composições semelhantes são reveladas na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.605.712.

Apesar destes polímeros apresentarem excelente firmeza e dureza, estão limitados na quantidade de grupos siloxano que podem ser incorporados sem produzir separação de fase e opacidade porque o siloxano é parte de um bloco polisiloxano de peso molecular bastante elevado.

Podem ser construídos grandes quantidades de grupos siloxano em hidrogéis lípidos se forem usados oligosiloxanil-sililalquil(met)-acrilatos como comonómeros; uma distribuição mais aleatória de grupos siloxano impede a formação de grandes propriedades incompatíveis.

Tais hidrogéis contendo os grupos oligosiloxanil-sililo do domínio anterior, que são úteis como materiais para lentes de contacto são revelados nas Patentes dos Estados Unidos da América Nº 4.139.692 e Nº. 4.139.513 especificamente tri-siloxi alquilmetacrilato, com o grupo -OH necessário para compatibilidade.

As Patentes dos Estados Unidos da América Nº. 4.182.822 e 4.343.927 descrevem copolímeros de N-vinil pirrolidona e dialquilo C_1-C_4 acrilamida com oligosiloxanilalquilenos-metacrilatos.

As patentes seguintes descrevem as composições anteriores consistindo de hidrogéis fluorados. As patentes dos Estados Unidos da América Nº. 4.433.111 e Nº. 4.493.910 descrevem hidrogéis e lentes de contacto obtidos por

copolimerização de 20-40 moles % de acrilamida substituída ou não substituída ou metacrilamida; 25-55 moles % de N-vinilpirrolidona (NVP); 5-10 moles % de hidroxialquil(met)acrilato; 1-10 moles % de ácido(met)-acrílico e 1-9 moles % de um perfluoroalquil-alquilen(met)acrilato; os grupos de perfluoroalquilo actuam para reduzir a deposição de proteínas.

A Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.640.965 descreve hidrogéis e lentes de contacto obtidos por copolimerização de hidroxifluoroalquilo estireno (5-50%, em peso) com hidroxialquil(met)acrilatos ou N-vinilpirrolidona (40-95%, em peso); o grupo hidroxilo é necessário para se atingir a compatibilidade necessária.

A Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.638.040 descreve a síntese de polímeros 1,3-bis-(trifluoroacetoxi)propil-2-metacrilato e ao seu uso como hidrogel-materiais para lentes de contacto e implantes oculares após hidrólise.

A Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.650.843 descreve materiais de hidrogel para lentes de contacto consistindo essencialmente de copolímeros de 59-95% (em peso) de metacrilato de 2-hidroxietilo e 5-35% (em peso) de metacrilatos fluorados até 5 átomos.

Em muitos casos a gama de composições límpidas é muito limitada; os (met)acrilatos fluorados disponíveis comercialmente podem ser incorporados apenas em quantidades relativamente pequenas; alternativamente os F-monómeros hidróxilados, complicados, têm de ser sintetizados especialmente para se atingir melhor solubilidade em NVP ou HEMA (Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.640.965).

Na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.954.587 descrevemos apenas hidrogéis fluorados altamente permeáveis ao oxigénio que são copolímeros de (met)

acrilatos de perfluoroalquilo substituído e N,N-dimetil-acrilamida.

Em todos os exemplos anteriores, os monómeros de peso molecular baixo servem como materiais iniciais para a polimerização. Enquanto isto é conveniente para fazer polimerização em bruto num molde fechado, é menos prático para a cura de filmes ou revestimentos de superfícies, por exemplo por irradiação-UV; depois podem evaporar-se grandes quantidades de monómeros, causando problemas de saúde e alterando irreprodutivelmente a composição do revestimento. Também devido à concentração elevada de ligações duplas reactivas durante a polimerização em bruto, e á natureza exotérmica da reacção, a temperatura é muitas vezes difícil de controlar e também pode ocorrer contracção no molde. Por outro lado se são realizadas polimerizações em solução, como é desejável algumas vezes quando de outro modo as comonómeros incompatíveis têm de ser combinados, são necessários tempos de polimerização compridos para se atingir conversões elevadas de monómeros.

Descobriu-se agora que os copolímeros lineares solúveis em água com um conteúdo elevado de síloxano e/ou flúor e os grupos vinílicos pendentos insaturados podem ser preparados com rendimento elevado e são ideais para fazer por cura de UV revestimento e filmes ou artigos com forma permeáveis ao oxigénio e que incham em água, como lentes de contacto. Estes copolímeros lineares insaturados, aqui posteriormente chamados prepolímeros, são preparados num processo de dois-passos por:

(1) copolimerização, em bruto ou em solução de (A) 20 a 79,5% em peso de um monómeros de vinilo contendo silício ou flúor ou sua mistura, tal como oligosiloxanilsilil-aquil metacrilatos ou perfluoroalquil alquil substituídos acrilatos ou metacrilatos como comonómeros que aumentam o fluxo de oxigénio; (B) 79,5 a 20% em peso de N,N-dimetilacrilamida N-vinilpirrolidona ou N-vinilacetamida ou suas misturas, tal como uma mistura

de comonomeros consistindo de uma N,N-dimetilacrilamida ou N-vinilpirrolidona como comonomeros hidrofílicos principais; (C) 0,5 a 25% em peso de um comonomeros vinílico contendo um átomos de hidrogénio activo ou suas misturas, tal como compostos vinílicos amino (primário ou secundário) alquil- ou hidroxi alquilo; (D) facultativamente até 30%, em peso, de um monómero de etileno insaturado copolimerizável, outro que não um monómero de componente (A), (B) ou (C), ou sua mistura; e (E) também facultativamente, até 10 moles %, baseado no total de moles de componentes (A) a (E), de um agente de transferência de cadeia; seguido por:

(2) reacção com 0,2 a 10 moles %, baseado no total de moles de componentes (A) a (E), de um monómeros de etileno insaturado isocianato substituído (M_v), (ou 0,1 a 10 moles %, baseado em unidades $mer-C_2$ da cadeia do prepolímero).

Os prepolímeros vinílicos insaturados, obtidos por reacção de um prepolímero contendo hidrogénio activo com um isocianato de vinilo insaturado, que, no entanto, não contém silício ou flúor, têm sido descritos na literatura, por exemplo na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 3.928.290, que revela muito largamente um polímero insaturado de 1000 MW; não são revelados nem referidos nem silício, fluor ou hidrogeles; na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.548.983 que descreve os hidrogeles baseados em alquilenoglicol mono-(met)acrilatos, não N,N-dimetilacrilamida ou N-vinilpirrolidona, e que são preparados como artigos hidrogel com forma por polimerização em solução num molde, também sem flúor ou silício.

A Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.383.091 revela o produto da reacção de éter polihidroxí substituído poliglicidílico com metacrilato de 2-isocianatoetílico.

Os prepolímeros de vinilo insaturados obtidos por reacção de um copolímero de 2-isocianatoetil metacrilato com, por exemplo, metacrilato de 2-hidroxiethyl, são descritos na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 4.343.919.

Não têm sido descritos copolímeros lineares, insaturados, solúveis em água ou, depois de um passo final de ligações cruzadas que incham bastante com água, que são ao mesmo tempo de conteúdo elevado em flúor ou silício.

Um objectivo deste invento é providenciar um prepolímero hidrofílico contendo flúor e/ou silício facilmente polimerizável; também é objectivo deste invento providenciar um polímero de ligações cruzadas contendo flúor ou silício altamente inchável em água com elevada permeabilidade ao oxigénio, que é obtido por polimerização de radical livre do prepolímero hidrofílico quer por ele próprio quer por combinação com 50%, em peso, de outros monómeros de vinilo copolimerizáveis, M-2.

O presente invento refere-se a um prepolímero hidrofílico contendo silício ou flúor ou ambos silício e flúor tal como grupos de etileno insaturados, que é o produto da reacção do copolímero aleatório, das quantidades percentuais em peso de componentes (A), (B), (C), (D) e (E) sendo baseado na quantidade total dos referidos componentes,

(A) 20 a 79,5%, em peso, de um monómero vinílico contendo silício ou flúor ou suas misturas,

(B) 79,5 a 20%, em peso, de N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona ou N-vinilacetamida ou suas misturas,

(C) 0,5-25%, em peso, de um monómero vinílico contendo um átomo de hidrogénio activo ou suas misturas,

(D) 0 a 30%, em peso, de um monómero de etileno insaturado ou suas misturas, outro que não um monómero de componente (A), (B) ou (C),

(E) 0 a 10%, baseado no número total de moldes de componentes (A), (B), (C), (D) e (E) de um agente de transferência de cadeia, com

(M_v) 0,2 a 10 moles %, baseado no número total de moles de componentes (A), (B), (C), (D) e (E), de um isocianato de etileno insaturado.

O prépolímero é sintetizado num processo de dois passos, quer em bruto quer em solução, por copolimerização iniciada por radical livre de (A), (B), (C), (D) e (E) seguido por reacção com (M_v).

O prépolímero atrás descrito, contendo grupos de etileno insaturados pode ser curado para um produto de homopolimerização de ligações cruzadas quando o prépolímero é submetido a polimerização de radical livre induzida por calor ou irradiação de UV.

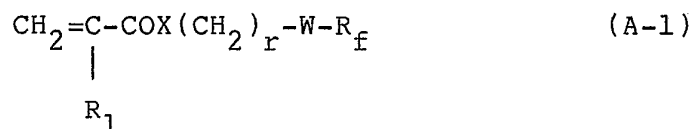
O referido prépolímero também pode ser curado para um produto de copolimerização de ligação cruzada quando o prépolímero é polimerizado em combinação com outros monómeros vinílicos (M-2) tal como os descritos para os componentes (A), (B) e (D) para os prepolímeros.

De preferência, o produto de ligações cruzadas é o produto de homopolimerização do prépolímero; ou é o produto de copolimerização de (a) 95 a 70%, em peso, de prépolímero e (b) 5 a 30%, em peso, de comonómero (M-2); mais preferencialmente, o produto de copolimerização de (a) 90 a 75% em peso, de prépolímero, e (b) 10 a 25% em peso, de comonómero (M-2).

Estes produtos de ligações cruzadas são úteis como revestimentos, filmes ou artigos com forma particularmente em dispositivos biomédicos e, em especial, em lentes de contacto.

Monómero A

Os monómeros (A) contendo flúor ou silício úteis para preparar os polímeros novos deste invento são monómeros acrílicos ou monómeros de estireno. Os monómeros (A-1) contendo flúor são monómeros vinílicos contendo pelo menos três átomos de flúor seleccionados a partir de um grupo consistindo de acrilato ou metacrilato de hexafluoroisopropilo, acrilato ou metacrilato de perfluorociclohexilo, 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno ou os ésteres de acrilato ou metacrilato ou amidas da fórmula



em que

R_f é $-(\text{CF}_2)_t\text{CF}_2\text{L}$ ou $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_q\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$,

R_1 é hidrogénio ou metilo,

X é oxigénio ou $-\text{NR}_7-$ em que R_7 é hidrogénio ou um grupo alquilo com 1-5 átomos de carbono,

r é um número inteiro de 1-4,

t é um número inteiro de 0 a 14,

q é um número inteiro de 1 a 3,

L é hidrogénio ou flúor, desde que quando t é 0, L seja flúor, e

W é uma ligação directa ou um grupo divalente da estrutura

-NR₇-CO-; -NR₇SO₂-(CH₂)_r-; -NR₇SO₂-; -S-(CH₂)_r-;
-NH(CH₂)_r-NR₇-(CH₂)_r-NR₇SO₂-; -NH(CH₂)_rNR₇SO₂-CH₂- ou -CF(CF₃)
(OC₃F₆)_q-0-.

Exemplos típicos são o acrilato e o metacrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluorodecilo, acrilato e metacrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluorooctilo, metacrilamida ou acrilamida de N-(1,1,2,2-tetrahidroperfluorooctilo e metacrilato de heptafluoropropil-metilo.

Outros monómeros fluorados úteis incluem o acrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de perfluorociclohexilo e 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno; os acrilatos e metacrilatos de amido-álcoois substituídos com fluoroalquilo, tal como C₇F₁₅CON(C₂H₅)C₂H₄OH; de álcoois-sulfonamido, tais como de C₈F₁₇C₂H₄SO₂N(CH₃)-C₄H₈OH e C₈F₁₇SO₂N(C₂H₅)C₂H₄OH; de álcoois de perfluoroéter, tal como C₃F₇-O(C₃F₆O)₂CF(CF₃)-CH₂OH ou (CF₃)₂CFO(CF₂CF₂)₂-CH₂CH₂OH; e os acrilatos e metacrilatos de álcoois de tioéter fluorados de estrutura CF₃(CF₂)_tCH₂CH₂SCH₂CH₂OH; acrilatos e metacrilatos de sulfonamido-aminas, tal como de R_fSO₂N(CH₃)CH₂CH₂N(CH₃)(CH₂)₃NH₂ e R_fCH₂SO₂NH(CH₂)₂NH₂; de amido-aminas, tal como de R_fCONH(CH₂)₂NH₂; assim como os monómeros vinílicos obtidos por reacção destes álcoois e aminas fluorados atrás referidos com acrilato ou metacrilato de 2-isocianato etilo ou isocianato de m-isopropenil-, -dimetilbenzilo.

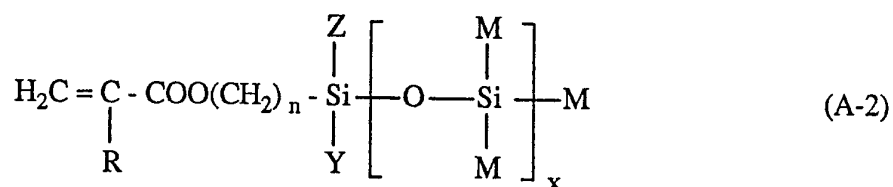
São preferidos os monómeros fluorados de fórmula (A-1) em que X é oxigénio, W é uma ligação di-

recta, e R_f é $(CF_2)_t CF_2 L$ em que t é um número inteiro de 0 a 11.

Também são preferidos os monómeros fluorados em que X é oxigénio, W é uma ligação directa, r é 1 ou 2, t é 1 a 10 e L é flúor.

São preferidos o metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de trifluoroetilo e acrilato e metacrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluoroetilo e de 1,1,2,2-tetrahidroperfluorodecilo, sendo mais preferido o acrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluorooctilo.

Os monómeros contendo silício úteis, A-2, são os acrilatos e metacrilatos de alcanóis substituídos com grupo siloxilo pelo menos com 2-10 átomos de silício, por exemplo ésteres de oligosiloxanil-alquilo de fórmula:



em que Z e Y são metilo, fenilo ou Q onde Q é



em que M é metilo ou fenilo

n é 2 a 4,

x é 0 a 6, desde que se x=0, pelo menos um de Z ou Y é Q, e

R é hidrogénio ou metilo.

Também são úteis os mono- ou di-itaconatos correspondentes.

Exemplos típicos representativos incluem: tris(trimetilsiloxi-silil)propil(met)-acrilato, trifenildimetil disiloxanil metil(met)acrilato, pentametil-disiloxanilmetil(met)acrilato, terc-butiltetrametil-disiloxaniletil(met)acrilato, metil-di(trimetilsiloxi)sililpropilgliceril(met)acrilato; pentametildisiloxanil-metil metacrilato, heptametil-ciclotetrasiloxi-metil metacrilato; heptametil-ciclotetrasiloxi-propil metacrilato; (trimetilsilil)-decametil-pentasiloxi-propil metacrilato; dodecametil-pentasiloxipropil metacrilato.

O comonomero A-2 preferido é tris-(trimetilsiloxisilil)-propil metacrilato.

Monómero B:

Os monómeros B úteis são monómeros solúveis em água, apróticos, como N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona e N-vinil acetamida. O monómero B preferido é N,N-dimetilacrilamida.

Monómero C:

São úteis os monómeros de vinilo hidroxí e amino substituídos, entre os quais se incluem; acrilato e metacrilato de 2-hidroxietilo, 2- ou 3-hidroxipropilo e 4-hidroxibutilo; metacrilato de glicerol; metacrilamida de N-2-hidroxietilo e de N-3-hidroxipropilo; éter vinílico de 2-hidroxietilo e 4-hidroxibutilo; maleato e fumarato de bis-hidroxietilo; metacrilato de N-terc-butil-aminoetilo e amonietireno; também o ácido acrílico e metacrílico e acrilatos e metacrilatos di-, tri-, tetra- e polietileno glicol.

Os monómeros C preferidos são o metacrilato de 2-hidroxietilo e metacrilato de N-terc-butil aminoetilo.

Monomero D

Os monómeros (D) que podem estar presentes nos polímeros deste invento podem ser qualquer outro monómero vinílico copolimerizável, como um éster ou amida de ácido acrílico ou metacrílico com 1 a 20 átomos de carbono num grupo alifático, e.g. alquilo, cicloalifático ou aromático linear ou ramificado contendo um grupo éster ou amida, e que pode ser interrompido por heteroátomos como enxofre ou oxigênio; ésteres análogos mono- ou di- de ácido maleico e itacônico; éteres vinílicos de alquilo com 1 a 10 átomos de carbono no grupo alquilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos-C₁-C₁₂, estireno e estireno alquilo substituído e α -metilestireno; N-alquil-acrilamidas e metacrilamidas, N-alquil e N,N-di-alquilamino-alquil metacrilatos e metacrilamidas.

Exemplos representativos incluem: acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n- e iso-propilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato trimetil-ciclohexilo, acrilato de fenilo, acrilato de benzilo acrilato de octilo, acrilato de 2-etil-hexilo e todos os metacrilatos correspondentes, acrilato de furfurilo e metacrilato de furfurilo; acrilato e metacrilato de metoxi-etil-, etoxi-etil-, butoxi-etil e etoxi-etoxi etilo; metacrilato de glicidilo; N-isopropil acrilamida; metacrilato de dimetilamino-etilo e metacrilamida.

Agente de Transferência de Agente E:

Muitos compostos podem actuar como agentes de transferência de cadeia, como conhecidos por pessoas experientes no domínio de polimerização iniciada por

radicais livres, e incluem, mais tipicamente, moléculas halogenadas e tióis.

Os agentes de transferência de cadeia E especialmente úteis são tióis como; tióis de alquilo, onde alquilo é um resíduo hidrocarboneto linear ou ramificado de 3 a 21 átomos de carbono; tio-glicerol mercaptoetanol; ácido mercaptoacético; ácido mercapto-propiónico, ácido mercaptomaleico; cisteína; mercapto-N,N-dimetil-aminoetileno. Também são úteis os tióis fluorados como os mercaptanos de etilo- $C_{3-14}F_{7-29}$.

São preferidos os mercaptanos de alquilo- C_5-C_{14} e mercaptano de etil perfluoroalquilo- C_4-C_{12} e, em especial, $C_6F_{13}CH_2CH_2SH$.

Monómero M_v :

Os isocianatos de vinilo insaturado úteis para reagir com o prepolímero reactivo $[A-B-C-D-E]$ são o metacrilato de 2-isocianatoetilo, acrilato de 2-isocianatoetilo, metacrilato de 3-isocianatopropilo, metacrilato de 1-metil-2-isocianato-etilo, e acrilato de 1,1-dimetil-2-isocianato etilo.

Estes compostos e a sua preparação são revelados, por exemplo, na Patente dos Estados Unidos da América Nº. 2.718.516 e Patente Britânica Nº. 1.252.099.

Outros isocianato úteis incluem éteres vinílicos de isocianatoalquilo, tal como éter vinílico

de 2-isocianatobutilo e isocianato de estireno e isocianato de m-isopropenil- α,α -dimetilbenzilo. Também são úteis os isocianatos obtidos pela reacção de um mole de um acrilato ou metacrilato hidroxil- ou aminoalquilo com um mole de um diisocianato de estrutura $R_3(NCO)_2$.

R_3 é um radical divalente derivado de um diisocianato alifático, cicloalifático ou aromático. Exemplos destes acrilatos e metacrilatos úteis incluem metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de 3-hidroxipropilo ou metacrilato de t-butilaminoetilo; os diisocianatos adequados incluem diisocianato de isofoforona, (3,3,4)-trimetilhexano-1,6-diisocianato, diisocianato de tolueno, difenilmetano-4,4'-diisocianato e semelhantes.

Mais preferidos são o metacrilato de 2-isocianatoetilo e o isocianato de m-isopropenil- α,α -dimetilbenzilo.

Os compostos A, B, C, D, E e M_v estão presentes nos prepolímeros deste invento nas quantidades

(A) 30 a 69,5% em peso;

(B) 69,5 a 30% em peso;

(C) 0,5 a 25% em peso;

(D) 0 a 30% em peso;

(E) 0 a 10 moles % (de mon-ómeros).

(M_v) 0,2 a 10 moles % (de monómeros).

São prepolímeros preferidos, os que contêm:

(A) 30 a 69%;

(B) 69 a 30%

(C) 1 a 20%

- (D) 0 a 25%
- (E) 0 a 5 moles %, e
- (M_v) 0,5 a 6 moles %.

Mais preferidos são os prepolí-
meros em que

- (A) é 40 a 55%,
- (B) é 55 a 40 %,
- (C) é 5 a 15%,
- (D) é 0 a 15%,
- (E) é 0 a 2 moles % e
- (M_v) é 1 a 5 moles %.

Tem sido revelado que os prepolí-
meros reactivos contendo flúor e/ou silício, que não são hidro-
fílicos podem ser preparados pelo mesmo processo de 2-passos.
Estes prepolímeros reactivos são portanto um outro objectivo
deste invento, consistindo de

- (A) 20 a 79,5%, em peso, de um monómero vinílico contendo silí-
cio ou flúor ou sua mistura,
- (C) 0,5 a 25%, em peso, de um monómero vinílico contendo um
átomo de hidrogénio activo ou suas misturas,
- (D) 20 a 79,5%, em peso, de um monómero de etileno insaturado
ou suas misturas, outro que não monómeros de componente (A) ou
(C),
- (E) 0 a 10 moles %, baseado nos moles totais de componentes

(A), (C), (D) e (E) de um agente de transparência de cadeia, e (M_v) 0,2 a 10 moles %, baseado nos moles totais de componentes (A), (C), (D) e (E) de um isocianato de etileno insaturado.

Estes prepolímeros reactivos contendo flúor ou silício são úteis, quer por eles próprios quer em combinação com outros monómeros (M-2) copolimerizáveis como revestimentos ou filmes de protecção curáveis por calor ou por UV.

Os prépolímeros contendo flúor e/ou silício podem ser usados quer por eles próprios como componentes curáveis por UV, ou podem ser, de preferência copolimerizados com 5 a 60% em peso, de um ou mais monómeros de vinilo copolimerizável, M-2.

Os comonómeros M-2 úteis são os já descritos como componentes de prepolímero A, B, C e D e podem ser iguais ou diferentes dos usados para a síntese de prepolímero.

Incluídos entre os monómeros úteis estão os acrilatos e metacrilatos de metil-; etil-; propil-; isopropil-; butil-; isobutil-; terc-butil-; 2-etoxietil-; 2-metoxietilbenzil-; 4-t-butilfenil-; ciclohexil-; trimetilciclohexil-; isopornil-; dicitlopentadienil-; norbornilmetil-; ciclododecil-; 1,1,3,3-tetrametilbutil-; n-butil-; n-octil-; 2-etilhexil-; decil-; dodecil-; tridecil-; octadecil-; glicidil-; etiltioetil-; furfuril-; 2-butoxietilo, 2-(2-etoxietoxi)-etilo; hexafluoroisopropilo-; 1,1,2,2-tetrahidroperfluorododecilo; tri-, tetra- ou penta-siloxanil propilo, assim como as amidas correspondentes; N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)acrilamida; mono- e dimetil fumarato, maleato e itaconato; fumarato de dietilo; fumarato e itaconato de isopropilo e de diisopropilo fumarato e itaconato de mono e difenilo e de metilfenilo; éter vinílico de metilo e éter vinílico de metoxi etilo; acetato de vinilo; propionato de vinilo, benzoato de vinilo; acrilonitrilo

estireno, α -metilestireno e terc-butilestireno, acrilatos e metacrilatos de 2-hidroxietyl-, 2- e 3-hidroxietyl-, 2,3-dihidroxietyl-, polietoxyetyl- e polietoxyetyllo assim como as acrilamidas e metacrilamidas correspondentes, acrilatos e metacrilatos de sucrose manose, glucose, sorbitol; e maleato di-(2,2-hidroxietyl); acrilamida e metacrilamida, N-metilacrilamida e metacrilamida, bisacetonaacrilamida, metilolacrilamida e metacrilamida; vinylformamida e vinylacetamida, N,N-dimetil- e N,N-dietyl-aminoetyl acrilato e metacrilato assim como as acrilamidas e metacrilamidas correspondentes, metacrilato de N-terc-butylaminoetyl e metacrilamida, 2- e 4-vinilpyridina, 4- e 2-metil-5-vinilpyridina, N-metil-4-vinil-piperidina, 1-vinil- e 2-metil-1-vinylimidazole, para- e orto-aminoestireno, éter vinílico dimetylaminoetyl, N-vinilpyrrolidona e metacrilato de 2-pyrrolidinoetyl; ácido acrílico e metacrílico, ácidos itacónico, cinâmico, crotónico, fumárico e maleico e os seus mono- e diésteres de hidroxialquilo inferior, tal como fumarato, maleato e itaconato 2-hidroxietyl- e di(2-hidroxietyl), e fumarato de 3-hidroxietyl-butyllo, e fumaratos di(polialcoxi)alquilo, maleatos e itaconatos; anidrido maleico, acrilato e metacrilato de sódio, ácido 2-metacriloxiloxietyl sulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfónico, metacrilato de 2-fosfatoetyllo, ácido vinilsulfónico, vinilsulfonato de sódio, ácido p-estirenosulfónico, p-estirenosulfonato de sódio, e ácido alilsulfónico.

Também estão incluídos os derivados quaternários de monómeros catiónicos obtidos por quaternização com agentes de alquilação seleccionados como hidrocarbonetos halogenados tal como iodeto de metilo; cloreto de benzilo e cloreto de hexadecilo; epóxidos como glicidol, epiclorohidrina, óxido de etileno; ácido acrílico, sulfato dimetílico; sulfato de metilo e propenosultona.

Em adição aos compostos mono-vinílicos atrás descritos, M-2 pode incluir monómeros dipolivinílicos como:

acrilato e metacrilato de alilo, diacrilatos e dimetacrilatos de etileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, tetra-etilenoglicol e, em geral de óxido polietileno glicol; diacrilatos e dimetacrilatos de 1,4-butanodiol e de óxido poli n-butileno glicol; diacrilatos e dimetacrilatos de propileno glicol e de óxido polipropileno glicol; diacrilato e dimetacrilato de dietileno glicol diacrilato e dimetacrilato de neopentileno glicol; di- e triacrilato de trimetilolpropano; tri- e tetraacrilato de pentacritritol; divinilbenzeno; éter divinílico; divinil sulfona; diacrilato ou dimetacrilato de disiloxanil-bis-3-hidroxipropilo; diacrilato ou dimetacrilato de bisfenol A; diacrilato ou dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; bisacrilamida de metileno ou metacrilamida, bisacrilamida ou metacrilamida de dimetileno; N,N'-dihidrocietileno bisacrilamida ou metacrilamida; hexametileno bisacrilamida ou metacrilamida; decametileno bisacrilamida ou metacrilamida; maleato de alilo e dialilo, trialil melamina, itaconato dialílico, ftalato dialílico, fosfito trialílico, polialil sucrose, diacrilato de sucrose, dimetacrilato de glucose; também os poliésteres insaturados, tal como poli-(alquilenoglicol maleatos) e poli-(alquilenoglicol fumaratos), como poli(propileno glicol maleato) e poli(óxido polialquilenoglicol maleato) e di-metacrilatos de óxidopolialquilenoglicol.

De preferência, os comonomeros M-2 copolimerizáveis estão presentes nas quantidades de 5 a 3%, em peso, mais preferencialmente 10 a 25%, em peso.

Síntese

Os prepolímeros contendo silício e flúor reactivo deste invento são sintetizados num processo

de 2-passos através de polimerização por radical livre convencional, como conhecido por pessoas experientes no domínio; num primeiro passo, os monómeros A, B, C, D e o agente de transferência de cadeia E são misturados juntamente com um iniciador de radicais livres e co-polimerizados, quer em bruto quer em solução. Muitos iniciadores de decomposição térmica podem ser usados para polimerização térmica, tal como peróxidos e compostos azo; tendo um tempo de meia vida à temperatura de polimerização de pelo menos 20 minutos. Os compostos de peróxido típicos úteis incluem o percarbonato de isopropilo, o peroctoato de terc-butilo, o peróxido de benzoílo, peróxido de laurilo, peróxido de decanoílo, peróxido de acetilo, peróxido do ácido succínico, peróxido do ácido succínico, peróxido de metil etil cetona, peroxi acetato de butilo terciário, peróxido de propionilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoílo, peroxipivalato de butilo-terciário, peróxido de pelargonilo, 2,5-dimetil-2,5-bis-(2-etilhexanoíloperoxi)hexano, peróxido de p-clorobenzoílo terc-butilperoxibutirato, ácido peroximaleico de butilo terciário, carbonato de terc-butilperoxiisopropilo, peróxido de bis(1-hidroxiciclohexilo); os compostos azo incluem 2,2'-azo-bisisobutironitrilo; 2,2'-azo-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo); 1,1'-bis(2,4-dimetilvaleronitrilo); 1,1'-bis(ciclohexano carbonitrilo); e 2,2'-azo-bis(2,4-dimetil-4-metoxi-valeronitrilo).

Para polimerização iniciada por UV, pode ser usado um fotoiniciador tal como dietoxiacetofenona, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, fenotiazina, diisopropilxantogénio disulfureto, benzoína e derivados de benzoína.

A quantidade de iniciador pode variar de 0,002 a 4%, em peso, de monómeros ou solução de monómeros e é adicionado com vantagem incrementalmente ao vaso reaccional ou continuamento. De preferência, a reacção é efectuada num solvente aprótico: os solventes úteis são os éteres como o éter dietílico, éter etilenoglicol-dimetílico; éter dietílenoglicol-dimetílico; os ésteres como o acetato de etilo

ou acetato de isopropilo; cetonas como acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona ou metil isobutil cetona; lactamas e lactonas como N-metilpirrolidona e γ -butirolactona; dimetilsulfóxido; amidas, como N,N-dimetilformamida e N,N-dimetilacetamida; solventes clorados como 1,1,1-tricloroetano ou clorofórmio; solventes aromáticos como tolueno ou benzeno.

Se o polímero é preparado em bruto, com o fim de se efectuar o passo 2 da síntese, tem de ser dissolvido num dos solventes apróticos ou num comonómero aprótico, que pode ser igual ou diferente de A, B ou D e funciona como componente M-2. A concentração do polímero do passo 1 no solvente ou no monómero aprótico deve ser bastante baixa para resultar numa solução facilmente agitável.

Para o passo 2 da síntese, é adicionado a quantidade necessária de M_v à solução do prepolímero do passo-2. Se o segundo passo consta da formação de uma ligação de uretano, é usado de preferência um catalisador-amino ou de metal, como trietilamina, piridina ou dilaurato de dibutilestanho ou octoato estanhoso. A temperatura reaccional pode variar desde a temperatura ambiente até à temperatura de cerca de 80°C. Se se forma uma ligação de ureia durante o segundo passo, não é necessário catalizador. A reacção do passo-2 é efectuada até não serem detectados grupos-NCO por análise de IV.

O passo de polimerização final é efectuado, de preferência, por polimerização iniciada por UV usando fotoiniciadores. Estes iniciadores são bem conhecidos e têm sido descritos por exemplo, no campo de polimerizações, por ex., capítulo II de "Photochemistry por Calvert e Pitts, John Wiley & Sons (1966). Os iniciadores preferidos são os fotoiniciadores que facilitam a polimerização quando a composição é irradiada. Exemplos representativos destes iniciadores incluem aciloína e seus derivados, tal como benzoína, éter benzoína metílico, éter benzoína etílico, éter benzoína isopropí-

lico, éter benzoína isobutílico e α -metilbenzoína; dicetonas tal como benzilo e diacetilo, etc.; cetonas tal como acetofenona, α,α,α -tribromoacetofenona, α,α -dietoxiacetofenona (DEAF), 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-1-propanona, o-nitro- α,α,α -tribromoacetofenona, benzofenona e p,p'-tetrametildiaminobenzofenona; ésteres de α -acriloxima tal como benzil-(0-etoxicarbonil)- α -monoxima; combinação de cetona/amina tal como benzofenona/N-metildietanolamina, benzofenona/tributilamina e benzofenona/cetona de Michler; e benzilcetais tal como benzildimetilcetal, benzildietilcetal e 2,5-diclorobenzildimetilcetal. Geralmente, o fotoiniciador é usado em quantidades da gama de cerca de 0,01 até 5%, em peso, da composição oligomérica total.

De preferência, é usado cerca de 0,15 até 1,0% de fotoiniciador nas composições polimerizáveis.

A polimerização pode ser efectuada em bruto de uma forma convencional ou na presença de um solvente, como tem sido atrás descrito por exemplo, mas que também pode conter átomos de hidrogénio activo.

Os solventes úteis incluem cetonas como acetona, metil etil cetona, metil isopropil cetona, metil isobutil cetona e, ciclohexanona; álcoois como etanol isopropanol ou etil-celosolve, éteres como etileno glicol ou éter dietílenoglicol-dimetílico; ésteres como acetato de etilo ou acetato de isopropilo; dimetil sulfóxido; amidas como N-metilpirrolidona; N,N-dimetil formamida; N,N-dimetilacetamida e semelhantes, e água.

A polimerização é efectuada em moldes, que pode consistir de plásticos, vidro ou metal e pode ser de qualquer forma. Para preparar filmes e folhas, os moldes são feitos de preferência de placas de vidro e revestidas com MYLAR ou outros filmes de polímeros e presas juntamente por molas, usando um espeçador de espessura desejada. As lentes de contacto são preparadas de preferência em moldes de plásti-

tico permeáveis ao UV.

Podem ser utilizados outros mecanismos de geração de radical livre, tal como raios-X, feixes de electrões e radiação-UV. Um método preferido é a preparação de lentes de contacto totalmente moldados por radiação-UV na presença de um fotoiniciador tal como dietoxiacetofenona 1-hidroxíciclohexil fenil cetona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, fenotiazina, diisopropilxantogénio-dissulfureto, benzoína e derivados de benzoína.

Depois da polimerização estar completa, o polímero é removido do molde e qualquer solvente presente é removido quer por secagem ao vácuo quer por extração com água e com solventes solúveis em água, ou misturas de água-solvente. Os solventes úteis são acetona, etanol, metanol isopropanol e semelhantes. A destilação azeotrópica é também um processo útil para remover alguns solventes. Depois do solvente ser removido, o polímero é equilibrado em água destilada e o seu conteúdo em água é determinado gravimetricamente. Todas as medidas subsequentes são efectuadas em polímeros equilibrados em água.

A polimerização também pode ser efectuada na forma de um revestimento num substrato, como vidro, plástico, metal, madeira ou semelhante, usando tecnologia convencional de cura-UV de alta velocidade.

Os exemplos que se seguem ilustram a utilidade do invento.

A permeabilidade ao oxigénio é determinada com um Permeometer-O₂-Modelo 201-T (Createch), usando uma solução salina tamponizada (pH=7) como electrólito e é expressa em unidades

$O_2.DK(\text{barrers}) = \frac{\text{cm}^3 (\text{STP}) \text{ cm}^{-10}}{\text{cm}^2 \cdot \text{cm} \cdot \text{cm Hg}}$ para uma dada espessura e temperatura.

As medidas física-mecânica-tensão de deformação, módulo de Young e alongamento (E)-são efetuadas com um aparelho teste INSTRON, modelo 1123 em folhas com a espessura de 0,6-1 mm.

O conteúdo de água é expresso como

$$\%H_2O = \frac{\text{peso de polímero inchado} - \text{peso do polímero seco}}{\text{peso do polímero inchado}}$$

EXEMPLO 1

1a: Síntese do Prepolímero do Passo-1

São dissolvidos 29,7 g de dimetilacrilamida (DMA), 25,3 g de tris-(trimetilsiloxi-)sililpropil metacrilato (Si_4MA) e 1,85 g (0,01 moles) de N-t-butilaminoetil metacrilato (t-BAMA) em 114 g de acetato de isopropilo seco num balão reaccional de três tubuladuras equipado com um tubo de entrada de N_2 , um controlador de temperatura, aquecimento a refluxo e agitador. O balão é purgado com azoto seco. São adicionados 0,29 g de 2,2'-azobis-(2,4-dimetilvaleronitrilo) (VAZO 52) e a mistura é agitada a 60°C durante 24 horas. É obtido uma solução de prepolímero sólido, 33,5%, indicando a conversão essencialmente completa.

O prepolímero do passo-1 tem uma composição, em moles %, de:

DMA/Si₄MA/t-BAMA=81,1/16,2/2,7.

1b: Síntese de Prépolímero de função Vinilo (Passo-2)

A 19,4 g (0,034 equivalente de amina) do prépolímero do passo-1 (58,4 g de uma solução a 33,2%) são adicionados num recipiente (0,26 g) (0,0017 equiv.) de metacrilato de 2-isocianatoetilo (IEM), dissolvido em 0,52 g de metil etil cetona seca. A mistura é agitada com uma barra agitadora magnética durante 24 horas, tempo depois do qual todo o NCO- tinha desaparecido como determinado por IV. O prepolímero de função metacrilato é guardado sob N₂ num frigorífico. O prepolímero tem uma composição em moles % de:

DMA/Si₄MA/t-BAMA7t-BAMA+IEM=81,1/16,2/1,35/1,35

EXEMPLO 2

Usando o processo do Exemplo 1, é preparado um prepolímero do passo-1 a partir de 12,5 g de DMA, 11,0 g de Si₄Ma, 1,5 g de t-BAMA e usando em adição 0,97 g (3 moles %) de dodecil mercaptano (DM) como agente de transferência de cadeia e 17,3 g de metil etil cetona seca como solvente.

É obtida uma solução de prépolímero a 60,6%; o prépolímero do passo-1 tem uma composição, em moles % de: DMA/Si₄MA/t-BAMA/DM=76,4/15,7/4,9/3,0.

Subsequentemente, faz-se reagir este prepolímero, como descrito no Exemplo 1, com IEM para formar um prepolímero de vinilo substituído, em moles %, de:

DMA/Si₄MA/t-BAMA/DM/t-BAMA+IEM=76,4/15,7/1/3,01/2,4

EXEMPLO 3

Usando o processo do Exemplo 1, é preparado um prepolímero do passo-1 a partir de 14,9 g de DMA, 12,7 g de Si₄MA e 1,95 g de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA) e usando 29,5 g de metil etil cetona (MEK) como solvente.

A partir do prepolímero do passo-1, é preparado o prepolímero de vinilo substituído, sob a forma de uma solução a 50% em MEK, como descrito no Exemplo 1b, usando 0,01 g de dilaurato dibutilestanho (DBTL) como catalisador, e com uma composição, em moles %, de:

DMA/Si₄MA/HEMA/HEMA+IEM=76,9/15,4/3,4/3,3.

EXEMPLO 4

A partir do prepolímero do passo-1 do Exemplo 3, é preparado um prepolímero terminado em metacrilato como descrito no Exemplo 3b, mas tendo uma composição,

em moles %, de:

DMA/Si₄MA/HEMA/HEMA+IEM=76,9/15,4/4,9/1,4.

EXEMPLO 5

Usando o processo do Exemplo 1a, é preparado um prepolímero do passo-1, sob a forma de uma solução a 60% em MEK seca, tendo a seguinte composição, em moles %:

DMA/R_fA/t-BAMA/DM=79,1/12,9/5,04/3,0.

R_fA é uma mistura de acrilatos de etil-perfluoroalquilo com uma distribuição de comprimento de cadeia de perfluoroalquilo de C₆F₁₃/C₈F₁₇/C₁₀F₂₁ em razões %, em peso, de 5,4/72,8/20,8; DMA, t-BAMA e DM são dimetilacrilamida, metacrilato de t-butilaminoetilo e dodecil mercaptano.

Usando o processo do Exemplo 1b, é preparado um prepolímero fluorado de vinilo substituído sob a forma de uma solução a 60% em MEK, tendo uma composição, em moles %, de:

DMA/R_fA/t-BAMA/DM/t-BAMA+IEM=79,1/12,9/2,5/3,0/2,54.

EXEMPLO 6

Usando o processo do Exemplo 1a, é preparado um prepolímero do passo-1 sob a forma de uma solução a 50% em MEK, tendo a seguinte composição, em moles %:

$DMA/R_fA/HEMA=79,7/13,07/7,3$.

Usando o processo do Exemplo 1b e 0,01 g de DBTL como catalisador, é preparado um prepolímero fluorado de vinilo substituído sob a forma de uma solução a 50% em MEK, tendo uma composição, em moles % de:

$DMA/R_fA/HEMA/HEMA+IEM=79,7/13,0/3,65/3,65$.

EXEMPLO 7

Usando o processo descrito no Exemplo 1a e 1b, é preparado um prepolímero funcional di-estirilo usando uma quantidade equivalente de m-isopropenil- α,α -dimetilbenzil isocianato (TMI) em vez de 2-isocianatoetil metacrilato (IEM). O prepolímero obtido tem a composição, em moles %, de:

$DMA/Si_4MA/t-BAMA/t-BAMA+TMI=81,1/16,2/1,35/1,35$

EXEMPLO 8

Usando o processo descrito no Exemplo 5, é preparado um prepolímero funcional di-estirilo usando uma quantidade equivalente de TMI em vez de IEM. O prepolímero obtido tem a composição, em moles %, de:

$DMA/R_fA/t-BAMA/DD/t-BAMA+TMI=79,1/12,9/2,5/3,0/2,54$

EXEMPLO 9

O processo do Exemplo 6 é repetido, mas usando n-perfluorohexiletimetacrilato como comonomero fluorado.

EXEMPLO 10

O processo do Exemplo 6 é repetido, mas usando heptafluoropropilmetil metacrilato (F_7MA) como comonomero fluorado e usando uma quantidade de 2-isocianato etil metacrilato (IEM) para dar um prepolímero com uma composição, em moles %, de:

$DMA/F_7MA/HEMA/HEMA+IEM=80/12,5/5,65/1,85.$

EXEMPLO 11

O processo do Exemplo 5 é repetido, mas usando perfluorooctil-etil metacrilato como comonomero fluorado.

EXEMPLO 12

Síntese de Hidrogeles de silício

25 gramas da solução de prepolímero do Exemplo 3 são misturadas juntamente com 0,2 g de éter de metilbenzoína e a mistura é desgaseificada a vácuo e purgado com azoto. A solução límpida é vertida num molde consistindo de 2 placas de vidro revestidas por MYLAR separadas por um fio espaçador de silício de espuma de 1 mm e presas juntamente por molas. O molde cheio é exposto à radiação-UV a partir de uma lâmpada Sylvania-Blacklite durante 10 horas; depois é tornado à parte e a folha de polímero inchado-MEK é libertada em água e extraída durante 48 horas com variações de água frequente, seguido por fervura na última água de lavagem durante meia hora e equilíbrio em água destilada. É obtido um hidrogel de silício molhável e macio, límpido.

EXEMPLO 13

Usando o processo descrito no Exemplo 12, é preparada uma folha de hidrogel de sílicio, mas usando 20%, em peso, de metacrilato de metilo, como um comonomero (M-2).

EXEMPLO 14-17

Usando o processo dos Exemplos 12 e 13, são sintetizados hidrogeles contendo silício a partir dos prepolímeros-metacrilato dos Exemplos 3 e 4; as suas composições e propriedades são listadas na tabela seguinte, juntamente com as dos Exemplos 12 e 13 e de hidrogeles poli-(2-hidróxi-etilmetacrilato) como controle.

Ex.	Composição					Tensão de		Módulo de		E*	O ₂ .DK (barreiras)
	Prepolímero do Ex., (%)	Comonómero		H ₂ O	deformação	Young					
		MMA	F-MA	%	(Kg/cm ²)					%	
		%	%								
12	3	100	-	-	42,3	5,0	9,6	174	28		
13	3	80	20	-	36,6	27,0	107	167	20		
14	4	100	-	-	45,3	2,9	3,9	300	39		
15	4	90	10	-	43,6	6,6	10,5	250	31		
16	4	80	20	-	37,4	29,0	16	306	28		
17	4	80	-	20	43,9	4,3	4,4	396	42		
poli HEMA					39,0	5,5	9,0	70	6,5		

*E é alongamento

EXEMPLOS 18-22

Síntese e propriedades de hidrogéis contendo flúor

Como descrito nos Exemplos 12 e 13, as folhas de hidrogel são preparadas e testadas, usando os prepolímeros fluorados dos Exemplos 6 e 10. A sua composição e propriedades são listadas na tabela seguinte, juntamente com as do hidrogel poli-(2-hidroxietil metacrilato) como controle.

Ex Nº	Composição				H ₂ O %	Tensão de deformação (Kg/cm ²)	Modulo de Young (Kg/cm ²)	E* %	O ₂ .DK (barreiras)
	Prepolímero do Ex., %	Comonómero							
		MNA %	Si ₄ MA %						
18	6	100	-	-	46,4	3,3	22,5	22	10
19	6	90	10	-	43,5	6,8	33,0	44	15
20	10	100	-	-	51,6	1,0	1,8	138	23
21	10	80	20	-	42,4	25,0	14,0	188	5
22	10	80	-	20	50,6	1,5	2,3	174	57
poli-HEMA					39,0	5,5	9,0	70	6,5

*E é elongamento

Os exemplos seguintes demonstram a síntese de prepolímeros não-hidrofílicos e revestimentos.

EXEMPLO 23

Usando um recipiente com tampa de enroscar de 50cc com uma barra agitadora magnética, são dissolvidos 5 g de C₆F₁₃-etil metacrilatos, 2,4 g de metacrilato de metilo e 1,0 g de metacrilato de 2-hidroxietilo em 8,4 g de metil-propil cetona; são adicionados 0,02 g de azo-bis-isobutironitrilo e dissolvido e a mistura é purgada com azoto, o recipiente é imerso num banho de glicol termostatizado e a mistura é agitada a 65°C durante 18 horas; a mistura é

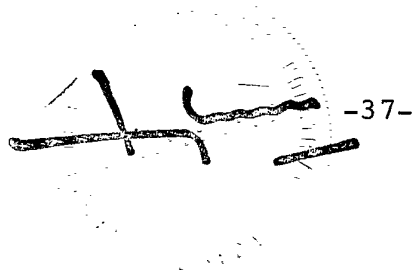
deixada arrefecer até à temperatura ambiente; é obtido uma solução viscosa a 50% do prepolímero do passo-1.

A esta solução são adicionados 1,0 g de metacrilato de 2-isocianatoetilo e 0,001 g de dilaurato dibutil estanho; a mistura é agitada à temperatura ambiente durante 10 horas, tempo depois do qual não são detectáveis grupos NCO livres por IV, indicando a presença do prepolímero contendo flúor, de função-metacrilato.

São dissolvidos 0,5 g de DARACURE-1173 na mistura e é depositado um revestimento num filme MYLAR e exposto à radiação UV durante 2 horas. Depois da evaporação do solvente é obtido um revestimento, duro, repelente ao óleo e não-molhável.

EXEMPLO 24

Usando o processo do Exemplo 23, é preparado um copolímero de 5 g de tris(trimetilsiloxi)-silylpropil metacrilato, 2 g de metacrilato de laurilo e 1 g de metacrilato de 2-hidroxietilo e faz-se reagir com 1 g de metacrilato de 2-isocianatoetilo. Depois de terem reagido todos os NCO, são adicionados 0,5 g de DARACURE-1173 e depois do revestimento em MYLAR e radiação -UV, é obtido um revestimento macio do polímero contendo silício.

-37-

EXEMPLO 25

A 2 g da mistura do Exemplo 23 contendo DARACURE-1173, é adicionado 2 g de N,N-dimetilacrilamida. A solução é cheia num molde de vidro revestido com MYLAR de espessura de 0,5 mm e irradiado por luz UV durante cinco horas. Depois de aberto o molde, é obtido um gel macio e equilibrado em água para dar um hidrogel com 55% de conteúdo em água.

R E I V I N D I C A Ç Õ E S:

1ª. - Processo para a preparação de um pré-polímero hidrofílico contendo silício ou flúor ou ambos silício e flúor assim como grupos de etileno, insaturados, que é produto de reacção do copolímero aleatório de, sendo as quantidades percentuais em peso dos componentes (A), (B), (C), (D) e (E) baseadas na quantidade total dos referidos componentes,

(A) 20 a 79,5%, em peso, de um monómero vinílico contendo silício ou flúor ou suas misturas,

(B) 79,5 a 20%, em peso, de N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona ou N-vinilacetamida ou suas misturas,

(C) 0,5 a 25%, em peso, de um monómero vinílico contendo um átomo de hidrogénio activo ou suas misturas,

(D) 0 a 30, em peso, de um monómero etilenicamente insaturado ou suas misturas, diferentes de um monómero de componentes (A), (B) ou (C),

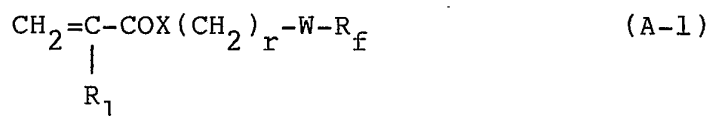
(E) 0 a 10 moles por cento, baseado nos moles totais de componentes (A), (B), (C), (D) e (E) de um agente de transferência de cadeia, com (Mv) 0,2 a 10 moles por cento baseado nos moldes totais de componentes (A), (B), (C), (D) e (E), de um isocianato etilenicamente insaturado, caracterizado por compreender:

(1) a copolimerização, em massa ou em solução de (A) 20 a 79,5% em peso, de um monómero vinílico contendo silício ou flúor ou sua mistura, (B) 79,5 a 20%, em peso, de N,N-dimetilacrilamida, N-vinilpirrolidona ou N-vinilacetamida ou suas misturas, (C)

0,5 a 25%, em peso, de um co-monomero vinílico contendo um átomo de hidrogénio activo ou suas misturas, (D) facultativamente até 30%, em peso, de um monómero etilenicamente insaturado copolimerizável, diferente de um monómero de componente (A), (B) ou (C), ou sua mistura; e (E) também facultativamente até 10 moles %, baseados nos moles totais de componentes (A) a (E), de um agente de transferência de cadeia, seguido por:

(2) reacção com 0,2 a 10 moles %, baseado nos moles totais de componentes (A) a (E), de um isocianato substituído de monómero (Mv) etilenicamente insaturado.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero do componente (A) contendo flúor conter pelo menos três átomos de flúor e ser seleccionado a partir de um grupo consistindo em acrilato ou metacrilato de hexafluoroisopropilo, acrilato ou metacrilato de perfluorociclo-hexilo, 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno ou os ésteres acrilato ou metacrilato ou amidas da fórmula:



em que

R_f é $-(\text{CF}_2)_t\text{CF}_2\text{L}$ ou $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_q\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$,

R_1 é hidrogénio ou metilo

X é oxigénio ou $-\text{NR}_7-$, em que

R_7 é hidrogénio ou um grupo alquilo com 1 a 5 átomos de carbono,

r é um número inteiro de 1 a 4,

t é um número inteiro de 0 a 14,

q é um número inteiro de 1 a 3,

L é hidrogénio ou flúor, com a condição de que, quando t é zero,

L é flúor, e

W é uma ligação directa ou um grupo divalente de estrutura
 $-NR_7-CO-$; $-NR_7SO_2-(CH_2)_r-$; $-NR_7SO_2-$; $-S-(CH_2)_r-$; $-NH(CH_2)_r-NR_7-$
 $-(CH_2)_r-NH_7SO_2-$; $-NH(CH_2)_rNR_7SO_2-CH_2-$ ou $-CF(CF_3)(OC_3F_6)_q-O-$.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o monómero contendo flúor ser de fórmula A-1 em que X é oxigénio, r é 1 ou 2, W é uma ligação directa, t é 1 a 10 e L é flúor.

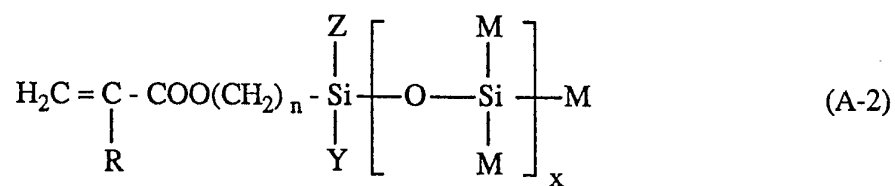
4a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o monómero contendo flúor ser metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilato ou acrilato de 1,1,2,2-tetra-hidroperfluoro-octilo ou metacrilato ou acrilato de 1,1,2,2-tetra-hidroperfluorodecilo.

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero A-2 do componente (A) contendo silício conter pelo menos 2 a 10 átomos de silício.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero contendo o silício ser de fórmula A-2:



em que Z e Y são metilo, fenilo ou Q onde Q é



em que

M é metilo ou fenilo,

n é 2 a 4,

x é 0 a 6, desde que, se $x = 0$, pelo menos um de Z ou Y seja Q, e

R é hidrogénio ou metilo.

7a. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o monómero A-2 contendo silício ser metacrilato de tris-trimetilsiloxisilil)propilo.

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (B) ser N,N-dimetilacrilamida.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o número vinílico (c) contendo um átomo de hidrogénio activo ser um monómero vinílico hidroxil ou amino substituído seleccionado a partir de um grupo consistindo de acrilato e metacrilato de 2-hidroxietilo, 2- ou 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo; metacrilato de glicerol; N-2-hidroxietil- e N-3-hidroxipropil-metacrilamida, éter 2-hidroxietil e 4-hidroxibutilvinílico; maleato e fumarato de bis-hidroxietilo; metacrilato de N-terc.-butil-aminoetilo e aminoestiremo; também ácido acrílico e metacrílico e acrilatos e metacrilatos de di-, tri, tetra- e polietileno glicol.

10a. - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o monómero (C) contendo um átomo de hidrogénio activo ser metacrilato de 2-hidroxietilo ou metacrilato de N-terc.-butil-aminoetilo.

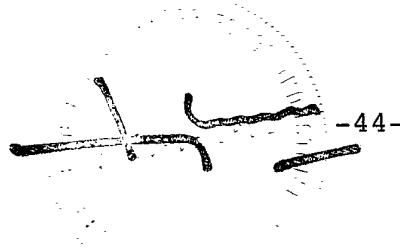
11a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero vinílico etilénicamente insaturado de componente (D) ser seleccionado a partir de um grupo consistindo de um éster ou ainda de ácido acrílico ou metacrílico com 1 a 20 átomos de carbono num grupo linear ou ramificado alifático, por exemplo alquilo, ciclo-

alifático ou aromático contendo um grupo éster ou amida, e que pode ser interrompido por heteroátomos como enxofre ou oxigênio; mono- ou di-ésteres análogos de ácido maleico e itacônico; éteres alquil vinílico com 1 a 10 átomos de carbono no grupo alquilo, ésteres de vinílicos com 1 a 10 átomos de carbono no grupo alquilo, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos- C_1 a C_{12} estireno e estireno substituído com alquilo e α -metilestireno; N-alquil-acrilamidas e metacrilamidas N-alquil e N,N-dialquilamino-alquil-metacrilatos e metacrilamidas.

12a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o agente de transferência de cadeia de componente (E) ser um alquil-mercaptano contendo 3 a 21 átomos de carbono, tioglicerol, mercaptoetanol, ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiônico, ácido mercaptomaleico, cisteína, mercapto-N,N-dimetilaminoetileno ou um $C_{3-14}F_{7-29}$ -etil-mercaptano.

13a. - Processo de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o componente (E) ser alquil- C_5-C_{14} -mercaptano ou um C_{4-12} -perfluoroalquiletil-mercaptano.

14a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o componente (M_v) ser metacrilato 2-isocianatoetilo de, acrilato de 2-isocianatoetilo, metacrilato de 3-isocianatopropilo, metacrilato de 1-metil-2-isocianato-etilo, acrilato de 1,1-dimetil-2-isocianatoetilo, éter 2-isocianatobutil-vinílico, isocianato de estireno ou isocianato m-isopropenil- α,α -dimetilbenzílico ou o produto da reação de metacrilato de 2-hidroxietilo com di-isocianato de tolueno ou di-isocianato de isoforona em quantidades equimolares.



15a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por as quantidades de (A) a (M_v) serem:

- (A) 30 a 69,5%, em peso;
- (B) 69,5 a 30% em peso;
- (C) 0,5 a 25% em peso;
- (D) 0 a 30% em peso;
- (E) 0 a 10 moles por cento (de monómeros);
- (M_v) 0,2 a 10 moles por cento (de monómeros).

16a. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por as quantidades de (A) a (M_v) serem:

- (A) 30 a 69%, em peso;
- (B) 69 a 30%, em peso;
- (C) 1 a 20%, em peso;
- (D) 0 a 25% em peso;
- (E) 0 a 5 moles %, e
- (M_v) 0,5 a 6 moles %.

17a. - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por as quantidades de (A) a (M_v) serem:

- (A) 40 a 55%, em peso;
- (B) 55 a 40%, em peso;

- (C) 5 a 15%, em peso;
- (D) 0 a 15%, em peso;
- (E) 0 a 2 moles %, e
- (M_v) 1 a 5 moles %, e

18a. - Processo para a preparação de um produto de homopolimerização de ligações cruzadas de um prepolímero de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se proceder a uma polimerização convencional do referido pré-polímero.

19a. - Lente de contacto, caracterizada por ser obtida a partir do produto da homopolimerização de ligações cruzadas, inchado em água, de um prepolímero preparado de acordo com a reivindicação 1.

20a. - Processo para a preparação de um produto de copolimerização de ligações cruzadas que contem

- (a) 95 a 70%, em peso, de um propolímero de acordo com a reivindicação 1, e
- (b) 5 a 30%, em peso, de um monómero (M-2) etileno insaturado, caracterizado por se proceder a uma copolimerização convencional, dos referidos pré-polímeros e um monómero.

21a. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por se preparar um produto de copolimerização de ligações cruzadas, contendo

(a) 90 a 75%, em peso, de um prepolímero de acordo com a reivindicação 1, e

(b) 10 a 25%, em peso, de um monómero (M-2) etilenicamente insaturado.

22a. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por se preparar um produto de copolimerização de ligações cruzadas, contendo,

(a) 95 a 70%, em peso, de um prepolímero de acordo com a reivindicação 1, e

(b) 5 a 30%, em peso, de um monómero (M-2) etilenicamente insaturado.

23a. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por se preparar um produto de copolimerização de ligações cruzadas, contendo,

(a) 95 a 70%, em peso, de um prepolímero de acordo com a reivindicação 5, e

(b) 5 a 30%, em peso, de um monómero (M-2) etilenicamente insaturado.

24a. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por se preparar um produto em que o monómero (M-2) é seleccionado a partir de um grupo consistindo de acrilatos e metacrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc.-butilo, 2-etoxietilo, 2-metoxietilo, benzilo, 4-t-butilfenilo, ciclo-hexilo, trimetil-

ciclo-hexilo, isobornilo, diciticlopentadienilo, norbornilmetilo, ciclododecilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, n-butilo, n-octilo, 2-etil-hexilo, decilo, dodecilo, tridecilo, octadecilo, glicidilo, etiltioetilo, firfurilo, 2-butoxietilo, 2-(2-etoxietoxi)-etilo, hexafluoroisopropilo, 1,1,2,2-tetra-hidroperfluorododecilo, 1,1,2,2-tetra-hidroperfluorooctilo, tri-, tetra- ou penta-siloxanil-propilo, assim como as amidas correspondentes; N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)acrilamida; fumarato, maleato e itaconato mono- e dimetilo; fumarato de dietilo; fumarato e itaconato de isopropilo e de di-isopropilo; fumarato e itaconato de mono- e difenilo e de metilfenilo; éter metil-vinílico e éter metoxi-etil-vinílico; acetato de vinilo; propionato de vinilo, benzoato de vinilo; acrilonitrilo, estireno, acrilatos e metacrilatos de 2-hidroxietilo, 2- e 3-hidroxipropilo, 2,3-di-hidroxipropilo, polietoxietilo, e polietoxipropilo, assim como as acrilamidas e metacrilamidas correspondentes; acrilatos e metacrilatos de sacarose, manose, glucose, sorbitol e maleato de di-(2,2-hidroxietilo); acrilamida e metacrilamida N-metilacrilamida e metacrilamida, bisacetonaacrilamida, metilolacrilamida e metacrilamida; vinilformamida e vinilacetamida, acrilato e metacrilato de N,N-dimetilo e N,N-dietil-aminoetilo, assim como as acrilamidas e metacrilamidas correspondentes, metacrilato de N-terc-butilaminoetilo e metacrilamida, 2- e 4-vinilpiridina, 4- e 2-metil-5-vinilpiridina; N-metil-4-vinilpiperidina, 1-vinil- e 2-metil-1-vinilimidazole, para- e orto-aminoestireno, éter dimetilaminoetil-vinílico, N-vinilpirrolidona e metacrilato de 2-pirrolidinoetilo, ácido acrílico e metacrílico, ácidos itacônicos, cinâmico, crotônico, fumárico e maleico e os seus mono- e diesteres de hidroxialquilo inferior, tal como fumarato-, maleato- e itaconato de 2-hidroxietilo e di(2-hidroxietilo), e fumarato de 3-hidroxipropil-butilo e fumaratos de di(polialcoxi)amquilo, maleatos e itaconatos; anidrido maleico, acrilato e metacrilato de sódio, ácido 2-acrilamido-2-metil-propanosulfônico, metacrilato de 2-fosfato-etilo, ácido vinilsulfônico, vinilsulfonato de sódio, ácido p-estireno-sulfônico, p-estireno-sulfonato de sódio, ácido alquilsulfônico, acrilato e metacrilato de alilo, diacrilatos e dimetacrilatos de etileno-glicol, dietileno-glicol, trietileno-glicol,

tetraetileno-glicol e em geral óxido polietileno-glicol; diacrilatos e dimetacrilatos de 1,4-butanodiol e óxido poli-n-butileno glicol; diacrilatos e dimetacrilatos de 1,4-butanodiol e óxido poli-n-butilenoglicol; diacrilatos e dimetacrilatos de propileno-glicol e óxido poli-propileno-glicol; diacrilato e dimetacrilato de tiodietileno-glicol; diacrilato e dimetacrilato de neopentileno-glicol; di- e triacrilato de trimetilolpropano, tri- e tetra-acrilato de pentaeritritol; divinilbenzeno; éter divinílico; divinilsulfona; diacrilato ou dimetacrilato de di-siloxanil-bis-3-hidroxipropilo; diacrilato ou dimetacrilato de bisfenol A; diacrilato ou dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; bisacrilamida ou metacrilamida de metileno; bisacrilamida ou metacrilamida de dimetileno; bisacrilamida ou metacrilamida de N,N'-di-hidroxi-etileno; bisacrilamida ou metacrilamida de hexametileno; bisacrilamida ou metacrilamida de decametileno; maleato de alilo e de dialilo, triálil-melamina, itaconato de dialilo, ftalato de dialilo, fosfito de triálilo, polialilsacarose, diacrilato de sacarose, dimetacrilato de glucose; poli-(alquilenoglicol maleatos), poli-(alquilenoglicol fumaratos), poli(propileno glicol maleato), poli-(polialquilenooxidoglicolmaleato) e dimetacrilatos de óxidos de poli alquilenoglicol.

25a. - Processo de acordo com a reivindicação 20, caracterizado por se preparar um produto em que o monómero (M-2) é seleccionado a partir de um grupo de metacrilato de metilo, metacrilato de 2-metoxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxi-etilo, metacrilato de tris(trimetilsiloxi-silil)propilo, acrilato ou metacrilato de 1,1,2,2-tetra-hidropérfuorooctilo ou decilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo e metacrilato de heptafluoropropil-metilo.

26a. - Processo de acordo com a reivindicação 23, caracterizado por se preparar um produto em que o monómero (M-2) é seleccionado a partir de um grupo de me-

crilato de metilo, metacrilato de 2-metoxi-etilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, metacrilato de tris(trimetilsiloxi-silil) propilo, acrilato ou metacrilato de 1,1,2,2-tetra-hidroperfluoro octilo ou decilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo e metacrilato de heptafluoropropil-metilo.

27a. - Lente de contacto, caracterizado por ser obtida a partir do produto copolimerização, inchado em água, de ligações cruzadas, de acordo com a reivindicação 20, reivindicação 21, reivindicação 22, reivindicação 23, reivindicação 24, reivindicação 25, ou reivindicação 26.

28a. - Processo para a preparação de um prepolímero contendo silício ou flúor ou ambos silícios e flúor tal como grupos insaturados, caracterizado por se proceder à reacção do copolímero aleatória, sendo as percentagens em peso baseadas na quantidade total dos referidos componentes;

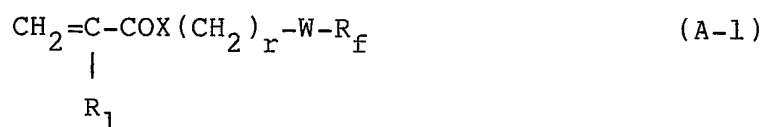
(A) 20 a 79,5%, em peso, de um monómero de vinilo contendo silício ou flúor ou suas misturas,

(C) 0,5 a 25%, em peso, de um monómero de vinilo contendo um átomo de hidrogénio activo, ou suas misturas,

(D) 20 a 79,5%, em peso, de um monómero etilénicamente insaturado ou suas misturas, diferente dos monómeros de componente (A) ou (C),

(E) 0 a 10 moles %, baseados nos moles totais de (A), (C), (D) e (E) de um agente de transferência de cadeia, com (M_v) 0,2 a 10 moles %, baseado nos moles totais de componentes (A), (C), (D) e (E) de um isocianato etilénicamente insaturado.

29a. - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o componente (A) conter pelo menos três átomos de flúor e ser seleccionado a partir de um grupo consistindo de acrilato ou metacrilato de hexafluoroisopropilo, acrilato ou metacrilato de perfluorociclohexilo; 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno ou os ésteres de acrilato ou metacrilato ou amidas da fórmula



em que

R_f é $-(\text{CF}_2)_t\text{CF}_2\text{L}$ ou $-(\text{CF}_2\text{CF}_2)_q\text{OCF}(\text{CF}_3)_2$

R_1 é hidrogénio ou metilo,

X é oxigénio ou $-\text{NR}_7-$ em que R_7 é hidrogénio ou um grupo alquilo com 1 a 5 átomos de carbono,

r é um número inteiro de 1 a 4,

t é um número inteiro de 0 a 14,

q é um número inteiro de 1 a 3,

L é hidrogénio ou flúor, com a condição de, quando t é 0, L ser flúor; e

W é uma ligação directa ou um grupo divalente da estrutura $-\text{NR}_7-\text{CO}-$; $-\text{NR}_7\text{SO}_2-(\text{CH}_2)_r-$; $-\text{NR}_7\text{SO}_2-$; $-\text{S}(\text{CH}_2)_r-$; $-\text{NH}_7\text{SO}_2-$; $-\text{NH}(\text{CH}_2)_r\text{NR}_7\text{SO}_2-\text{CH}_2-$ ou $-\text{CF}(\text{CF}_3)(\text{OC}_3\text{F}_6)_q-\text{O}-$.

30a. - Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado por monómero contendo flúor ser de fórmula A-1, em que X é oxigénio, r é 1 ou 2, W é uma

ligação directa, t é 1 a 10 e L é flúor.

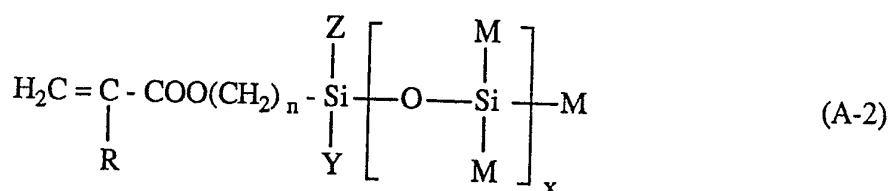
31a. - Processo de acordo com a reivindicação 29, caracterizado por o monómero contendo flúor ser metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo acrilato ou metacrilato de 1,1,2,2-tetrahidroperfluorooctilo ou 1,1,2,2-tetrahidroperfluorodecilo.

32a. - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o monómero A-2 de componente (A) contendo silício conter pelo menos 2 a 10 átomos de silício.

33a. - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o monómero contendo silício ser de fórmula A-2,



em que Z e Y são metilo, fenilo ou Q onde Q é



em que

M é metilo ou fenilo,

n é 2 a 4,

x é 0 a 6, com a condição de que se x=0, pelo menos um de Z ou Y é Q, e

R é hidrogénio ou metilo.

34a. - Processo de acordo com a reivindicação 33, caracterizado por o monómero A-2 contendo o silício ser metacrilato de tris (trimetilsiloxisilil)propilo.

35a. - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o monómero (c) vinílico contendo um átomo de hidrogénio activo ser um monómero vinílico substituído com hidroxí ou amino seleccionado a partir de um grupo consistindo de acrilato e metacrilato de 2-hidroxietilo, 2- ou 3-hidroxipropilo, 4-hidroxibutilo; metacrilato de glicerol; metacrilamida de N-2-hidroxietilo e N-3-hidroxipropilo; éter vinílico de 2-hidroxietilo e 4-hidroxibutilo; maleato e fumarato de bis-hidroxietilo; metacrilato de N-ter-butil-

-aminoetilo e aminoestireno; também o ácido acrílico e metacrílico e acrilatos e metacrilatos di-, tri-, tetra- e polietileno glicol.

36a. - Processo de acordo com a reivindicação 35, caracterizado por o monómero (C) contendo um átomo de hidrogénio activo ser metacrilato de 2-hidroxietilo ou metacrilato de terc-N-butilaminoetilo.

37a. - Processo de acordo com a reivindicação 28, caracterizado por o componente (M_v) ser metacrilato de 2-isocianatoetilo, acrilato de 2-isocianato de etilo, metacrilato de 3-isocianato de propilo, metacrilato de 1-metil-2-isocianato de etilo, acrilato de 1,1-dimetil-2-isocianato de etilo, éter vinílico de 2-isocianatobutilo, isocianato de estireno ou isocianato de m-isopropenil- α,α -dimetilbenzilo ou o produto da reacção de metacrilato de 2-hidroxietilo com diisocianato de tolueno ou diisocianato de isoforona em quantidades equimolares.

38a. - Processo para a preparação de um produto de homopolimerização de ligação cruzadas, caracterizado por se proceder à polimerização correspondente de propolímero de acordo com a reivindicação 28.

39a. - Processo para a preparação de um produto de copolimerização de ligações cruzadas, caracterizado por se proceder à copolimerização convencional de:

a) 40 a 95% em peso, de um prepolímero de acordo com a reivindicação 28, e

(b) 5 a 60% em peso, de um monómero (M-2) etilénicamente insaturado pirrolidona ou N-vinilacetamida ou suas misturas,

(c) 0,5 a 25%, em peso, de um monómero vinílico contendo um átomo de hidrogénio activo ou suas misturas,

(d) 0 a 30%, em peso de um monómero etilénicamente insaturado ou suas misturas, diferente de um monómero de componente (A), (B) ou (C),

(e) 0 a 10 moles por cento, baseado nos moles totais de componentes (A), (B), (C), (D) e (E) de um agente de transferência de cadeia, com

(M_v) 0,2 a 10 moles por cento baseado nos moldes totais de componentes (A), (B), (C), (D) e (E), de um isocianato etilénicamente insaturado, caracterizado por compreender:

(1) a copolimerização, em massa ou em solução de (A) 20 a 79,5% em peso, de um monómero vinílico contendo silício ou flúor ou sua mistura, (B) 79,5 a 20%, em peso, de N,N-dimetilacrilamida, -vinilpirrolidona ou N-vinilacetamida ou suas misturas, (C) 0,5 a 25%, em peso, de um co-monómero vinílico contendo um átomo de hidrogénio activo ou suas misturas, (D) facultativamente até 30%, em peso de um monómero etilénicamente insaturado copolimerizável, diferente de um monómero de componente (A), (B) ou (C), ou sua mistura; e (E) também facultativamente até 10 moles %, baseados nos moles totais de componentes (A) a (E), de um agente de transferência de cadeia; seguido por:

(2) reacção com 0,2 moles %, baseado nos moles totais de componentes (A) e (E), de um isocianato substituído de monómero (M_v) etilénicamente insaturado.

Lisboa, 23 de Outubro de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA