

(11) *Número de Publicação:* **PT 807266 E**

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)
G02B001/04 A C08F008/00 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1996.01.23	(73) <i>Titular(es):</i> NOVARTIS AG SCHWARZWALDALLEE 215 4058 BASILEIA CH
(30) <i>Prioridade:</i> 1995.02.03 CH 31495	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1997.11.19	(72) <i>Inventor(es):</i> BEAT MULLER, DR. CH
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 2000.04.12	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* POLÍMEROS RETICULADOS CONTENDO ESTRUTURAS SALINAS

(57) *Resumo:*



DESCRIÇÃO

" POLÍMEROS RETICULADOS CONTENDO ESTRUTURAS SALINAS"

O invento diz respeito a um novo processo para a produção de artigos moldados, em particular lentes de contacto, em que um polímero reticulável ou uma mistura de polímeros reticuláveis compreendendo grupos reticuláveis, grupos ácidos e/ou grupos básicos é reticulado em solução, bem como a artigos moldados, em particular lentes de contacto, que podem ser obtidos por este processo.

O presente invento diz igualmente respeito a novos polímeros reticuláveis que podem ser utilizados no processo de reticulação, especialmente aqueles à base de polímeros de partida contendo grupos funcionais, por exemplo grupos hidroxilo, na cadeia polimérica ou grupos funcionais, por exemplo grupos imino, na cadeia polimérica ou grupos funcionais ligados ao esqueleto do polímero por meio de uma ponte, permitindo estes grupos funcionais ligações de covalência aos compostos contendo um grupo modificador reticulável ou um outro grupo modificador. Estes polímeros de partida são, em particular, compostos de polihidroxilo tendo uma estrutura de 1,2- e/ou 1,3-diol, nomeadamente álcool polivinílico, ou copolímeros hidrolisados de acetato de vinilo, por exemplo copolímeros com cloreto de vinilo, N-vinilpirrolidona, etc. Estes são, especificamente, polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo um grupo reticulável para além de unidades contendo um grupo ácido, polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo um grupo reticulável para além de unidades contendo um grupo básico, e novos polímeros reticuláveis



compreendendo unidades contendo um grupo reticulável para além de unidades contendo um grupo ácido e unidades contendo um grupo básico e, ainda, polímeros reticulados, ou homopolímeros ou copolímeros, feitos a partir destes novos polímeros reticuláveis, um processo para a preparação dos novos polímeros reticuláveis e homopolímeros e copolímeros possíveis de obter a partir deles, artigos moldados feitos dos referidos homopolímeros ou copolímeros, em particular lentes de contacto feitas desses homopolímeros ou copolímeros, bem como um processo para o fabrico de lentes de contacto utilizando os referidos homopolímeros ou copolímeros.

Estes novos polímeros reticuláveis devem, como mencionado, compreender unidades contendo grupos reticuláveis. O termo grupos reticuláveis pretende significar grupos reticuláveis convencionais, que são bem conhecidos pelos peritos da técnica da especialidade, por exemplo, grupos fotoreticuláveis ou termicamente reticuláveis. Os grupos reticuláveis particularmente adequados são aqueles já sugeridos para a preparação de materiais para lentes de contacto. Estes incluem, não exclusivamente, em particular, grupos contendo uma ligação dupla carbono-carbono. Contudo, para demonstrar a variedade de grupos reticuláveis que são apropriados, os mecanismos de reticulação, que podem aqui ser mencionados meramente a título de exemplo, são polimerização de radicais livres, 2 + 2 cicloadição, reacção de Diels-Alder, ROMP (polimerização de metátese de abertura em anel), vulcanização, reticulação catiónica e cura epoxi.

Para além das unidades contendo um grupo reticulável, os novos polímeros reticuláveis devem também compreender um grupo que tenha uma funcionalidade ácida ou devem adicionalmente compreender um grupo que tenha uma funcionalidade básica.

No entanto, é também possível que o polímero reticulável



compreenda todas as três unidades, de modo a que todos os três grupos estejam presentes, nomeadamente um grupo reticulável, um grupo ácido e um grupo básico. Neste caso, os polímeros são sais intramoleculares.

É dada preferência a polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo um grupo reticulável e um grupo ácido e unidades contendo um grupo reticulável e um grupo básico. Neste caso, uma mistura destes dois polímeros reticuláveis é de preferência reticulada.

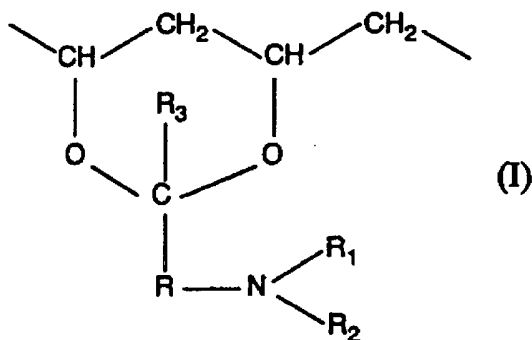
O presente invento diz especificamente respeito a polímeros reticuláveis em que a ligação destas unidades à espinha dorsal do polímero de partida ocorre em covalência, para que estes grupos fiquem ligados irreversivelmente.

Os polímeros de partida aqui adequados são todos polímeros à base de compostos polihidroxílicos, em particular aqueles que têm uma estrutura 1,3-diol, especificamente álcool polivinílico.

Num álcool polivinílico deste tipo, uma determinada percentagem das unidades 1,3-diol foi, de acordo com o invento, modificada para resultar num 1,3-dioxano contendo, na posição 2, um radical reticulável ou um radical contendo um grupo ácido ou um grupo básico. Estes radicais são, especificamente, radicais aminoalquilo com um grupo reticulável ou um grupo ácido ligado ao átomo de azoto. O presente invento diz igualmente respeito a homopolímeros ou copolímeros reticulados dos referidos polímeros reticuláveis, a um processo para a preparação dos novos polímeros reticuláveis e homopolímeros e copolímeros possíveis de obter a partir deles, a produtos moldados feitos dos referidos homopolímeros ou copolímeros, em particular lentes de contacto feitas desses homopolímeros ou copolímeros, bem como a um

processo para o fabrico de lentes de contacto utilizando os referidos homopolímeros ou copolímeros.

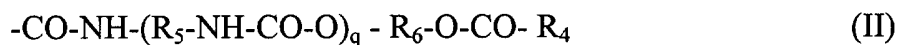
O novo polímero reticulável é preferivelmente um derivado de um álcool polivinílico tendo um peso molecular médio de pelo menos 2000, que compreende, como unidades contendo um grupo reticulável, especificamente unidades da fórmula I



em que R é alquilenos tendo até 12 átomos de carbono, R₁ é hidrogénio ou alquilo inferior e R₂ é um radical copolimerizável, de extracção electrónica, olefinicamente insaturado, tendo, de preferência, até 25 átomos de carbono e R₃ é hidrogénio, C₁ - C₆ alquilo ou um grupo cicloalquilo.

R₂ é, por exemplo, um radical acilo olefinicamente insaturado da fórmula R₄-CO-, em que R₄ é um radical reticulável olefinicamente insaturado tendo 2 a 24 átomos de carbono, de preferência tendo 2 a 8 átomos de carbono, muito preferivelmente 2 a 4 átomos de carbono.

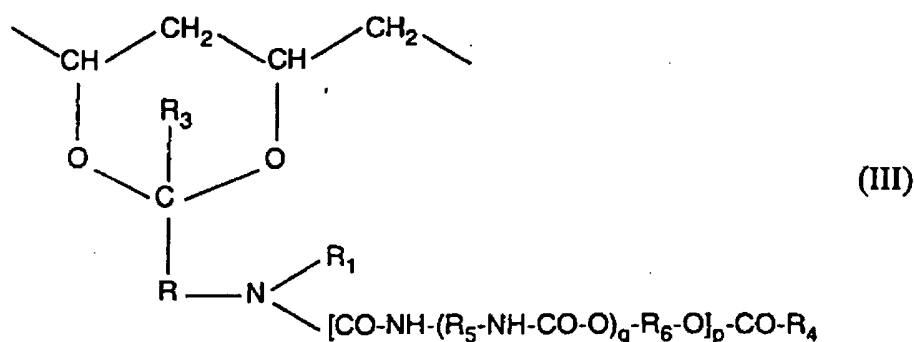
Numa outra forma de realização, o radical R₂ é um radical da fórmula II





em que q é zero ou um, e R_5 e R_6 , independentemente um do outro, são alquilenos inferior tendo 2 a 8 átomos de carbono, arileno tendo 6 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalifático bivalente saturado tendo 6 a 10 átomos de carbono, arilenoalquilenos ou alquilenoarileno tendo 7 a 14 átomos de carbono ou arilenoalquilenoarileno tendo 13 a 16 átomos de carbono, e em que R_4 é como definido anteriormente.

As unidades preferidas da fórmula I são unidades da fórmula III



em que R é alquilenos inferior, R_1 é hidrogénio ou alquilo inferior, p tem o valor zero ou um, q tem o valor zero ou um, R_4 é um radical reticulável olefinicamente insaturado tendo 2 a 8 átomos de carbono, e R_5 e R_6 , independentemente um do outro, são alquilenos inferior tendo 2 a 8 átomos de carbono, arileno tendo 6 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalifático bivalente saturado tendo 6 a 10 átomos de carbono, arilenoalquilenos ou alquilenoarileno tendo 7 a 14 átomos de carbono ou arilenoalquilenoarileno tendo 13 a 16 átomos de carbono.

Alquilenos R tem até 12 átomos de carbono, de preferência até 8 átomos de carbono, e pode ser linear ou ramificado. Os exemplos adequados incluem octileno, hexileno, pentileno, butileno, propileno, etileno, metileno, 2-propileno, 2-butileno e 3-pentileno. O alquilenos inferior R tem, de preferência,



até 6, muito preferivelmente até 4 átomos de carbono. Metileno e butileno são particularmente preferidos.

R_1 é, de preferência, hidrogénio ou alquilo inferior tendo até sete, especialmente até quatro átomos de carbono, em particular hidrogénio.

Alquileno inferior R_5 ou R_6 tem, de preferência, 2 a 6 átomos de carbono e é, especificamente, linear. Os exemplos adequados incluem propileno, butileno, hexileno, dimetiletileno e, muito preferivelmente, etileno.

Arileno R_5 ou R_6 é, de preferência, fenileno, que não é substituído ou é substituído por alquilo inferior ou alcoxi inferior, em particular 1,3-fenileno ou 1,4-fenileno ou metil-1,4-fenileno.

Um grupo cicloalifático bivalente saturado R_5 ou R_6 é, de preferência, ciclohexileno ou ciclohexileno(alquileno inferior), por exemplo ciclohexilenometileno, que não é substituído ou é substituído por um ou mais grupos metilo, por exemplo trimetilciclohexilenometileno, por exemplo o radical isoforone bivalente.

A unidade arileno de alquilenoarileno ou arilenoalquileno R_5 ou R_6 é, de preferência, fenileno, não substituído ou substituído por alquilo inferior ou alcoxi inferior, e a respectiva unidade alquileno é, de preferência, alquileno inferior, nomeadamente metileno ou etileno, mais especificamente metileno. Os radicais R_5 ou R_6 deste tipo são portanto, de preferência, fenilenometileno ou metilenofenileno. O arilenoalquilenoarileno R_5 ou R_6 é, de preferência, fenileno (alquileno inferior)fenileno tendo até 4 átomos de carbono na unidade alquileno, por exemplo, fenilenoetileno fenileno.



Os radicais R_5 e R_6 são, de preferência, independentemente um do outro, alquilenos inferiores tendo 2 a 6 átomos de carbono, fenílenos, não substituído ou substituído por alquilo inferior, ciclohexíleno ou ciclohexíleno(alquilo inferior), não substituído ou substituído por alquilo inferior, feníleno(alquilo inferior), (alquilo inferior) feníleno ou feníleno(alquilo inferior)feníleno.

Para os objectivos deste invento, o termo "inferior", em ligação com radicais e compostos, designa, salvo indicação em contrário, radicais ou compostos tendo até 7 átomos de carbono, de preferência tendo até 4 átomos de carbono.

O alquilo inferior tem, em particular, até 7 átomos de carbono, de preferência até 4 átomos de carbono, e é, por exemplo, metilo, etilo, propilo, butilo ou terc-butilo.

O alcoxi inferior tem, em particular, até 7 átomos de carbono, de preferência até 4 átomos de carbono, e é, por exemplo, metoxi, etoxi, propoxi, butoxi ou terc-butoxi.

O radical R_4 reticulável olefinicamente insaturado tendo 2 a 24 átomos de carbono é, de preferência, alquênico tendo 2 a 24 átomos de carbono, mais especificamente alquênico tendo 2 a 8 átomos de carbono, muito preferivelmente alquênico tendo 2 a 4 átomos de carbono, por exemplo, etenilo, 2-propenilo, 3-propenilo, 2-butenilo, hexenilo, octenilo ou dodecenilo. São preferidos o etenilo e o 2-propenilo, de modo que o grupo $-CO-R_4$ seja o radical acilo de ácido acrílico ou ácido metacrílico.

O grupo bivalente $-R_5-NH-CO-O-$ está presente se q é um e ausente



se q é zero. São preferidos polímeros contendo um grupo reticulável em que q é zero.

O grupo bivalente $-\text{CO}-\text{NH}-(\text{R}_5-\text{NH}-\text{CO})_q-\text{R}_6-\text{O}-$ está presente se p é um e ausente se p é zero. São preferidos polímeros contendo um grupo reticulável em que p é zero.

Nos polímeros compreendendo unidades contendo um grupo reticulável em que p é um, o índice q é, de preferência, zero. É dada especial preferência a polímeros compreendendo um grupo reticulável em que p é um, o índice q é zero e R_5 é alquilenos inferior.

As unidades preferidas são unidades da fórmula III, em que R é alquilenos inferior tendo até 6 átomos de carbono, p é zero e R_4 é alquilenos tendo 2 a 8 átomos de carbono.

Um outro polímero preferido compreendendo uma unidade contendo grupos reticuláveis é, portanto, e em particular, um compreendendo unidades da fórmula III, em que R é alquilenos tendo até 6 átomos de carbono, p é um, q é zero, R_6 é alquilenos inferior tendo 2 a 6 átomos de carbono e R_4 é alquilenos tendo 2 a 8 átomos de carbono, ou unidades da fórmula III, em que R é alquilenos tendo até 6 átomos de carbono, p é um, q é um, R_5 é alquilenos inferior tendo 2 a 6 átomos de carbono, fenilenos, não substituído ou substituído por alquilenos inferior, ciclohexilenos ou ciclohexilenos(alquilenos inferior), não substituído ou substituído por alquilenos inferior, fenilenos(alquilenos inferior), (alquilenos inferior)fenilenos ou fenilenos(alquilenos inferior)fenilenos, R_6 é alquilenos inferior tendo 2 a 6 átomos de carbono e R_4 é alquilenos tendo 2 a 8 átomos de carbono.

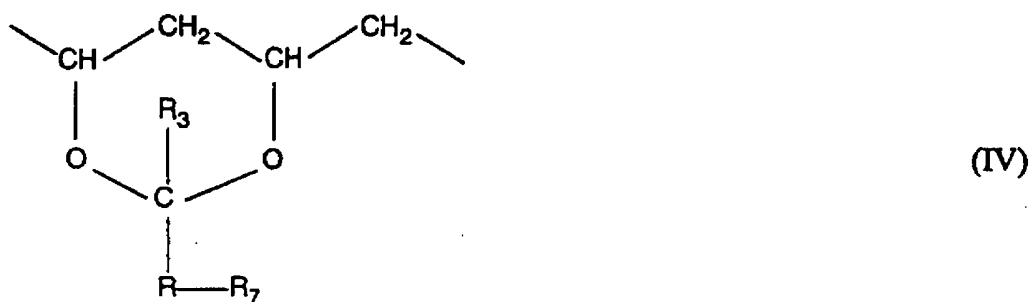
Para além das unidades contendo um grupo reticulável, o polímero

~~_____~~

reticulável também compreende, de acordo com o invento, unidades contendo um grupo tendo uma funcionalidade ácida e/ou unidades contendo um grupo tendo uma funcionalidade básica.

A unidade contendo um grupo tendo uma funcionalidade básica é, por exemplo, uma unidade em que o grupo básico é um grupo amino primário, secundário ou terciário, ou um grupo amónio quaternário.

Exemplos destas unidades são as da fórmula IV



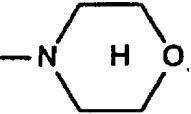
em que R e R₃ são como definidos na fórmula I e R₇ é um grupo amino básico, primário, secundário ou terciário, ou um grupo amino quaternário da fórmula V



em que cada R', independentemente dos outros, é hidrogénio ou um radical C₁-C₄ alquilo, e X é um contra-íão, por exemplo HSO₄^ψ, F^ψ, Cl^ψ, Br^ψ, I^ψ, CH₃COO^ψ, OH^ψ, BF^ψ ou H₂ PO₄^ψ. R é, de preferência, alquilenos inferior, em particular metileno ou etileno.

Os radicais R₇ são, em particular, amino, mono-, ou di(alquil inferior)amino, mono- ou difenilamino, (alquil inferior)fenilamino ou amino terciário incorporado num anel heterocíclico, por exemplo -NH₂, -NH-CH₃,

~~_____~~

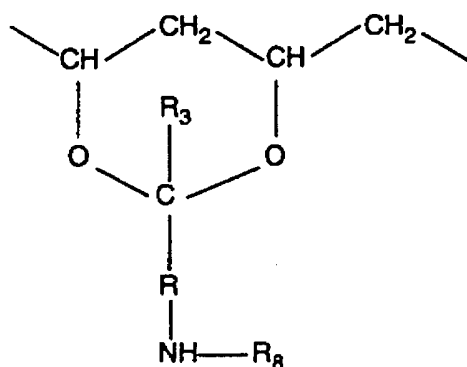
-N(CH₃)₂, -NH(C₂H₅) -NH(C₂H₅)₂, -NH(fenil), -N(C₂H₅)fenil ou 

Os radicais da fórmula V são, de preferência aqueles em que R' é hidrogénio ou C₁-C₄ alquilo, e X é haleto, acetato ou fosfito, por exemplo -N[⊕](C₂H₅)₃CH₃COO^ψ, -N[⊕](C₂H₅)₃Cl^ψ e -N[⊕](C₂H₅)₃H₂P₄^ψ.

R₇ é, muito preferivelmente NH₂ ou R₃ é hidrogénio e X é haleto, de modo que o radical da fórmula V seja, por exemplo, NH₃[⊕]Cl^ψ.

A unidade contendo um grupo ácido é, por exemplo, uma unidade em que o grupo ácido é um grupo ácido sulfónico ou um grupo -COOH, derivado de um ácido orgânico, saturado ou insaturado, monobásico, dibásico, tribásico, alifático ou aromático.

Esta unidade é, de preferência, uma unidade da fórmula VI



(VI)

em que R e R₃ são como definidos na fórmula I e R₈ é um radical de um ácido orgânico, saturado ou insaturado, monobásico, dibásico, tribásico, alifático ou aromático ou ácido sulfónico.

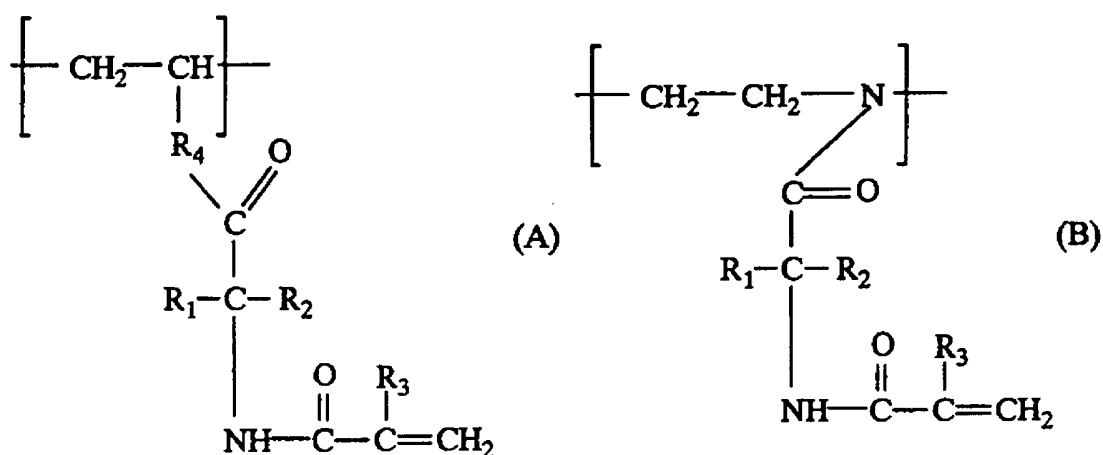
Os radicais R₈ preferidos são derivados, por exemplo, de ácido



cloroacético, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido citracónico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido ftálico e ácido trimelítico.

Para além das unidades das fórmulas I, IV ou VI, os novos polímeros solúveis em água podem também compreender outras unidades modificadoras. De entre muitas possibilidades para tais modificadores, são mencionados os seguintes, como forma de exemplo:

Outras unidades contendo grupos reticuláveis são, por exemplo, os das fórmulas A ou B



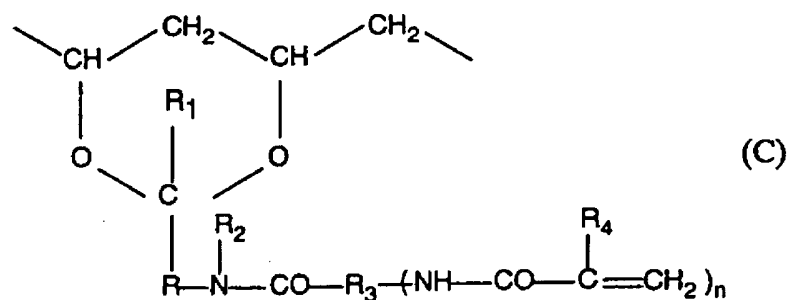
em que

R_1 e R_2 englobam radicais aminoácidos e são, independentemente um do outro, hidrogénio, um grupo $\text{C}_1\text{-C}_8$ alquilo, e um grupo arilo ou um grupo ciclohexilo, sendo estes grupos não substituídos ou monosubstituídos ou polisubstituídos,

R_3 é hidrogénio ou um grupo $\text{C}_1\text{-C}_4$ alquilo, e

R_4 é uma ponte $-\text{O}-$ ou $-\text{NH}-$.

Outras unidades contendo grupos reticuláveis são, por exemplo, as da fórmula C



em que

R é um radical bivalente linear ou ramificado de um C₁-C₁₂ alcano, de preferência de um C₁-C₆ alcano,

R₁ é hidrogénio, um grupo C₁-C₆ alquilo ou um grupo cicloalquilo, de preferência um grupo ciclohexilo,

R₂ é hidrogénio ou um radical C₁-C₆ alquilo,

R₃ é o grupo $\begin{array}{c} R_4 \\ | \\ -C=CH_2 \end{array}$ se n = 0, ou a ponte $\begin{array}{c} R_{16} \\ | \\ -C- \\ | \\ R_{17} \end{array}$ se n = 1

R₄ é hidrogénio ou C₁-C₄ alquilo,

n é zero ou 1, de preferência 0, e

R₁₆ e R₁₇, independentemente um do outro, são hidrogénio, C₁-C₈ alquilo linear ou ramificado, arilo, de preferência fenilo, ou ciclohexilo;

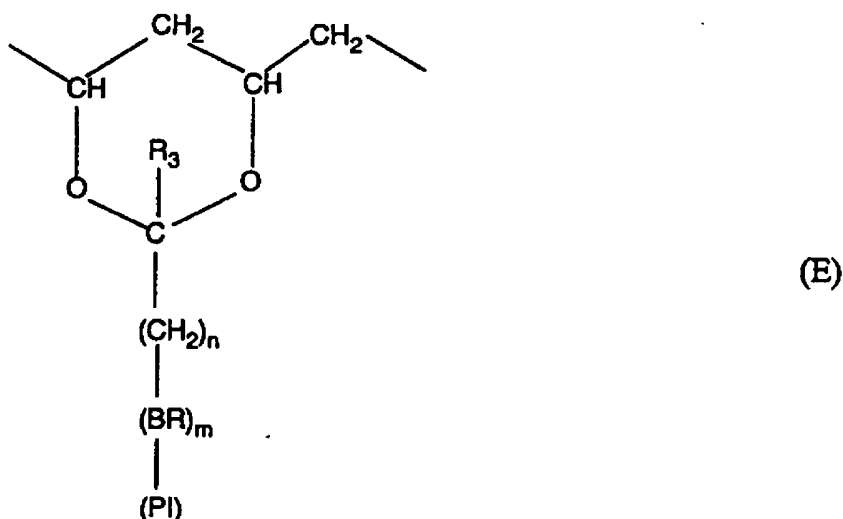
ou as da fórmula D



em que é R₁₅ é hidrogénio ou um grupo C₁-C₄ alquilo, em particular CH₃, e p é de zero a 6, de preferência de zero a 2, em especial zero.

[Handwritten signature]

Unidades que contêm um fotoiniciador ligado são, em particular, as da fórmula E



em que

BR é uma ponte $-\text{NH}-\text{CO}-(\text{CH}_2)_6-$ ou $-\text{N}-(\text{CH}_2)_r-$ ou um seu sal quaternário



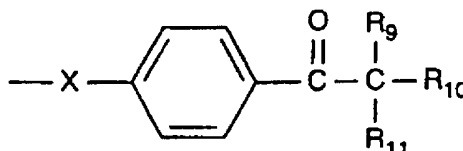
que tem a fórmula

$$\begin{array}{c}
 \text{R}_8 \\
 | \\
 \oplus - \text{N} - (\text{CH}_2)_r - \text{Y}^\psi \\
 | \\
 \text{R}_7
 \end{array}$$

PI é o radical de um fotoiniciador da classe formada por benzoínas, tais como éteres benzoínicos, por exemplo éter metil benzoínico, éter etil benzoínico, éter isopropil benzoínico e éter fenil benzoínico, e acetato de benzoína; acetofenonas, tais como acetofenona, 2,2-dimetoxiacetofenona e 1,1-dicloroacetofenona; benzilo, benzil-cetais, tais como benzil-cetal dimetílico e benzil-cetal dietílico; antraquinonas, tais como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona e 2-amilantraquinona; e ainda benzofenonas, tais como benzofenona e 4,4'-bis(N'N'-dimetilamino) benzofenona; tioxantonas e

[Handwritten signature]

xantonas; derivados de acridina; derivados de fenazina; derivados de quinoxalina; e 1-aminofenil cetonas e, em particular, 1-hidroxifenil cetonas, em particular as da fórmula



em que

X é -O-, -S- ou -N(R₁₂)-,

Y é um contra-íão, nomeadamente H₂SO₄^ψ, F^ψ, Cl^ψ, Br^ψ, I^ψ, CH₃COO^ψ, OH^ψ, BF₄^ψ ou H₂PO₄^ψ.

R₃ é hidrogénio, um grupo C₁-C₆ alquilo ou um grupo cicloalquilo.

R₇ é hidrogénio; C₁-C₁₂ alquilo linear ou ramificado, não substituído ou substituído; o grupo -(CH₂)_r-PI ou o grupo -CO-R₁₃, em que R₁₃ é C₁-C₆ alquilo linear ou ramificado que é não substituído ou substituído por -COOH ou acrilamida, ou um radical linear ou ramificado não substituído de uma C₃-C₈ olefina,

R₈ é hidrogénio ou C₁-C₄ alquilo linear ou ramificado, não substituído ou substituído desde que R₇ não seja -CO-R₁₃,

R₉ é C₁-C₆ alquilo linear ou ramificado, não substituído ou substituído, C₁-C₆ alcoxi linear ou ramificado, não substituído ou substituído, um anel carboxílico ou heterocíclico de 6 membros, ou um radical linear ou ramificado não substituído de uma C₃-C₈ olefina,

R₁₀ é um grupo da fórmula -OR₁₄ ou $\text{---N} \begin{matrix} \text{R}_{15} \\ \text{R}_{16} \end{matrix}$,

R₁₁ é C₁-C₆ alquilo linear ou ramificado, não substituído ou substituído, um anel carboxílico ou heterocíclico de 6 membros, um radical linear ou ramificado não substituído de uma C₃-C₈ olefina, ou arilo, em que

R₉ e R₁₁, em conjunto, podem ser também ciclizados para formar um anel carboxílico de 5 ou 6 membros,



R_{12} é hidrogénio ou C_1 - C_4 alquilo linear ou ramificado, não substituído,

R_{14} é hidrogénio ou C_1 - C_4 alquilo linear ou ramificado, não substituído ou substituído,

R_{15} e R_{16} , independentemente um do outro, são C_1 - C_4 alquilo linear ou ramificado, não substituído, ou R_{15} e R_{16} podem ser ligados em conjunto para formar um anel heterocíclico de 5 ou 6 membros,

m é 0 ou 1,

n é um número de 1 a 12,

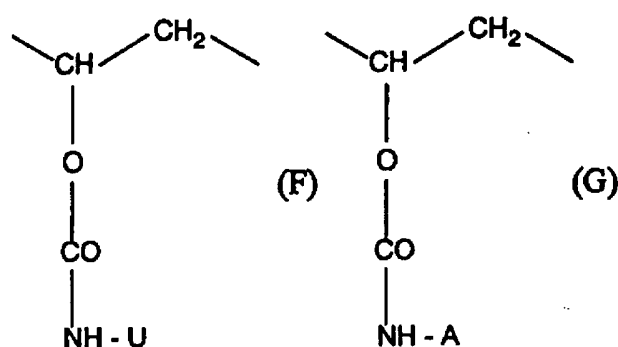
o é um número de 1 a 6, e

r é um número de 2 a 6,

em que os radicais substituídos são substituídos, em particular, por C_1 - C_4 alquilo ou por C_1 - C_4 alcoxi, com as seguintes ressalvas:

- se a ponte BR é um sal quaternário, n é um número de 2 a 12;
- R_{14} não é hidrogénio se R_9 é um radical C_1 - C_6 alcoxi; e
- R_7 é $-\text{CO}-R_{13}$ quando $n = 1$.

Exemplos de unidades contendo grupos reticuláveis ligados por meio de uretano ou outros grupos modificadores ligados por meio de uretano são os da fórmula F ou G



em que

R_2

U é o grupo $-\text{X}-\text{O}-\text{CO}-\text{C}=\text{CH}_2$ ou $-\text{Y}-\text{NH}-\text{CO}-\text{O}-\text{Z}-\text{O}-\text{CH}=\text{CH}_2$,

X é uma ponte tendo 2 a 12 átomos de carbono, em particular uma ponte alifática, cicloalifática ou aromática, especialmente alquilenos, ciclohexileno, ou fenileno



que não são substituídos ou, em particular, são substituídos por alquilo inferior,

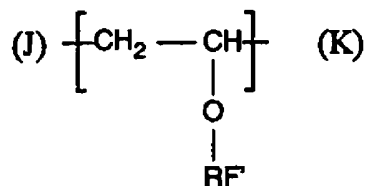
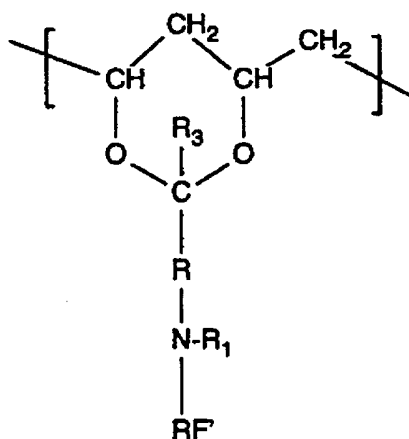
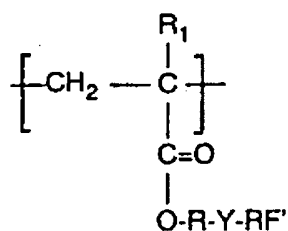
R_2 é hidrogénio ou um grupo C_1 - C_4 alquilo,

Y é uma ponte tendo 7 a 12 átomos de carbono, com as mesmas preferências como para X,

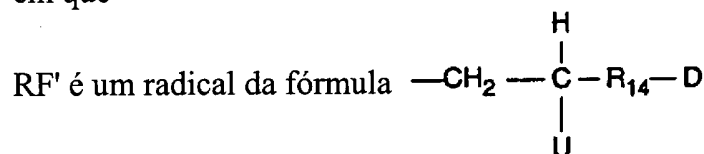
Z é uma ponte C_2 - a C_{12} alquilenos, que pode ser interrompida uma ou mais vezes por átomos de oxigénio, e

A é um radical orgânico tendo 1 a 18 átomos de carbono, em particular um radical alifático, cicloalifático ou aromático, em especial alquilo, cicloalquilo ou fenilo, que são não substituídos ou em particular substituídos por alquilo inferior.

Exemplos de unidades contendo um radical corante ligado em covalência são os das fórmulas H, I, J ou K



em que





em que

D é o radical de um corante orgânico,

R₁₄ é um grupo bivalente de extracção electrónica,

U é hidrogénio ou halogéneo,

R é o radical bivalente de um C₁-C₁₂ alcano,

R₁ é hidrogénio ou C₁-C₄ alquilo,

R₃ é hidrogénio, C₁-C₆ alquilo ou cicloalquilo, e

Y é -O- ou -N(R₁)-.

O polímero reticulável (pré-polímero) utilizado de acordo com o invento compreende as unidades contendo um ou mais grupos reticuláveis diferentes e, se desejável, as unidades contendo outro ou outros modificadores, radicais corantes reagentes e fotoiniciadores, etc., numa quantidade total de 0,5 a 80%, de preferência de 1 a 50%, preferivelmente de 1 a 25%, mais preferivelmente de 2 a 15% e mais preferivelmente ainda de 2 a 10%, com base no número de grupos funcionais no polímero de partida, por exemplo grupos hidroxilo no álcool polivinílico.

Os polímeros (pré-polímeros), que podem ser reticulados de acordo com o invento e se destinam ao fabrico de lentes de contacto, compreendem, em particular, de 0,5 a 25%, de preferência de 1 a 15% e muito preferivelmente de 2 a 12% destas unidades.

Os compostos de polihidroxilo, em particular os alcoóis polivinílicos que podem ser feitos derivar de acordo com o invento têm, de preferência um peso molecular médio de pelo menos 2000. O limite superior para o seu peso molecular é de 1 000 000, no máximo. Eles podem, de preferência, ter um peso molecular de 300 000, no máximo, preferivelmente de 100 000, no máximo, mais preferivelmente ainda de 50 000, no máximo.



Os compostos de polihidroxilo que são adequados para os objectivos do invento, em particular alcoóis polivinílicos, têm, por norma, principalmente uma estrutura poli(2-hidroxi)etileno. Contudo, os alcoóis polivinílicos feitos derivar de acordo com o invento podem também conter grupos hidroxilo na forma de 1,2-glicóis, tais como unidades copoliméricas de 1,2-dihidroxietileno, possíveis de obter, por exemplo, por hidrólise alcalina de copolímeros de acetato de vinilo-carbonato de vinileno.

Para além disso, os alcoóis polivinílicos feitos derivar de acordo com o invento podem também conter pequenas porções, por exemplo até 20%, de preferência até 5%, de unidades copoliméricas de etileno, propileno, acrilamida, metacrilamida, dimetacrilamida, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de metilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, vinilpirrolidona, acrilato de hidroxietilo, álcool alílico, estireno ou comonómeros semelhantes normalmente usados.

Os alcoóis polivinílicos (PVA) que podem ser utilizados como polímeros de partida são alcoóis polivinílicos comercialmente disponíveis, por exemplo Vinol® 107 de Air Products (PM = 22 000 a 31 000, hidrolisado a 98-98,8%), Polysciences 4397 Products (PM = 25 000, hidrolisado a 98,5%), BF 14 de Chan Chun, Elvanol® 90-50 de DuPont e UF-120 de Unitika. Outros fabricantes são, por exemplo, Nippon Gohsei (Gohsenol®), Monsanto (Gelvatol®), Wacker (Polyviol®) ou os fabricantes japoneses Kuraray, Denki e Shin-Etsu. No entanto, é vantajoso usar produtos Mowiol® de Hoechst, em particular aqueles do tipo 3-83, 4-88, 4-98, 6-88, 6-98, 8-88, 8-98, 10-98, 20-98, 26-88 e 40-88.

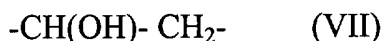
Os PVA são preparados por hidrólise básica ou ácida, parcial ou virtualmente completa de acetato de vinilo.

Como mencionado anteriormente, é também possível utilizar

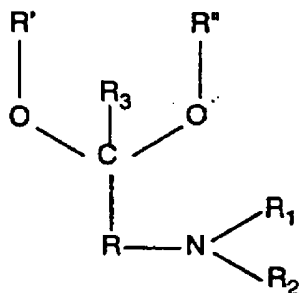
copolímeros de acetato de vinilo hidrolisado ou parcialmente hidrolisado, que podem ser obtidos, por exemplo, como etileno vinil acetato (EVA) hidrolisado ou cloreto de vinilo - acetato de vinilo, N-vinilpirrolidona - acetato de vinilo e anidrido maleico - acetato de vinilo.

O álcool polivinílico é normalmente preparado por hidrólise do correspondente acetato de povinilo homopolimérico. Numa forma de realização preferida, o álcool polivinílico feito derivar de acordo com o invento compreende menos de 50% de unidades de acetato de polivinilo, em particular menos de 20% de unidades de acetato de polivinilo. As quantidades preferidas de unidades de acetato residual no álcool polivinílico feito derivar de acordo com o invento são, com base na quantidade total de unidades de álcool vinílico e unidades de acetato, de 2 a 20%, de preferência de 2 a 16%, mais preferivelmente de 2 a 12% e mais preferivelmente ainda de 0,5 a 3%.

Os polímeros reticuláveis compreendendo unidades das fórmulas I e IV, I e VI e I, IV e VI podem ser preparados de uma maneira conhecida *per se*. Por exemplo, um álcool polivinílico tendo um peso molecular de pelo menos 2000 que compreende unidades da fórmula VII



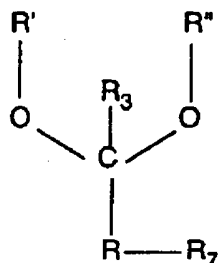
pode ser reagido com 0,5 a 80%, com base no número de grupos hidroxilo de álcool polivinílico, de um composto da fórmula VIII



(VIII)

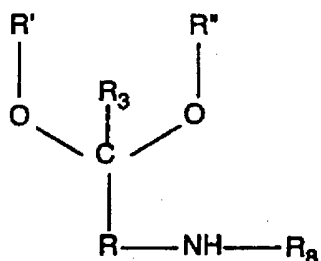
[Handwritten signature]

e de um composto da fórmula IX



(IX)

e/ou de um composto da fórmula X



(X)

em que R' e R'', independentemente um do outro, são hidrogénio, alquilo inferior ou alcanoílo inferior, nomeadamente acetilo ou propionilo, e as outras variáveis R, R₁, R₂, R₃, R₇ e R₈ são como definidos nas fórmulas I, IV e VI, em particular em meio ácido num processo de um só recipiente.

Os acetais e cetais utilizados podem ser também substituídos pelos aldeídos ou cetonas correspondentes.

Alguns dos acetais/cetais das fórmulas VIII, IX e X são conhecidos e podem ser preparados de uma maneira conhecida *per se*.

As lentes de contacto à base de álcool polivinílico já foram reveladas. Por exemplo, alguns acetais específicos contendo grupos reticuláveis já foram revelados. A este respeito, fazemos referência a, por exemplo, EP 201 693, EP 215 245 e EP 211 432. EP 201 693 descreve, *inter alia*, acetais de



aldeídos não ramificados tendo 2 a 11 átomos de carbono transportando um grupo terminal amino que é substituído por um radical orgânico C_3 - C_{24} olefinicamente insaturado. Este radical orgânico contém uma funcionalidade que extrai electrões do átomo de azoto e, para além disso, a funcionalidade olefinicamente insaturada é polimerizável. EP 201 693 também reivindica produtos da reacção dos acetais caracterizados anteriormente com um 1,2-diol, um 1,3-diol, um álcool polivinílico ou uma celulose. No entanto, tais produtos não são descritos directamente. Esta referência não dá, para além disso, qualquer indicação de que os polímeros possam adicionalmente compreender unidades contendo uma funcionalidade ácida e/ou uma funcionalidade básica.

Se um dos acetais de EP 201 693 é mencionado de alguma forma em relação com, por exemplo, álcool polivinílico, como é o caso, *inter alia*, no Exemplo 17 daquele pedido de patente, o acetal que pode ser polimerizado por meio do seu grupo olefínico é primeiramente copolimerizado com, por exemplo, acetato de vinilo. O copolímero resultante é a seguir reagido com álcool polivinílico e obtém-se uma emulsão tendo um teor em sólidos de 37%, um pH de 5,43 e uma viscosidade de 11.640 cps.

Surpreendentemente, os novos polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, unidades contendo grupos ácidos e/ou unidades contendo grupos básicos são extremamente estáveis. Isto é inesperado para o perito na técnica da especialidade dado os acrilatos funcionais superiores, por exemplo, requererem normalmente estabilização. Se tais compostos não são estabilizados, ocorre polimerização rápida. No entanto, a reticulação espontânea devida a homopolimerização não ocorre com os novos polímeros reticuláveis. Os polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, unidades contendo grupos ácidos e/ou unidades contendo grupos básicos podem, para além disso, ser purificados de uma maneira



conhecida *per se*, por exemplo por precipitação com acetona, diálise ou ultrafiltração, sendo dada particular preferência à ultrafiltração. Esta operação de purificação permite que estes polímeros reticuláveis possam ser obtidos de forma extremamente pura, por exemplo, como soluções aquosas concentradas que são livres ou pelo menos substancialmente livres de produtos de reação, nomeadamente sais, e de materiais de partida ou outros constituintes não poliméricos.

O processo preferido para a purificação dos novos polímeros reticuláveis, nomeadamente ultrafiltração, pode ser realizado de uma maneira conhecida *per se*. É possível executar a ultrafiltração repetidamente, por exemplo, de duas a dez vezes. Em alternativa, a ultrafiltração pode ser executada de forma contínua até se ter alcançado o desejado grau de pureza. O desejado grau de pureza pode ser, em princípio, tão grande quanto desejado. Uma medida adequada do grau de pureza é, por exemplo, o teor em cloro da solução purificada, cuja determinação é fácil.

Os novos polímeros reticuláveis são solúveis em água e podem ser reticulados de uma maneira extremamente eficaz e almejada, em particular por reticulação fotoquímica.

O presente invento diz, portanto, ainda respeito a um polímero reticulado, em particular fotoreticulado, que pode ser obtido por fotoreticulação de um polímero reticulável compreendendo unidades das formulas I e IV e/ou VI ou uma mistura de polímeros reticuláveis na presença ou ausência de um comonomero vinílico adicional. Estes polímeros reticulados (hidrogéis) preferivelmente obtidos por fotoreticulação são insolúveis em água.

No caso de reticulação fotoquímica (fotoreticulação), é conveniente adicionar um fotoiniciador capaz de reticulação iniciadora de radicais livres. A



reticulação pode ser iniciada por radiação actínica ou ionizante.

A fotoreticulação é executada num solvente adequado. Tais solventes são, em princípio, todos aqueles que dissolvem o polímero reticulável, em particular à base de álcool polivinílico e quaisquer comonomeros vinílicos adicionalmente utilizados.

A fotoreticulação é, de preferência, realizada a partir de uma solução aquosa dos novos polímeros reticuláveis solúveis em água, que podem ser obtidos em resultado do passo de purificação preferido, nomeadamente ultrafiltração, se desejável após adição de um comonomero vinílico adicional.

O processo para a preparação dos novos polímeros reticulados compreende, por exemplo, reticulação, em particular fotoreticulação, de um novo polímero reticulável, em particular em forma essencialmente pura, isto é, por exemplo, após uma ultrafiltração simples ou repetida, em especial em solução aquosa, na presença ou ausência de um comonomero vinílico adicional.

O comonomero vinílico que pode adicionalmente ser usado de acordo com o invento na fotoreticulação pode ser hidrofílico, hidrofóbico ou uma mistura de monómeros vinílicos hidrofóbicos e hidrofílicos. Os monómeros vinílicos adequados incluem em particular, os que são normalmente utilizados no fabrico de lentes de contacto. O termo "monómero vinílico hidrofílico" pretende significar um monómero que, como um homopolímero, dá tipicamente um polímero que é solúvel em água ou tem a capacidade de absorver pelo menos 10%, em peso, de água. De forma análoga, o termo "monómero vinílico hidrofóbico" pretende significar um monómero que, como um homopolímero, dá tipicamente um polímero que é insolúvel em água ou tem a capacidade de absorver menos de 10%, em peso, de água.



Em geral, de 0,5 a 80 unidades de um comonomero vinílico típico reagem por unidade contendo um grupo reticulável.

Se é utilizado um comonomero vinílico, os novos polímeros fotoreticulados compreendem, de preferência, de 1 a 15%, mais preferivelmente de 3 a 8%, de unidades contendo um grupo reticulável, ácido e/ou básico das fórmulas I, IV e VI, com base, por exemplo, no número de grupos hidroxilo do álcool polivinílico, que são reagidas com 0,5 a 80 unidades de um monómero vinílico.

A porção de comonomeros vinílicos, se utilizados, é preferivelmente de 0,5 a 80 unidades, em particular de 1 a 30 unidades, muito preferivelmente de 5 a 20 unidades por unidade contendo um grupo reticulável.

É ainda preferido usar um comonomero vinílico hidrofóbico ou uma mistura de um comonomero vinílico hidrofóbico e um comonomero vinílico hidrofílico que compreende pelo menos 50%, em peso, de um comonomero vinílico hidrofóbico. Isto permite que as características mecânicas do polímero fotoreticulado sejam melhoradas sem redução drástica do teor em água. No entanto, tanto os comonomeros vinílicos hidrofóbicos convencionais como os comonomeros vinílicos hidrofílicos convencionais são, em princípio, adequados para a copolimerização com álcool polivinílico contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos.

Os comonomeros vinílicos hidrofóbicos adequados incluem, não sendo esta uma lista extensiva, acrilatos e metacrilatos de C_1 - C_{18} alquilo, C_3 - C_{18} alquilacrilamidas e metacrilamidas, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, C_1 - C_{18} alcenoatos de vinilo, C_2 - C_{18} alquenos, C_2 - C_{18} haloalquenos, estireno, C_1 - C_6



alquilestireno, éteres vinil-alquílicos em que a fracção alquilo tem 1 a 6 átomos de carbono, acrilatos e metacrilatos de C_2 - C_{10} perfluoroalquilo e acrilatos e metacrilatos correspondentemente parcialmente fluorados, acrilatos e metacrilatos de C_3 - C_{12} perfluoroalquil-etiltiocarbonilaminoetilo, acriloxi e metacriloxialquilsiloxanos, N-vinilcarbazole, ésteres C_1 - C_{12} alquílicos de ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido mezacónico, e análogos. É dada preferência a, por exemplo, ésteres C_1 - C_4 alquílicos de ácidos carboxílicos vinilicamente insaturados tendo 3 a 5 átomos de carbono ou ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos tendo até 5 átomos de carbono.

Exemplos de comonomeros vinílicos hidrofóbicos adequados incluem acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de isopropilo, acrilato de ciclohexilo, acrilato de 2-etilexilo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, valerato de vinilo, estireno, cloropreno, cloreto de vinilo, cloreto de vinilideno, acrilonitrilo, 1-buteno, butadieno, metacrilonitrilo, viniltolueno, éter vinil etílico, metacrilato de perfluorohexiletiltiocarbonilaminoetilo, metacrilato de isobornilo, metacrilato de trifluoroetilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de hexafluorobutilo, metacrilato de tris(trimetilsililoxi)sililpropilo, 3-metacriloxipropilpentametildisiloxano e bis(metacriloxipropil)tetrametil disiloxano.

Os comonomeros vinílicos hidrofílicos adequados incluem, sem ser esta uma lista extensiva, acrilatos e metacrilatos de alquilo inferior substituído por hidroxí, acrilamida, metacrilamida, alquil inferior acrilamidas, e -metacrilamidas, acrilatos e metacrilatos metoxilados, alquil inferior substituído por hidroxí acrilamidas e -metacrilamidas, éteres alquil inferior substituído por hidroxí-vinílicos, etilenossulfonato de sódio, estirenossulfonato de sódio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfónico, N-vinilpirrole, N-vinilsuccinimida, N-vinilpirrolidona, 2-e 4-vinilpiridina, ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos e



metacrilatos de amino- (onde o termo "amino" cobre também amónio quaternário), mono(alquil inferior)amino- ou di(alquil inferior)amino-(alquilo inferior), álcool alílico e análogos. É dada preferência a, por exemplo, (met)acrilatos de C₂-C₄ alquilo substituído por hidroxil, C₂-C₄ alquil substituído por hidroxil (met)acrilamidas e ácidos carboxílicos vinilicamente insaturados tendo um total de 3 a 5 átomos de carbono.

Exemplos de comonomeros vinílicos hidrofílicos adequados incluem metacrilato de hidroxietil, acrilato de hidroxietil, acrilamida, metacrilamida, dimetilacrilamida, álcool alílico, N-(1,1-dimetil-3-oxobutil) acrilamida e análogos.

Os comonomeros vinílicos hidrofóbicos preferidos são metacrilato de metil e acetato de vinil.

Os comonomeros vinílicos hidrofílicos preferidos são metacrilato de 2-hidroxietil, N-vinilpirrolidona e acrilamida.

Os novos polímeros reticuláveis podem ser convertidos em produtos moldados, em particular lentes de contacto, numa maneira conhecida *per se*, por exemplo, executando a reticulação dos novos polímeros reticuláveis num molde adequado da lente de contacto. O invento diz portanto ainda respeito a produtos moldados essencialmente compreendendo um novo polímero reticulado feito de um novo polímero reticulável compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, grupos ácidos e/ou grupos básicos das fórmulas I, IV e/ou VI. Outros exemplos de novos produtos moldados, para além de lentes de contacto, são produtos moldados biomédicos e produtos moldados para fins especificamente oftálmicos, por exemplo lentes intraoculares, faixas oculares, produtos moldados que podem ser utilizados em cirurgia, tais como válvulas para



o coração, artérias artificiais ou análogos, e ainda películas e membranas, por exemplo membranas para controlo de difusão, películas fotoestruturáveis para armazenamento de informações e materiais fotoprotectores, por exemplo membranas e produtos moldados para revestimentos protectores de cauterização e revestimentos protectores de impressão a tela.

Uma forma de realização específica do invento diz respeito a lentes de contacto que compreendem um novo polímero reticulado feito de um polímero reticulável compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos ou essencialmente compreendendo ou consistindo num novo polímero reticulável. As lentes de contacto deste tipo têm uma gama de características não usuais e extremamente vantajosas, incluindo, por exemplo, excelente compatibilidade com a córnea humana, com base numa relação equilibrada entre teor em água (50-90%, em peso, em particular 60-85%, em peso), com permeabilidade de oxigénio e características mecânicas muito boas, por exemplo, transparência, limpidez, ausência de tensões e resistência ao rasgamento. Para além disso, as novas lentes de contacto têm uma elevada estabilidade dimensional. Mesmo após operação de autoclave uma ou mais vezes a, por exemplo, 120° C durante 30-40 minutos, não se observam quaisquer alterações na forma.

É ainda de realçar que as novas lentes de contacto, isto é, aquelas compreendendo um polímero reticulado feito de um polímero reticulável compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos, podem ser produzidas de forma muito simples e eficaz em comparação com a anterior técnica da especialidade. Isto é devido a uma série de factores. Em primeiro lugar, os materiais de partida, tais como as espinhas dorsais do polímero são de obtenção ou preparação sem custos. Em segundo lugar, é vantajoso que os polímeros reticuláveis sejam surpreendentemente estáveis, para que possam ser



sujeitos a uma purificação bastante substancial. A reticulação pode, por conseguinte, ser executada por meio de um polímero reticulável que virtualmente não requer subsequente purificação, tal como, em particular, extracção complexa de constituintes não polimerizados. Para além disso, a reticulação, em particular, a fotoreticulação, pode ser executada numa solução puramente aquosa, para que um subsequente passo de hidratação seja desnecessário. Finalmente, a reticulação tem lugar dentro de menos de 5 minutos para que o processo para o fabrico das novas lentes de contacto possa ser concebido de forma a ser extremamente económico também deste ponto de vista.

Todas as vantagens anteriores aplicam-se naturalmente não só a lentes de contacto, mas também aos outros produtos moldados referidos. A totalidade dos vários aspectos vantajosos no fabrico de novos produtos moldados resulta no facto de os novos produtos moldados serem particularmente adequados como artigos produzidos em série, por exemplo, como lentes de contacto, que são usadas durante um curto período de tempo (cerca de 1 a 4 dias) e são a seguir substituídas por novas lentes.

O presente invento diz ainda respeito ao fabrico dos novos produtos moldados, em particular das novas lentes de contacto. Estes processos são ilustrados a seguir utilizando-se o exemplo das lentes de contacto. Contudo, estes processos podem também ser utilizados para os outros produtos moldados referidos.

As novas lentes de contacto podem ser fabricadas de uma maneira conhecida *per se*, por exemplo num convencional molde de fundição de rotação, como descrito, por exemplo, em US-A-3 408 429, ou pelo processo de molde completo num molde estático, como descrito, por exemplo, em US-A-4 347 198.



O presente invento diz igualmente respeito a um novo processo para o fabrico de produtos moldados poliméricos, em particular lentes de contacto, em que um polímero reticulável solúvel em água contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos é reticulado em solução, e a produtos moldados, em particular lentes de contacto, possíveis de obter por este processo. Os produtos moldados que podem ser obtidos por reticulação desta forma são insolúveis, embora intumescíveis em água.

Mais detalhadamente, este processo para a preparação de produtos moldados, em particular lentes de contacto, compreende os seguintes passos:

- a) preparação de uma solução essencialmente aquosa de um polímero reticulável compreendendo unidades contendo um grupo reticulável, unidades contendo um grupo ácido e unidades contendo um grupo básico, uma solução essencialmente aquosa de uma mistura de pelo menos 2 polímeros reticuláveis diferentes, em que pelo menos um polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo ácido, e em que pelo menos um outro polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo básico,
- b) introdução da resultante solução num molde,
- c) iniciação da reticulação em água ou num solvente orgânico em que o polímero reticulável solúvel em água é dissolvido, e
- d) abertura de um molde para que o produto moldado possa ser retirado.

Salvo expressamente excluído a seguir, os comentários e



preferências dados anteriormente em relação aos polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos das fórmulas I, IV e VI e os comentários e preferências dados em relação aos processos para a preparação de polímeros e fabrico de produtos moldados, em particular lentes de contacto a partir desses polímeros reticuláveis, também se aplicam em relação ao processo anteriormente descrito compreendendo os passos a), b), c) e d). Isto aplica-se a todos os casos em que os comentários e preferências em relação a polímeros reticuláveis compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos podem ser apropriadamente aplicados ao processo descrito anteriormente.

Os critérios cruciais sobre se um polímero reticulável pode ser utilizado no novo processo são que o polímero reticulável seja solúvel em água e que compreenda unidades contendo um grupo reticulável, unidades contendo um grupo ácido e/ou unidades contendo um grupo básico, que seja uma mistura de pelo menos dois polímeros reticuláveis solúveis em água diferentes, em que pelo menos um polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo ácido e em que pelo menos um outro polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo básico.

Uma solução essencialmente aquosa do novo polímero reticulável pode ser preparada de uma maneira conhecida *per se*, por exemplo, isolando-se o polímero reticulável, por exemplo, em forma pura, isto é, isento de constituintes indesejáveis, e dissolvendo-o num meio essencialmente aquoso.

O critério que o polímero reticulável é solúvel em água pretende, para os fins do invento, significar em particular que o polímero reticulável é solúvel numa solução essencialmente aquosa a 20°C numa concentração de 3 a



90%, em peso, de preferência de 5 a 60%, em peso, em particular de 10 a 60%, em peso. Se possível em casos individuais, concentrações de polímero reticulável superiores a 90% são também incluídas para os objectivos do invento. É dada particular preferência a concentrações de polímeros reticuláveis em solução de 15 a 50%, em peso, em particular de 15 a 40%, em peso, por exemplo de 25 a 40%, em peso.

Para os fins do invento, as soluções essencialmente aquosas do polímero reticulável incluem em particular soluções em água, em soluções salinas aquosas, em particular em soluções salinas aquosas tendo uma osmolaridade de 200 a 450 miliosmol em ml (unidade: mOsm/l), de preferência uma osmolaridade de 250 a 350 mOsm/l, em particular 300 mOsm/l, ou em misturas de água ou soluções salinas aquosas com solventes orgânicos polares fisiologicamente aceitáveis, por exemplo glicerol. É dada preferência a soluções de polímero reticulável em apenas água.

As soluções salinas aquosas são, de preferência, soluções de sais fisiologicamente aceitáveis, tais como sais de solução tampão, por exemplo sais fosfato, que são convencionais na área dos cuidados de lentes de contacto, ou agentes isotonicizantes, em particular haletos de metal alcalino, por exemplo cloreto de sódio que são convencionais na área dos cuidados de lentes de contacto, ou soluções das respectivas misturas. Uma solução salina particularmente adequada é um fluído lacrimogéneo artificial, de preferência tamponado, cujo pH e osmolaridade tenham sido equiparados ao fluído lacrimogéneo natural, por exemplo uma solução de cloreto de sódio não tamponada, de preferência tamponada, por exemplo por solução tampão de fosfato, cuja osmolaridade e pH estão conformes com a osmolaridade e pH do fluído lacrimogéneo humano.



As soluções essencialmente aquosas anteriormente definidas do polímero reticulável são, de preferência, soluções puras, isto é, as que são isentas ou essencialmente isentas de constituintes indesejáveis. É dada particular preferência a soluções do polímero reticulável em água pura ou num fluído lacrimogéneo artificial, como descrito anteriormente.

A viscosidade da solução do polímero reticulável na solução essencialmente aquosa não é importante em limites amplos. Contudo, deve de preferência ser uma solução fluente que possa ser formada sem tensões.

O peso molecular médio do polímero reticulável não é igualmente importante em limites amplos. No entanto, o polímero reticulável tem, de preferência, um peso molecular de 10 000 a 200 000.

As espinhas dorsais poliméricas adequadas, para além do álcool polivinílico (PVA), são, como referido anteriormente, materiais contendo grupos funcionais que são capazes de ligar, em covalência, um grupo acetal ou cetal ou correspondente aldeído ou a cetona contendo um grupo reticulável, ácido e/ou básico e aqueles que nalguns casos já foram sugeridos como materiais para lentes de contacto, por exemplo, dióis poliméricos para além do PVA, polímeros compreendendo sacarídeos, polímeros compreendendo vinilpirrolidona, polímeros compreendendo (met)acrilatos de alquilo, polímeros compreendendo (met)acrilatos de alquilo que são substituídos por grupos hidrofílicos, tais como grupos hidroxilo, carboxilo ou amino, polialquilenoglicóis, ou copolímeros ou respectivas misturas.

Como já anteriormente referido, para que um polímero reticulável seja adequado a um processo de reticulação, é essencial que ele seja um polímero reticulável solúvel em água. No entanto, o polímero reticulável é não reticulado



ou pelo menos essencialmente não reticulado, para que seja solúvel em água.

Para além disso, o polímero reticulável é vantajosamente estável no estado não reticulado para que possa ser sujeito a purificação, como descrito anteriormente em relação a compostos compreendendo unidades contendo grupos reticuláveis, ácidos e/ou básicos. Os polímeros reticuláveis são, de preferência, utilizados no processo de reticulação na forma de soluções puras. Os polímeros reticuláveis podem ser convertidos em forma de soluções puras como descrito anteriormente, por exemplo.

Os polímeros reticuláveis solúveis em água usados no novo processo podem, de preferência, ser purificados numa maneira conhecida *per se*, por exemplo por precipitação com solventes orgânicos, tais como acetona, filtração e lavagem, extracção num solvente adequado, diálise ou ultrafiltração, sendo dada particular preferência à ultrafiltração. Esta operação de purificação permite que os polímeros reticuláveis sejam obtidos de forma extremamente pura, por exemplo como soluções aquosas concentradas, que são doravante referidas como puras ou essencialmente puras. É suposto este termo referir-se a polímero reticulável ou a uma solução que é isenta ou pelo menos substancialmente isenta de constituintes indesejáveis.

Os constituintes indesejáveis neste contexto são geralmente todos os constituintes que são fisiologicamente indesejáveis, especialmente compostos de partida monoméricos, oligoméricos ou poliméricos utilizados para a preparação do polímero reticulável solúvel em água, ou subprodutos formados durante a preparação do polímero reticulável solúvel em água. Os graus de pureza preferidos deste constituintes são menos de 0,01%, em particular menos de 0,001%, muito preferivelmente menos 0,0001% (1 ppm). É de notar, contudo, que podem estar presentes na solução, por exemplo como formação por



subprodutos durante a preparação do polímero reticulável solúvel em água, constituintes que não são indesejáveis sob um ponto de vista fisiológico, tal como por exemplo, cloreto de sódio. Os graus de pureza preferidos destes constituintes são inferiores a 1%, em particular inferiores a 0,1%, muito preferivelmente inferiores a 0,01%. Na maioria dos casos tais níveis de constituintes podem ser obtidos aplicando-se 3 a 4 ciclos de ultrafiltração repetidos.

O processo preferido para a purificação dos polímeros reticuláveis utilizados no processo de reticulação, nomeadamente ultrafiltração, podem ser executados numa maneira conhecida *per se*. A ultrafiltração pode ser executada repetidamente, por exemplo de duas a dez vezes. Em alternativa, a ultrafiltração pode também ser realizada de forma contínua até se ter alcançado o grau de pureza desejado. O grau de pureza desejado pode, em princípio, ser escolhido de forma a ser tão grande quanto pretendido.

Numa forma preferida de realização do processo, uma solução essencialmente aquosa do polímero reticulável, que é essencialmente isenta de constituintes indesejáveis, por exemplo, isenta de compostos de partida monoméricos, oligoméricos ou poliméricos utilizados para a preparação do polímero reticulável, e/ou isenta de subprodutos formados durante a preparação do polímero reticulável, é preparada no passo a) e utilizada posteriormente. Esta solução essencialmente aquosa é muito preferivelmente uma solução puramente aquosa ou uma solução num fluído lacrimogéneo artificial, como descrito anteriormente. É ainda preferido que o processo seja realizado sem adição de um comonómero, por exemplo um comonómero vinílico.

Devido às medidas anteriormente mencionadas e em particular devido a uma combinação das referidas medidas, o processo de reticulação é



executado utilizando-se uma solução do polímero reticulável não contendo ou essencialmente não contendo constituintes indesejáveis que requerem extracção após a reticulação. É portanto uma característica particular desta forma preferida de realização do novo processo que a extracção de constituintes indesejáveis não seja necessária após a reticulação.

O novo processo é, portanto, de preferência, realizado de tal maneira que a solução essencialmente aquosa do polímero ou polímeros reticuláveis seja isenta ou essencialmente isenta de constituintes indesejáveis, em particular de compostos monoméricos, oligoméricos ou poliméricos usados na preparação do polímero reticulável, ou de subprodutos durante a preparação do polímero reticulável e/ou que a solução seja utilizada sem adição de um comonomero.

Uma adição que pode ser feita à solução do polímero reticulável é um iniciador para a reticulação desde que um iniciador seja necessário para reticulação dos grupos reticuláveis. Este pode ser o caso, em particular, se a reticulação ocorre por fotoreticulação, que é preferida no novo processo.

No caso de fotoreticulação, é conveniente adicionar um iniciador que seja capaz de iniciar a reticulação de radicais livres e seja facilmente solúvel em água. Os respectivos exemplos são conhecidos na técnica da especialidade; os fotoiniciadores adequados que podem ser mencionados são, especificamente, benzoínas, tal como benzoína, éteres benzoínicos, tais como éter metílico de benzoína, éter etílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína e éter fenílico de benzoína, e acetato de benzoína; acetofenonas, tais como acetofenona, 2,2-dimetoxiacetofenona e 1,1-dicloroacetofenona; benzilo, benzil-cetais, tais como



benzil-cetal dimetílico e benzil-cetal dietílico, antraquinonas, tais como 2-metilantraquinona, 2-etilantraquinona, 2-terc-butilantraquinona, 1-cloroantraquinona e 2-amilantraquinona; e ainda trifenilfosfina, óxidos de benzoilfosfina, por exemplo óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, benzofenonas, tais como benzofenona e 4,4' bis (N, N'-dimetilamino) benzofenona; tioxantonas e xantonas; derivados de acridina; derivados de fenazina; derivados de quinoxalina e 1-fenil-1,2-propanodiona 2-O-benzoil-oxima; 1-aminofenil-cetonas e 1-hidroxifenil-cetonas, tais como 1-hidroxiciclo-hexilfenil-cetona, fenil-1-hidroxi-isopropil-cetona, 4-isopropilfenil 1-hidroxiisopropil cetona, 2-hidroxi-1-[4-(2-hidroxi-etoxi)fenil]-2-metilpropan-1-ona, 1-fenil-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, e 2,2-dimetoxi-difeniletanona, que são compostos conhecidos.

Os fotoiniciadores particularmente adequados, que são normalmente utilizados com uma lâmpada UV, como fonte de luz, são acetofenonas, tais como 2,2-dialcoxibenzofenonas e hidroxifenil-cetonas, em particular os iniciadores conhecidos com os nomes registados de IRGACURE® 1173.

Uma outra classe de fotoiniciadores normalmente utilizados quando se utilizam lasers de ião argônio são benzil-cetais, por exemplo benzil-cetal dimetílico.

Os fotoiniciadores são adicionados em quantidades eficazes, convenientemente em quantidades de 0,1 a 2,0%, em peso, em particular de 0,3 a 0,5%, em peso, com base na quantidade total do polímero reticulável.

A solução resultante pode ser introduzida num molde utilizando-se métodos conhecidos *per se*, tais como, em particular, doseamento convencional,



por exemplo, gota-a-gota. As novas lentes de contacto podem ser feitas de uma maneira conhecida *per se*, por exemplo, num molde de fundição de rotação convencional, como descrito, por exemplo, em US-A-3 408 429, ou pelo processo de molde completo num molde estático, como descrito, por exemplo, em US-A-4 347 198. Os moldes apropriados são feitos, por exemplo, de polipropileno. Os exemplos de materiais adequados para moldes reutilizáveis são vidro de safira e quartzo.

Os polímeros reticuláveis que são adequados de acordo com o invento podem ser reticulados por irradiação com radiação ionizante ou actínica, por exemplo feixes de electrões, raios X, luz UV ou VIS, isto é, radiação electromagnética ou radiação de partículas tendo um comprimento de onda na gama de cerca de 280 a 650 nm. São particularmente adequados lâmpadas UV, He/Cd, feixes de laser NdYAG, ião argónio ou azoto ou vapor de metal com frequência multiplicada. É do conhecimento do técnico da especialidade que cada fonte de luz seleccionada requer selecção e, se necessário, sensibilização do fotoiniciador adequado. Foi reconhecido que, na maioria dos casos, a profundidade de penetração da radiação do polímero reticulável e a velocidade estão em directa correlação com o coeficiente de absorção e concentração do fotoiniciador.

Se desejável, a reticulação pode também ser iniciada termicamente. Deve ser realçado que a reticulação, em particular a fotoreticulação, pode ocorrer num espaço de tempo muito curto de acordo com o invento, por exemplo em menos de 5 minutos, de preferência em menos de 1 minuto, em particular em 30 segundos, no máximo, muito preferivelmente como descrito nos exemplos.



Para além da água, que é preferida, um meio de reticulação pode adicionalmente ser qualquer meio em que o polímero reticulável é solúvel. No caso do álcool polivinílico, como a principal espinha dorsal polimérica, todos os solventes que dissolvem álcool polivinílico são adequados, tais como alcoóis, por exemplo, etanol, glicóis, glicerol, formamida, dimetilformamida, triamida hexametilfosfórica, dimetil sulfóxido, piridina, nitrometano, acetonitrilo, nitrobenzeno, clorobenzeno, triclorometano, dioxano e soluções aquosas de brometo e iodeto de tetraalquilamónio.

A abertura do molde para que o produto moldado possa ser retirado pode ser realizada de uma maneira conhecida *per se*. Ao passo que o processo sugerido na anterior técnica da especialidade (US-A-3 408 429 e 4 347 198) requer subsequentes passos de purificação neste ponto, por exemplo, por extracção, e também passos para hidratação dos resultantes produtos moldados, em particular lentes de contacto, tais passos são aqui desnecessários.

Dado a solução do polímero reticulável não conter, de preferência indesejáveis constituintes de baixo peso molecular, o produto reticulado também não compreende tais constituintes. A extracção subsequente é, por isso, desnecessária. Dado a reticulação ser executada numa solução essencialmente aquosa, é desnecessária subsequente hidratação. Estas duas vantagens significam, *inter alia*, que é desnecessário tratamento complexo subsequente dos resultantes produtos moldados, em particular lentes de contacto. As lentes de contacto possíveis de obter pelo processo de reticulação distinguem-se, portanto, numa forma de realização preferida, pelo facto de serem adequadas para o seu uso pretendido, sem extracção. O termo "uso pretendido" a este respeito significa, em particular, que as lentes de contacto podem ser usadas no olho humano. As lentes



de contacto possíveis de obter pelo processo de reticulação distinguem-se ainda, numa forma de realização preferida, pelo facto de serem adequadas ao seu uso pretendido, sem hidratação.

O novo processo prova, portanto, ser extremamente adequado para o eficiente fabrico de um grande número de produtos moldados, tais como lentes de contacto, num curto espaço de tempo. As lentes de contacto possíveis de obter por este processo têm, *inter alia*, as vantagens sobre as lentes de contacto conhecidas da anterior técnica da especialidade de poderem ser usadas como pretendido sem subsequentes passos de tratamento, tais como extracção ou hidratação. Os produtos moldados, em particular lentes de contacto, reticulados desta maneira são redes poliméricas tri-dimensionais, sendo possível a reticulação através da formação de ligações em covalência e não covalência (coordenativa, iónica e em particular semelhante a sal).

Os exemplos a seguir servem para melhor ilustrar o invento. Nestes exemplos, salvo indicação expressamente em contrário, as quantidades são em peso e as temperaturas são dadas em graus celcius. Os exemplos não pretendem representar qualquer restrição ao invento.

Exemplo 1:

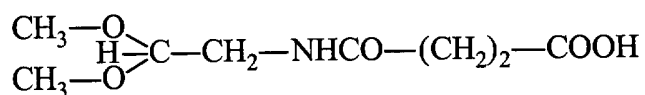
220 g (5,5 mol) de hidróxido de sódio são dissolvidos em 300 g de água e 700 g de gelo num reactor de 3 litros equipado com agitador e meios de arrefecimento. A solução de hidróxido de sódio é arrefecida a 10°C, e adiciona-se 526 g (5,0 mol) de aminoacetaldeído dimetil acetal e 50 mg de 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina 1-óxido (inibidor de radicais livres). 548,6 g (5,5 mol) de cloreto de metacrilóilo são lentamente adicionados a esta solução a 10°C no decorrer de 3,5 horas. Quando a adição está completa, o pH cai lentamente para

7,2 e a amina não é mais detectável por GC. A mistura de reação é extraída com 500 ml de éter de petróleo para remover impurezas, e a fase de água é saturada com cloreto de sódio e extraída três vezes com 500 ml de éter terc-butil metílico. A fase orgânica é seca utilizando-se sulfato de magnésio, filtrada e evaporada num evaporador rotativo. Os 882,2 g de óleo amarelado obtidos são lentamente agitados em 2 000 ml de éter de petróleo a -10°C utilizando-se um Ultraturax. O produto cristaliza e é extraído por filtração e seco, dando 713,8 g de metacrilamidoacetaldeído dimetil acetal (86% em teoria), ponto de fusão $30/32^{\circ}\text{C}$. O produto é 99,7% puro de acordo com GC.

Exemplo 2: Monoamida N-[2,2-dimetoxietil] succínica.

50,04 g (0,5 mol) de anidrido succínico recém destilado são dispersos em 100 ml de cloreto de metileno. Adiciona-se 52,75 g (0,5 mol) de aminoacetaldeído dimetil acetal, e a mistura é arrefecida sob refluxo. Após 30 minutos a solução homogênea é evaporada *in vacuo* e livre de solvente a 60°C sob um elevado vácuo, dando um óleo viscoso que, de acordo com titulação com solução de hidróxido de sódio, tem um grau de pureza de 99,4%.

Dados NMR: 2,63 ppm (m) 4 prótons de metileno de ácido succínico, 3,42 ppm (s) 6 prótons de metoxi, 4,42 ppm (t) 1 próton de acetal, 3,6 ppm (d) 2 prótons de metileno, 6,60 ppm (t) 1 próton de amida, 9,79 ppm 1 próton de ácido.



Exemplo 3: Processo geral para a preparação de produtos de acetato inferior da reação de PVA com acetais ou aldeídos.

300 g de PVA (Mowiol 4-88, salvo indicação em contrário) são



introduzidos num reactor de camisa dupla de dois litros equipado com agitador e termómetro, são adicionados 800 g de água desmineralizada, e a mistura é aquecida para 95°C com agitação. Após uma hora, todos os reagentes se dissolveram para dar uma solução límpida que é arrefecida para 20°C. São adicionados um acetal reticulável na quantidade indicada nos exemplos, se desejável juntamente com um ou mais acetais, 440 g de ácido acético, 100 g de ácido clorídrico conc. (37%) e água desmineralizada suficiente para dar um total de 2 000 g de solução de reacção. A mistura é agitada a 20°C durante 20 horas. Após 20 horas, uma amostra da solução da reacção é titulada com NaOH, e o grau de hidrólise do PVA determinado: HCl = 1,034 meq/g, ácido acético = 0,265 meq/g, correspondendo a um teor em acetato residual de 3,5% mol. A mistura de reacção é agitada a 25°C durante mais 2 horas e retitulada: : HCl = 1,034 meq/g, ácido acético = 0,277 meq/g, correspondendo a um teor em acetato residual de 2,93% mol.

O isolamento pode também ser realizado por ultrafiltração: a mistura de reacção é arrefecida para 15°C e ajustada para pH 7, utilizando-se NaOH aquoso (5%). A solução polimérica é filtrada através de um filtro de 0,45 µm e purificada por ultrafiltração. A ultrafiltração é realizada por meio de uma membrana 1 KD Omega de Filtron. A ultrafiltração prossegue para um teor em cloreto de sódio residual de 0,002%. Obtém-se 1800 g de uma solução polimérica a 14,02% (86% em teoria); teor em N (determinação de Kjendahl) = 0,741%, teor em acetato (de acordo com titulação) = 0,605 meq/g, correspondendo a 2,91% mol, viscosidade intrínseca = 0,327, 0,61 meq/g de ligações duplas (determinadas por microhidrogenação), 18,13 meq/g de grupos hidroxilo livres (determinados por re-acetilação), análise GPC (em água): $M_w=22,007$, $M_n=9743$, $M_w/M_n=2,26$.

O isolamento pode também ser executado por precipitação: a



mistura de reacção é ajustada para pH 3,6 usando-se trietilamina e precipitada em acetona numa relação de 1:10. O precipitado é extraído por separação, disperso duas vezes em etanol e uma vez em acetona e seco. O produto resultante é comparável ao obtido anteriormente por filtração.

Exemplo 4: Processo geral para a preparação de produtos de acetato superior da reacção de PVA com acetais ou aldeídos.

300 g de PVA (Mowiol 4-88, salvo indicação em contrário) são introduzidos num reactor de camisa dupla de dois litros equipado com agitador e termómetro, são adicionados 800 g de água desmineralizada, e a mistura é aquecida para 95°C com agitação. Após uma hora, todos os reagentes se dissolveram para dar uma solução límpida que é arrefecida para 20°C. São adicionados um acetal reticulável na quantidade indicada nos exemplos, se desejável juntamente com um ou mais acetais, 440 g de ácido acético, 100 g de ácido clorídrico conc. (37%) e água desmineralizada suficiente para dar um total de 200 g de solução de reacção. A mistura é agitada a 20°C durante 20 horas. A mudança no teor em acetal pode ser determinada por titulação com ácido acético.

O isolamento pode também ser realizado por ultrafiltração: a mistura de reacção é arrefecida para 15°C e ajustada para pH 3,6 por meio de NaOH aquoso (5%). A solução polimérica é filtrada através de um filtro de 0,45 µm e purificada por ultrafiltração. A ultrafiltração é realizada por meio de uma membrana 1 KD Omega de Filtron. A ultrafiltração prossegue para um teor em cloreto de sódio residual de 0,004%. Antes de a purificação estar completa, a solução é ajustada para pH=7, utilizando-se solução de hidróxido de sódio 0,1 N. A concentração dá 1 995g de uma solução polimérica a 14,54 % (92% em teoria); teor em N (determinação de Kjendahl) = 0,683%, teor em acetato (determinado

por hidrólise) = 2,34 meq/g, viscosidade intrínseca = 0,310 dl/g, 0,5 meq/g de ligações duplas (determinadas por microhidrogenação), 15,3 meq/g de grupos hidroxilo livres (determinados por re-acetilação), análise GPC (em água): $M_w=19,101$, $M_n=7522$, $M_w/M_n=2,54$.

O isolamento pode também ser executado por precipitação: a mistura de reacção é ajustada para pH 3,6 por meio de trietilamina e precipitada em acetona numa relação de 1:10. O precipitado é extraído por separação, disperso duas vezes em etanol e uma vez em acetona e seco. O produto resultante tem as mesmas propriedades como as obtidas anteriormente por ultrafiltração.

Exemplos 5a) a d): Processo de preparação como no Exemplo 3, produtos da reacção de PVA (Mowiol 4-88, Hoechst) com acetal do Exemplo 1 e o acetal modificador ácido do Exemplo 2, tempo de reacção 12 horas a 20°C, isolamento por ultrafiltração (membrana 3KD):

5 a): 56 g de acetal do Exemplo 1 e 24 g de acetal modificador ácido do Exemplo 2, processo de preparação do Exemplo 3:

Dados do pré-polímero (sol):	Teor em N: 1,66%
	Teor em agente de reticulação: 0,96 meq/g
	Teor em acetal total: 1,19 meq/g
	Teor em acetato: 7,2 % mol
Teor em sólidos:	30% no estado sol resultam em
	32,7 % no estado de gel.

5 b): 39 g de acetal do Exemplo 1 e 25 g de acetal modificador ácido do Exemplo 2, processo de preparação do Exemplo 3:



Dados do pré-polímero (sol): Viscosidade intrínseca: 0,423 [dl/g]
Teor em N: 1,82%
Teor em agente de reticulação: 0,62 meq/g
Teor em ácido: 0,32 meq/g
Teor em acetato: 7,8 % mol
Teor em sólidos: 30% no estado sol resultam em
32,6 % no estado de gel.

5 c): 30 g de acetal do Exemplo 1 e 24 g de acetal modificador ácido do Exemplo 2, processo de preparação do Exemplo 4, utilizando-se 500 g de ácido acético, tempo de reacção 24 horas:

Dados do pré-polímero (sol): Viscosidade intrínseca: 0,331 [dl/g]
Teor em N: 1,18%
Teor em agente de reticulação: 0,52 meq/g
Teor em ácido: 0,35 meq/g
Teor em acetato: 10,3 % mol
Teor em sólidos: 30% no estado sol resultam em
27,0 % no estado de gel.

5 d): 20 g de acetal do Exemplo 1 e 24 g de acetal modificador ácido do Exemplo 2, processo de preparação do Exemplo 3, tempo de reacção 9 horas:

Dados do pré-polímero (sol): Viscosidade intrínseca: 0,390 [dl/g]
Teor em N: 0,994%
Teor em agente de reticulação: 0,35 meq/g
Teor em ácido: 0,35
Teor em acetato: 8,0 % mol

Exemplos 6 a) e b): Produtos da reacção de PVA (Mowiol 4-88, Hoechst) com acetal do Exemplo 1 e ω -aminobutilaldeído-acetal dietílico, processo de preparação do Exemplo 3, isolamento por ultrafiltração:



6 a): 39 g de acetal do Exemplo 1 e 20 g de ω -aminobutilaldeído-acetal dietílico
processo de preparação do Exemplo 3, tempo de reacção 9 horas:

Dados do pré-polímero (sol): Viscosidade intrínseca: 0,423 [dl/g]
Teor em N: 1,37%
Teor em agente de reticulação: 0,64 meq/g
Teor em amina: 0,35 meq/g
Teor em acetato: 10,0 % mol

6 b): 30 g de acetal do Exemplo 1 e 5,2 g de ω -aminobutilaldeído-acetal dietílico
processo de preparação do Exemplo 4, 500 g de ácido acético adicionado, tempo
de reacção 24 horas:

Dados do pré-polímero (sol): Viscosidade intrínseca: 0,339 [dl/g]
Teor em N: 0,89%
Teor em agente de reticulação: 0,54 meq/g
Teor em amina: 0,10 meq/g
Teor em acetato: 12,0 % mol
Teor em sólidos: 30% no estado sol resultam em
29,6% no estado de gel.

Exemplo 7: Fabrico de lentes de contacto

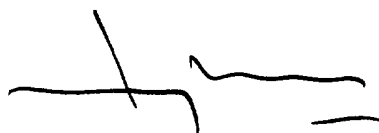
200 g de uma solução polimérica a 16, 35% (0,32 meq/g de ácido)
contendo ácido aquoso do Exemplo 5b) são misturados com 180 g de uma
solução polimérica a 16, 53% (0,35 meq/g de base) contendo base aquosa do
Exemplo 6a). A solução é subsequentemente dessalinizada por meio de uma
membrana 3 KD de Filtron e subsequentemente concentrada para um teor em
sólidos de 30%.

Dados do pré-polímero (sol): Viscosidade intrínseca: 0,393 [dl/g]
Teor em agente de reticulação: 0,62 meq/g
Teor em acetato: 8,8 % mol
Dados GPC: $M_w=20,887$, $M_n=8799$, $M_w/M_n=2,37$.

Esta solução polimérica a 30% (mistura de solução polimérica reticulável contendo base e contendo ácido) é misturada com 0,3% (com base no teor em polímero) do fotoiniciador Irgacure 2959. Num molde para lente de contacto transparente feito de polipropileno a solução é exposta durante 6 segundos a uma lâmpada UV Oriel de 200 W (150 mW/cm^2). As lentes são retiradas do molde. São transparentes e têm as características a seguir indicadas.

Teor em sólidos: 30% no estado sol resultam em
33,7% no estado de gel.

Lisboa, 9 de Junho de 2000



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA



REIVINDICAÇÕES

1. Um processo para o fabrico de produtos moldados que compreende os seguintes passos:

a) preparação de uma solução essencialmente aquosa de um polímero reticulável compreendendo unidades contendo um grupo reticulável, unidades contendo um grupo ácido e unidades contendo um grupo básico, ou uma solução essencialmente aquosa de uma mistura de pelo menos 2 polímeros reticuláveis diferentes, em que pelo menos um polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo ácido, e em que pelo menos um outro polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo básico,

b) introdução da resultante solução num molde,

c) iniciação da reticulação em água ou num solvente orgânico em que o polímero reticulável solúvel em água é dissolvido, e

d) abertura de um molde para que o produto moldado possa ser retirado.

2. Um processo de acordo a reivindicação 1, em que os produtos moldados são lentes de contacto.

3. Um processo de acordo a reivindicação 1, em que a solução essencialmente aquosa do polímero reticulável compreendendo unidades contendo um grupo reticulável, unidades contendo um grupo ácido e unidades contendo um grupo básico, ou a solução essencialmente aquosa de uma mistura



de pelo menos dois polímeros reticuláveis diferentes, em que pelo menos um polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo ácido, e em que pelo menos um outro polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo básico, é livre ou essencialmente livre de constituintes indesejáveis, tais como, em particular, de compostos de partida monoméricos, oligoméricos ou poliméricos usados na preparação do polímero reticulável ou de subprodutos formados durante a preparação do polímero reticulável.

4. Um processo de acordo a reivindicação 1, em que a solução essencialmente aquosa do polímero reticulável é usada sem adição de um comonomero, em particular um comonomero vinílico.

5. Um processo de acordo a reivindicação 1, em que um iniciador para a reticulação é adicionado à solução do polímero reticulável.

6. Um processo de acordo a reivindicação 1, em que a reticulação não é seguida de extracção para remover constituintes indesejados.

7. Um processo de acordo a reivindicação 1, que compreende os seguintes passos:

a) preparação de uma solução essencialmente aquosa de um polímero reticulável compreendendo unidades contendo um grupo reticulável, unidades contendo um grupo ácido e unidades contendo um grupo básico, ou uma solução essencialmente aquosa de uma mistura de pelo menos 2 polímeros reticuláveis diferentes, em que pelo menos um polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades contendo um grupo ácido, e em que pelo menos um outro polímero compreende unidades contendo um grupo reticulável e unidades



contendo um grupo básico, é livre ou essencialmente livre de constituintes indesejáveis, tais como, em particular, de compostos de partida monoméricos, oligoméricos ou poliméricos usados na preparação do polímero reticulável ou de subprodutos formados durante a preparação do polímero reticulável, e a solução aquosa é utilizada sem adição de um comonomero.

b) introdução da resultante solução num molde,

c) iniciação da reticulação em água ou num solvente orgânico em que o polímero reticulável solúvel em água é dissolvido, e

d) abertura de um molde para que o produto moldado possa ser retirado.

8. Um processo de acordo a reivindicação 7, em que o produto moldado é uma lente de contacto.

9. Um processo para o fabrico de uma lente de contacto de acordo a reivindicação 8, em que a solução essencialmente aquosa é uma solução puramente aquosa ou uma solução num fluído lacrimogéneo artificial, de preferência tamponado.

10. Um processo para o fabrico de uma lente de contacto de acordo a reivindicação 8, em que um iniciador de reticulação é adicionado à solução, e a reticulação ocorre por fotoreticulação.

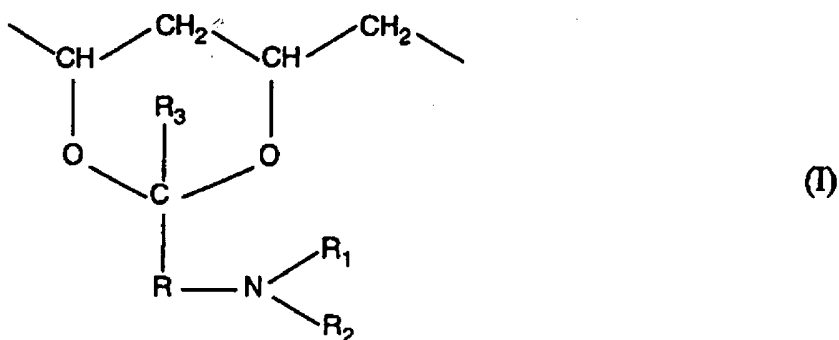
11. Um produto moldado, em particular uma lente de contacto, possível de obter por um processo de acordo a reivindicação 1.

[Handwritten signature]

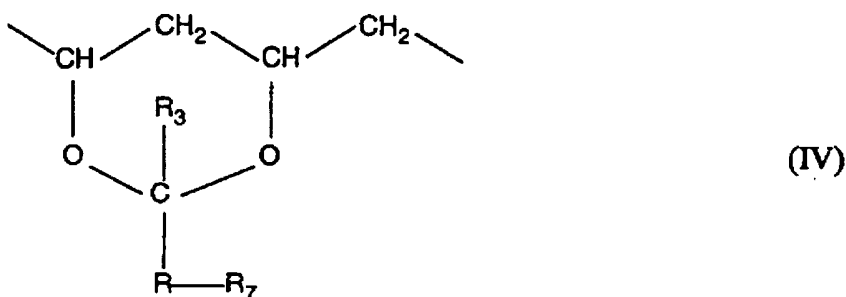
12. Uma lente de contacto de acordo a reivindicação 11, que é adequada ao seu uso pretendido sem extracção.

13. Uma lente de contacto possível de obter de acordo com uma das reivindicações 8 a 10, que é adequada ao seu uso pretendido sem extracção.

14. Um polímero reticulável à base de um composto de polihidroxi, que é um derivado de um álcool polivinílico tendo um peso molecular de pelo menos 2000, que compreende de 0,5 a 80%, com base no número de grupos hidroxilo no álcool polivinílico, de unidades da fórmula I, IV e VI, I e IV ou I e VI.



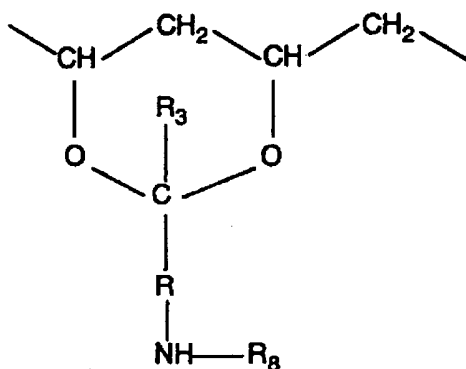
em que R é alquilenos tendo até 12 átomos de carbono, R₁ é hidrogénio ou alquilo inferior e R₂ é um radical copolimerizável, de extracção electrónica, olefinicamente insaturado, tendo, de preferência até 25 átomos de carbono e R₃ é hidrogénio, um grupo C₁ - C₆ alquilo ou um grupo cicloalquilo.



em que R e R₃ são como definidos anteriormente e R₇ é um grupo amino básico, primário, secundário ou terciário, ou um grupo amino quaternário da fórmula V.



em que cada R', independentemente dos outros, é hidrogénio ou um radical C₁-C₄ alquilo, e X é um contra-íão.



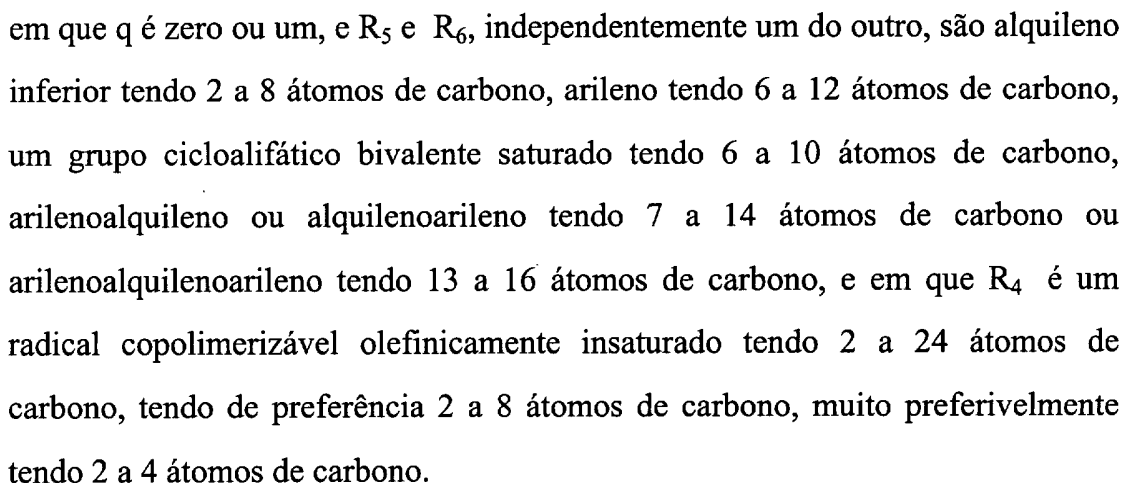
(VI)

em que R e R₃ são como definidos anteriormente e R₈ é um radical de um ácido orgânico, alifático ou aromático, monobásico, dibásico ou tribásico, saturado ou insaturado ou ácido sulfónico.

15. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, em que R₂ é um radical acilo olefinicamente insaturado da fórmula R₄-CO-, em que R₄ é um radical reticulável olefinicamente insaturado tendo 2 a 24 átomos de carbono, de preferência tendo 2 a 8 átomos de carbono, muito preferivelmente tendo 2 a 4 átomos de carbono, e R₃ é hidrogénio.

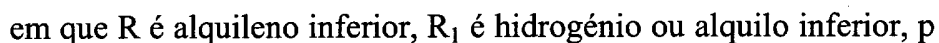
16. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 15,

17. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, em que R_2 é um radical da fórmula II



18. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, que compreende, como unidades reticuláveis da fórmula I, unidades da fórmula

III





tem o valor zero ou um, q tem o valor zero ou um, R_4 é um radical reticulável olefinicamente insaturado tendo 2 a 8 átomos de carbono, e R_5 e R_6 , independentemente um do outro, são alquilenos inferiores tendo 2 a 8 átomos de carbono, arileno tendo 6 a 12 átomos de carbono, um grupo cicloalifático bivalente saturado tendo 6 a 10 átomos de carbono, arilenoalquilenos ou alquilenoarileno tendo 7 a 14 átomos de carbono ou arilenoalquilenoarileno tendo 13 a 16 átomos de carbono.

19. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 18, em que R, no grupo reticulável, é alquilenos inferiores tendo até 6 átomos de carbono, p é zero, e R_4 é alquilenos inferiores tendo 2 a 8 átomos de carbono.

20. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 18, em que R, no grupo reticulável, é alquilenos inferiores tendo até 6 átomos de carbono, p é um, q é zero, R_6 é alquilenos inferiores tendo 2 a 6 átomos de carbono e R_4 é alquilenos inferiores tendo 2 a 8 átomos de carbono.

21. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 18, em que R, no grupo reticulável, é alquilenos inferiores tendo até 6 átomos de carbono, p é um, q é um, R_5 é alquilenos inferiores tendo 2 a 6 átomos de carbono, fenileno, não substituído ou substituído por alquilenos inferiores, cicloexileno ou cicloexileno(alquilenos inferiores), não substituído ou substituído por alquilenos inferiores, fenileno(alquilenos inferiores), (alquilenos inferiores) fenileno(alquilenos inferiores)fenileno, R_6 é alquilenos inferiores tendo 2 a 6 átomos de carbono, e R_4 é alquilenos inferiores tendo 2 a 8 átomos de carbono.

22. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, que é um derivado de um álcool polivinílico tendo um peso molecular médio de



pelo menos 2000, que compreende de 1 a 15%, com base no número de grupos hidroxilo no álcool polivinílico, de unidades da formula I e da fórmula IV e/ou da fórmula VI.

23. Um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 18, que compreende, como grupos reticuláveis unidades da fórmula III, como grupos básicos unidades da fórmula IV, em que r é um grupo C_1-C_4 alquilenos, R_7 é um grupo amino primário e R_3 é hidrogénio, e/ou como grupos ácidos unidades da fórmula VI em que R_3 é hidrogénio, R é um grupo C_1-C_2 alquilenos, e R_8 é o radical de um ácido orgânico dibásico, saturado.

24. Um polímero reticulado possível de obter por fotoreticulação de um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, na presença ou ausência de um comonómero vinílico adicional.

25. Um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 24, obtido por fotoreticulação de um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, em forma essencialmente pura, na presença ou ausência de um comonómero vinílico adicional.

26. Um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 25, em que o polímero reticulável é convertido em forma essencialmente pura, por ultrafiltração simples ou repetida.

27. Um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 24, possível de obter por fotoreticulação de um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, na ausência de um comonómero vinílico adicional.

28. Um polímero reticulado de acordo com reivindicação 24,



possível de obter por fotoreticulação de um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, na presença de 0,5 a 80 unidades, em particular de 1 a 30 unidades, de preferência de 5 a 20 unidades de um comonómero vinílico adicional por unidade da fórmula I.

29. Um processo para a preparação de um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 24, que compreende fotoreticulação de um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, na presença ou ausência de um comonómero vinílico adicional.

30. Um processo de acordo com a reivindicação 29, em que o polímero reticulável é utilizado em forma essencialmente pura.

31. Um processo de acordo com a reivindicação 30, em que o polímero reticulável é convertido em forma essencialmente pura por ultrafiltração simples ou repetida.

32. Um processo de acordo com a reivindicação 29, em que a fotoreticulação é realizada em solução, em particular, em solução aquosa.

33. Um produto moldado reticulado compreendendo essencialmente um polímero reticulado de acordo com a reivindicação 24.

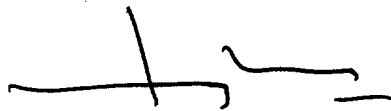
34. Um produto moldado reticulado de acordo com a reivindicação 33, que é uma lente de contacto.

35. Um processo para o fabrico de um produto moldado reticulado de acordo com a reivindicação 33, que compreende fotoreticulação de

um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, num molde fechado na presença ou ausência de um comonomero vinílico adicional.

36. Um processo para o fabrico de uma lente de contacto de acordo com a reivindicação 34, que compreende fotorreticulação de um polímero reticulável de acordo com a reivindicação 14, num molde de lente de contacto fechado, pelo processo de molde completo, na presença ou ausência de um comonomero vinílico adicional.

Lisboa, 9 de Junho de 2000



JORGE CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 14
1200 LISBOA