República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) **PI 0408194-3 B1**

* B R P I 0 4 0 8 1 9 4 B 1 *

(22) Data de Depósito: 05/03/2004

(45) Data da Concessão: 11/08/2015
(RPI 2327)

(54) Título: COMPOSIÇÕES PARA MODELAGEM DE ARTIGOS TRANSPARENTES UMECTÁVEIS DE HIDROGEL DE SILICONE, BEM COMO DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS E SEUS MÉTODOS DE FABRICAÇÃO

(51) Int.Cl.: C08L83/06; G02C7/04

(30) Prioridade Unionista: 07/03/2003 US 60/452,898

(73) Titular(es): Johnson & Johnson Vision Care, Inc

(72) Inventor(es): Alli Azaam, Douglas G. Vanderlaan, James R. Petisce, Kevin P. Mccabe, Osman Rathore

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"COMPOSIÇÕES PARA MODELAGEM DE ARTIGOS TRANSPARENTES UMECTÁVEIS DE HIDROGEL DE SILICONE, BEM COMO DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS E SEUS MÉTODOS DE FABRICAÇÃO".**

Campo da Invenção

A presente invenção refere-se a composições compatíveis para modelagem de artigos moldados, particularmente, de dispositivos médicos, tais como, lentes de contato. Mais particularmente, a presente invenção refere-se a uma nova classe de diluentes que permite a formação de soluções compatíveis compreendendo componente(s) hidrofílico(s), componente(s) contendo silicone e agente(s) de umectação internos.

Antecedentes da Invenção

Os hidrogéis de silicone têm sido preparados mediante polimerização de misturas contendo pelo menos um monômero contendo silicone e pelo menos um monômero hidrofílico. Tanto o monômero contendo silicone como o monômero hidrofílico podem funcionar como um agente de reticulação ou pode ser empregado um agente de reticulação separado. Diversos álcoois, incluindo n-hexanol, etanol e n-nonanol têm sido usados como diluentes para compatibilizar os monômeros de silicone e os monômeros hidrofílicos. No entanto, os artigos feitos a partir desses componentes e diluentes não modelam artigos transparentes ou não foram suficientemente umectados para serem usados sem um revestimento.

Os álcoois primários e secundários que apresentam mais de quatro átomos de carbono foram também descritos como sendo úteis como diluentes para os hidrogéis contendo silicone. Entretanto, muitos desses diluentes não são capazes de modelar artigos transparentes umectáveis quando agentes umectantes internos são incluídos na mistura reacional. Embora esses diluentes sejam de utilidade, muitos deles necessitam de um adicional componente de estabilização para a produção de artigos moldados transparentes umectáveis.

Assim, ainda permanece uma necessidade na técnica para hidrogéis de silicone que sejam polimerizados de modo econômico e eficiente

Sumário da Invenção

A presente invenção refere-se a composições compreendendo pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente hidrofílico, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e pelo menos um diluente tendo um valor de alfa entre cerca de 0,05 e cerca de 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a cerca de 10, em que a dita composição forma uma solução transparente sob uma selecionada temperatura reacional.

A presente invenção refere-se ainda a uma composição compreendendo pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente contendo hidroxila, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e um diluente tendo um valor de alfa entre cerca de 0,05 e cerca de 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a cerca de 10, opcionalmente, um componente de compatibilização contendo silicone em uma quantidade insuficiente para compatibilizar a mistura na ausência do dito diluente, em que a dita composição forma uma solução transparente sob uma selecionada temperatura reacional.

A presente invenção refere-se ainda a uma composição compreendendo pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente hidrofílico, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e um diluente capaz de formar uma mistura compatível sob a temperatura ambiente e em uma concentração de 2 g, compreendendo cerca de 1,6 g do dito componente hidrofílico, cerca de 0,3 g do dito polímero hidrofílico de alto peso molecular e pelo menos cerca de 1 g do monômero contendo silicone.

A presente invenção refere-se ainda a métodos de fabricação de dispositivos, especificamente dispositivos oftálmicos e, mais especificamente, lentes de contato e artigos assim produzidos.

Descrição das Figuras

A Figura 1 representa um gráfico que ilustra o parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) versus o valor de alfa, para diversos diluentes.

Descrição da Invenção

A presente invenção refere-se a composições compreendendo

pelo menos um componente hidrofílico, pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um polímero hidrofílico de alto peso molecular e pelo menos um diluente que é capaz de compatibilizar os componentes sem a presença de um agente de compatibilização.

Conforme aqui usado, um "dispositivo biomédico" é qualquer artigo que é designado para ser usado em ou sobre tecidos ou fluidos de mamíferos e, preferencialmente, em ou sobre tecidos ou fluidos humanos. Exemplos de tais dispositivos incluem, mas não são limitados a cateteres, implantes, sondas e dispositivos oftálmicos, tais como, lentes intra-oculares e lentes de contato. Os dispositivos biomédicos preferidos são os dispositivos oftálmicos, particularmente, lentes de contato, mais particularmente, lentes de contato feitas de hidrogéis de silicone.

Conforme aqui usado, os termos "lente" e "dispositivo oftálmico" referem-se a dispositivos que se dispõem no olho ou sobre o olho. Esses dispositivos podem proporcionar correção ótica, proteção de feridas, liberação de drogas, funcionalidade de diagnóstico, intensificação ou efeito cosmético ou uma combinação dessas propriedades. O termo "lente" inclui, mas sem ser limitado, lentes de contato macias, lentes de contato duras, lentes intra-oculares, lentes de sobreposição, inserções oculares e inserções ópticas.

Conforme aqui usado, a frase "sem um tratamento superficial", significa que as superfícies externas dos dispositivos da presente invenção não são tratadas separadamente para a melhoria da capacidade de umectação do dispositivo. Os tratamentos que podem ser realizados através da presente invenção incluem os tratamentos por meio de plasma, enxerto, revestimento e similares. Entretanto, os revestimentos que proporcionam propriedades diferentes de melhoria de umectação, tais como, mas sem qualquer limitação, revestimentos antimicrobianos e a aplicação de cor ou outra melhoria cosmética, podem ser aplicados aos dispositivos da presente invenção.

Conforme aqui usado, o termo "componente de estabilização contendo silicone" significa componentes de reação que contêm pelo menos

um grupo silicone e pelo menos um grupo hidroxila. Tais componentes foram descritos nos Pedidos de Patentes U.S. N^{os} de Série 10/236.538 e 10/236.762.

Os diluentes adequados incluem aqueles que possuem natureza hidrofílica e hidrofóbica. Foi descoberto que a natureza hidrofílica pode ser caracterizada pela capacidade de doação de hidrogênio, usando valores alfa de Kamlet. A natureza hidrofóbica do diluente pode ser caracterizada pelo parâmetro de solubilidade de Hansen (δp). Diluentes adequados para a presente invenção incluem satisfatórios doadores de ligação de hidrogênio e diluentes polares. Conforme aqui usado, um "satisfatório" doador de ligação de hidrogênio irá doar hidrogênio pelo menos tão facilmente como o composto de 3-metil-3-pentanol. Para certos diluentes, é possível se medir a capacidade de doação de ligação de hidrogênio mediante a medição do valor alfa de Kamlet (ou como aqui usado, "valor alfa"). Adequados valores alfa incluem aqueles entre cerca de 0,05 e cerca de 1, preferencialmente, entre cerca de 0,1 e cerca de 0,9.

Os diluentes de utilidade na presente invenção devem também ser diluentes relativamente não-polares. O diluente selecionado deve apresentar uma polaridade suficientemente baixa, de modo a solubilizar os componentes não-polares na mistura reacional nas condições da reação. Um modo de caracterizar a polaridade dos diluentes da presente invenção é através do parâmetro de solubilidade de Hansen (δp). Em certas modalidades, o (δp) é inferior a cerca de 10, preferencialmente, inferior a cerca de 6.

Deverá ser observado que as propriedades dos componentes hidrofílico e hidrofóbico selecionados pode causar efeito com relação às propriedades dos diluentes, os quais irão proporcionar a desejada compatibilização. Por exemplo, se a mistura reacional contiver componentes apenas moderadamente polares, os diluentes que apresentam (δp) moderado podem ser usados. Se, entretanto, a mistura reacional contiver componentes fortemente polares, o diluente pode precisar de apresentar um alto (δp).

Os diluentes específicos que podem ser usados incluem 1-etóxi-2-propanol, diisopropilaminoetanol, isopropanol, 3,7-dimetil-3-octanol,

1-decanol, 1-dodecanol, 1-octanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-octanol, 3-metil-3-pentanol, álcool terc-amílico, terc-butanol, 2-butanol, 1-butanol, 2-metil-2-pentanol, 2-propanol, 1-propanol, etanol, 2-etil-1-butanol, acetato de SiGMA, 1-terc-butóxi-2-propanol, 3,3-dimetil-2-butanol, terc-butóxi-etanol, 2-octil-1-dodecanol, ácido decanóico, ácido octanóico, ácido dodecanóico, 2-(diisopropilamino)etanol, misturas dos mesmos e similares.

Classes de adequados diluentes incluem os álcoois tendo de 2 a 20 átomos de carbono, amidas tendo de 10 a 20 átomos de carbono derivadas de aminas primárias e ácidos carboxílicos tendo de 8 a 20 átomos de carbono. Em algumas modalidades da invenção, os álcoois primários e terciários são os preferidos. As classes preferidas incluem os álcoois tendo de 5 a 20 átomos de carbono e os ácidos carboxílicos tendo de 10 a 20 átomos de carbono.

Os diluentes preferidos incluem 3,7-dimetil-3-octanol, 1-dodecanol, 1-decanol, 1-octanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-octanol, 3-metil-3-pentanol, 2-pentanol, álcool t-amílico, terc-butanol, 2-butanol, 1-butanol, 2-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, etanol, 3,3-dimetil-2-butanol, 2-octil-1-dodecanol, ácido decanóico, ácido octanóico, ácido dodecanóico, misturas dos mesmos e similares.

Os diluentes mais ainda preferidos incluem 3,7-dimetil-3-octanol, 1-dodecanol, 1-decanol, 1-octanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-octanol, 1-dodecanol, 3-metil-3-pentanol, 1-pentanol, 2-pentanol, álcool t-amílico, terc-butanol, 2-butanol, 1-butanol, 2-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, 3,3-dimetil-2-butanol, 2-octil-1-dodecanol, misturas dos mesmos e similares.

As misturas de diluentes podem ser usadas. Em algumas modalidades, pode ser vantajoso se usar diluentes com diferentes propriedades. Além disso, deve ser observado que quando são utilizadas as misturas, as mesmas podem incluir um diluente com propriedades dentro daquelas aqui especificadas e diluentes que não possuem propriedades definidas ou podem conter diluentes que contêm individualmente apenas uma das propriedades especificadas, na medida em que o valor alfa (δp) da mistura diluente

esteja dentro dos valores aqui especificados.

Os diluentes podem ser usados em quantidades de até cerca de 50% em peso do total de todos os componentes na mistura reacional. Mais preferencialmente, o diluente é usado em quantidades inferiores a cerca de 45% e mais ainda preferencialmente, em quantidades entre cerca de 15 e cerca de 40% em peso do total de todos os componentes da mistura reacional.

Os componentes contendo um ou mais grupos de silicone e um ou mais grupos hidrofílicos usados para produzir o polímero da presente invenção podem ser quaisquer dos componentes conhecidos no estado da técnica para a produção de hidrogéis de silicone. Esses termos componente contendo silicone e componente hidrofílico não são mutuamente exclusivos, pelo que o componente contendo silicone pode ser um pouco hidrofílico e o componente hidrofílico pode compreender alguma quantidade de silicone, pelo fato de que o componente contendo silicone pode apresentar grupos hidrofílicos e os componentes hidrofílicos podem apresentar grupos de silicone.

Além disso, os componentes contendo silicone e os componentes hidrofílicos podem ser reagidos antes da polimerização para formar um pré-polímero, que é depois polimerizado na presença do diluente para formar o polímero da invenção. Quando são usados pré-polímeros ou monômeros, é preferido polimerizar pelo menos um monômero contendo silicone e pelo menos um monômero hidrofílico na presença do diluente, em que os monômeros contendo silicone e os monômeros hidrofílicos diferem. O termo "monômero" aqui usado se refere a compostos de baixo peso molecular (isto é, tipicamente, tendo pesos moleculares médios inferiores a 700) que podem ser polimerizados. Assim, deve ser entendido que os termos "monômeros contendo silicone" e "monômeros hidrofílicos" incluem monômeros, macromonômeros e pré-polímeros.

Um componente contendo silicone é um componente que contém pelo menos um grupo [-Si-O-Si] em um monômero, macrômero ou pré-polímero. Preferencialmente, o Si e o O fixados estão presentes no compo-

nente contendo silicone em uma quantidade maior que 20% em peso, mais preferencialmente, maior que 30% em peso, do peso molecular total do componente contendo silicone. Componentes úteis contendo silicone preferencialmente compreendem grupos funcionais polimerizáveis, tais como, acrilato, metacrilato, acrilamida, metacrilamida, N-vinil lactama, N-vinilamida e grupos funcionais de estirila. Exemplos de componentes contendo silicone que são úteis na presente invenção podem ser encontrados nas Patentes U.S. Nºs 3.808.178, 4.120.570, 4.136.250, 4.153.641, 4.740.533, 5.034.461 e 5.070.215, e também no documento de patente EP 080.539. Todas as patentes aqui citadas são incorporadas na sua integridade por meio dessas referências. Essas referências descrevem muitos exemplos de componentes contendo silicone olefínico.

Cálculos

A seguir se descreve um cálculo que pode ser de utilidade para se determinar se lentes de contato de hidrogel de silicone com PVP se tornarão obscuras.

Os moles de um componente são calculados, conforme é conhecido por alguém versado na técnica. Depois, é calculado o peso do silício em um componente, mediante multiplicação dos gramas de um componente presente na composição pela fração do peso do peso molecular que está compreendida no silício. Por exemplo, o peso molecular de SiMAA é de 422,8 g. Uma vez que o SiMAA contém três átomos de silício, a fração de peso do silício é de 3x28,09/422,8 = 0,199, onde 28,09 g é o peso molecular do silício. Portanto, os gramas de silício em X gramas de SiMAA são 0,199*X. Depois, são calculados os moles de silício.

Os gramas de grupos doadores de ligação de hidrogênio ("HBD") em um componente são calculadas mediante multiplicação dos gramas de um componente na formulação pela fração de peso dos grupos HBD. Por exemplo, o peso molecular de HEMA é de 130,14 g. Uma vez que o HEMA contém um grupo hidroxila, a fração de peso dos grupos HBD é 17/130,14 = 0,131 (usando 17 g para hidroxila). Portanto, os gramas dos grupos HBD em X gramas de HEMA são 0,131*X.

Os moles dos grupos HBD ("moles HBD") são calculados mediante divisão dos gramas dos grupos HBD presentes em um componente pelo peso molecular do grupo HBD (17 g para hidroxila (-OH), 15 g para amida (-NH)).

Os gramas do grupo HBA (aceitador da ligação de hidrogênio) em um componente ("gramas de HBA"), são calculadas mediante multiplicação dos gramas do componente na formulação pela fração de peso dos grupos HBA. Por exemplo, o peso molecular de DMA é 99,13 g. Uma vez que o DMA contém um grupo HBA (carbonil amida), a fração de peso dos grupos HBA é de 28/99,13 = 0,282, onde 28 g é o peso molecular da carbonil amida. Os gramas dos grupos HBA em X gramas de DMA são 0,282*X. Para PVP, os moles dos grupos HBA são calculados com base no peso molecular da unidade repetitiva de monômero (111,14 g).

A proporção de HTS (HTS se refere ao doador de ligação de hidrogênio ao silício) é calculada mediante a tomada da soma dos moles dos grupos HBD e divisão pela soma dos moles de silício na formulação, excluindo o diluente.

Preferencialmente, os moles de HBD são calculados mediante adição de duas vezes o número de moles de PVP presente (incluindo o diluente) ao número de moles de grupos HBA (aceitador de ligação de hidrogênio) de outras fontes. Para fins do presente relatório descritivo, os grupos HBA são definidos como carbonilas que são parte de grupos funcionais de amida, carbamato, lactama ou uréia.

A "proporção de moles de HBD para moles de HBA (HMWHP)" é calculada mediante divisão do número de moles de grupos HBD presentes na formulação (excluindo o diluente) pelo número de moles de grupos HBA presentes no polímero hidrofílico de alto peso molecular (referido como "HMWHP") (por exemplo, PVP).

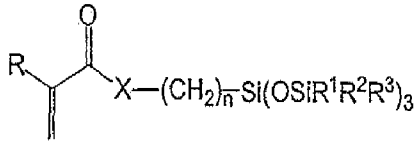
A "proporção de moles de HBD presentes para moles de HBD preferido" é calculada mediante divisão do número total de moles de grupos HBD presentes na formulação (incluindo o diluente) pelo número calculado de moles de grupos HBD necessários.

Nas lentes modeladas a partir das composições contendo PVP, as seguintes proporções são preferidas. A faixa preferida de "proporção de moles de HBD para moles de HBA (HMWHP)" é ≥ que cerca de 0,8, mais preferida é ≥ que cerca de 0,8 a ≤ que cerca de 5, mais preferida é ≥ que cerca de 1,3 a ≤ que cerca de 5, e mais ainda preferida é ≥ que cerca de 1,7 a ≤ que cerca de 5. A faixa preferida para a "proporção de moles de HBD presentes para moles de HBD preferido" é ≥ que cerca de 0,6, mais preferida é ≥ que cerca de 0,6 a < que cerca de 4,5, mais preferida é ≥ que cerca de 0,8 a < que cerca de 4,5, e mais ainda preferida é ≥ que cerca de 1,0 a ≤ que cerca de 3,0. A faixa preferida da "proporção de HTS" é > que cerca de 0,14, mais preferida é > que cerca de 0,17 a ≤ que cerca de 0,35 e mais preferida é > que cerca de 0,18 a ≤ que cerca de 0,35. Alguém versado na técnica poderá entender que esses cálculos são de utilidade para outras lentes de contato da presente invenção, mas muitas delas apresentam diferentes faixas preferidas, dependendo do HMWHP utilizado.

Exemplos

Adicionais exemplos de adequados monômeros contendo silicone são os monômeros de polissiloxanil-alquil(met)acrílicos, representados pela fórmula seguinte:

Fórmula (I)



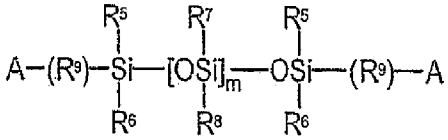
em que:

- R representa H ou alquila inferior; X representa O ou NR^4; cada R^4, independentemente, representa hidrogênio ou metila; cada R^1-R^3 independentemente, representam um radical alquila inferior ou um radical fenila e n é 1 ou varia de 3 a 10.

Exemplos desses monômeros de polissiloxanil-alquil(met)acrílicos incluem metacriloxipropil tris(trimetilsilóxi)silano, pentametildissiloxanil metilmetacrilato e metildi(trimetilsilóxi)metacriloxi-metilsilano.

O metacriloxipropil tris(trimetilsilóxi)silano é o mais preferido.

Uma classe preferida de componentes contendo silicone é um pré-polímero de poli(organossiloxano) representado pela seguinte fórmula (II):

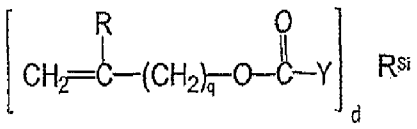


- onde cada A, independentemente, representa um grupo ativado insaturado, tal como, um éster ou amida de um ácido acrílico ou metacrílico ou um grupo alquila ou arila (desde que pelo menos um A compreenda um grupo insaturado ativado capaz de se submeter à polimerização de radical); cada um de R^5, R^6, R^7 e R^8 são independentemente selecionados do grupo que consiste em um radical hidrocarboneto monovalente, ou um radical hidrocarboneto monovalente substituído por halogênio tendo de 1 a 18 átomos de carbono, que podem possuir ligações de éter entre os átomos de carbono;

- R^9 representa um radical hidrocarboneto divalente tendo de 1 a 2 átomos de carbono e m é 0 ou um número inteiro maior ou igual a 1, sendo preferível de 5 a 400 e mais preferível, de 10 a 300. Um exemplo específico é α,ω-bismetacriloxipropil polidimetilsiloxano. Outro exemplo preferido é mPDMS (polidimetilsiloxano terminado por mono-n-butila, terminado por monometacriloxipropila).

Outra classe útil de componentes contendo silicone inclui monômeros de carbonato de vinila contendo silicone ou monômeros de carbamato de vinila da seguinte fórmula:

Fórmula (III)



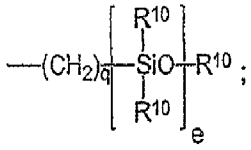
em que:

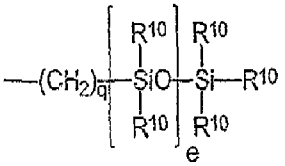
- Y representa O, S ou NH; R^{Si} representa um radical orgânico contendo silicone; R representa hidrogênio ou metila; d é 1, 2, 3 ou 4; e q é 0 ou 1.

Adequados radicais orgânicos R^{Si} contendo silicone incluem os

seguintes compostos:

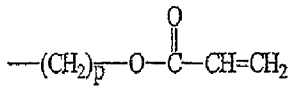






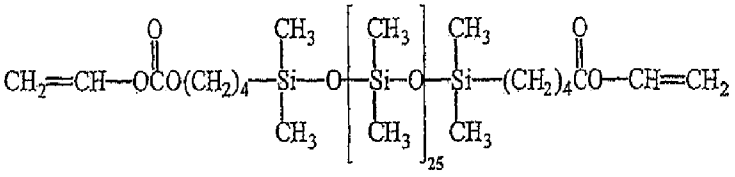
em que

R^{10} representa



onde p varia de 1 a 6; R^{10} representa um radical alquila ou um radical fluoroalquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono; "e" varia de 1 a 200; "q" é 1, 2, 3 ou 4; e "s" é 0, 1, 2, 3, 4 ou 5.

Os monômeros de carbonato de vinila contendo silicone ou de carbamato de vinila, especificamente, incluem: 1,3-bis[4-(viniloxicarbonilóxi)-but-1-il]tetrametil-isiloxano 3-(viniloxicarboniltio) propil-[tris-(trimetilsiloxissilano]; 3-[tris)trimetilsilóxi)silil]propil alilcarbamato; 3-[tris(trimetilsilóxi)silil]-propil vinilcarbamato; trimetilsililetil vinilcarbonato; trimetilsililmetil vinilcarbonato; e



Outra classe de componentes contendo silicone inclui os compostos das seguintes fórmulas:

Fórmulas IV-VI




ou;

$$E(*D*A*D*G)_a*D*A*D*E^1$$

em que:

D representa um di-radical alquila, um di-radical alquil-cicloalquila, um di-radical cicloalquila, um di-radical arila ou um di-radical alquilarila tendo de 6 a 30 átomos de carbono;

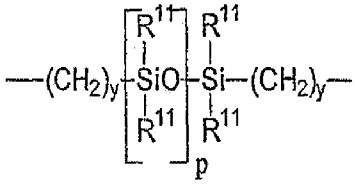
G representa um di-radical alquila, um di-radical cicloalquila, um di-radical alquil-cicloalquila, um di-radical arila ou um di-radical alquilarila tendo de 1 a 40 átomos de carbono, podendo conter ligações de éter, tio, ou amina na cadeia principal;

- * representa uma ligação de uretano ou de ureído;

- $_a$ é pelo menos 1;

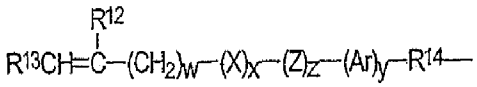
-A representa um radical polimérico divalente de fórmula:

Fórmula VII



R^{11}, independentemente, representa um grupo alquila ou um grupo alquila substituído por flúor, tendo de 1 a 10 átomos de carbono, que podem conter ligações de éter entre os átomos de carbono; y é pelo menos 1; e p proporciona uma porção de peso de 400 a 10.000; cada um de E e E^1, independentemente, representa um radical orgânico insaturado polimerizável, representado pela seguinte fórmula:

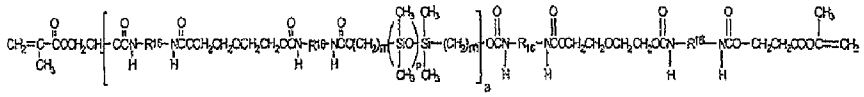
Fórmula (VIII):



em que: R^{12} é hidrogênio ou metila; R^{13} é hidrogênio, um radical alquila tendo de 1 a 6 átomos de carbono ou um radical -CO-Y-R^{15}, onde Y é -O-, -S- ou -NH-; R^{14} é um radical divalente tendo de 1 a 12 átomos de carbono; X representa -CO- ou -OCO-; Z representa -O- ou um grupo -NH-; Ar representa um radical aromático tendo de 6 a 30 átomos de carbono; w varia de 0 a 6; x é 0 ou 1; y é 0 ou 1; e z é 0 ou 1.

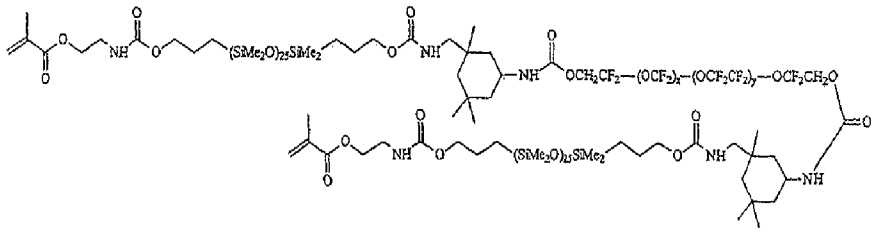
Um componente contendo silicone preferido é representado pela seguinte fórmula:

Fórmula (IX):



em que R^{16} é um di-radical de um diisocianato após a remoção do grupo isocianato, tal como, o di-radical de diisocianato de isoforona. Outro macrômero contendo silicone preferido é um composto de fórmula X (em que x + y é um número na faixa de 10 a 30) formado pela reação de fluoroéter, polidimetilsiloxano terminado em hidróxi, diisocianato de isoforona e isocianoetilmetacrilato.

Fórmula X:



Outros componentes contendo silicone adequados para uso na presente invenção incluem aqueles descritos no documento de patente WO 96/31792, tais como, os macrômeros contendo polissiloxano, polialquileno éter, diisocianato, hidrocarboneto polifluorado, éter polifluorado e grupos de polissacarídeos. As Patentes U.S. N^{os} 5.321.108, 5.387.662 e 5.539.016 descrevem polissiloxanos com um enxerto ou grupo lateral fluorado polar tendo um átomo de hidrogênio fixado a um átomo de carbono terminal substituído por diflúor. Tais polissiloxanos podem também ser usados como monômero de silicone na presente invenção.

Os componentes hidrofílicos incluem aqueles que são capazes de proporcionar pelo menos cerca de 20%, preferencialmente, pelo menos cerca de 25% de teor de água às lentes resultantes, quando combinado com os componentes reativos restantes. Adequados componentes hidrofílicos podem estar presentes em quantidades entre cerca de 10 a cerca de 60% em peso, cerca de 15 a cerca de 50% em peso e mais preferencialmente,

entre cerca de 20 e cerca de 40% em peso, baseado no peso de todos os componentes reativos. Os monômeros hidrofílicos que podem ser usados para produzir os polímeros da presente invenção apresentam pelo menos uma dupla ligação polimerizável e pelo menos um grupo funcional hidrofílico. Exemplos de duplas ligações polimerizáveis incluem as duplas ligações de grupos acrílicos, metacrílicos, acrilamido, metacrilamido, fumárico, maléico, estirila, isopropenilfenila, O-vinilcarbonato, O-vinilcarbamato, alílico, O-vinilacetila, N-vinillactama e N-vinilamido. Tais monômeros hidrofílicos podem por si só serem usados como agentes de reticulação. Monômeros "tipo acrílico" ou "contendo acrílico" são aqueles monômeros contendo o grupo acrílico (CR´H=CRCOX), em que R é H ou CH_3, R´ é H, alquila ou carbonila e X é O ou N, que são também conhecidos por facilmente se polimerizarem, tal como, N,N-dimetilacrilamida (DMA), 2-hidroxietilacrilato, metacrilato de glicerol, 2-hidroxietil metacrilamida, monometacrilato de polietilenoglicol, ácido metacrílico, ácido acrílico e misturas dos mesmos.

Os monômeros hidrofílicos contendo vinila que podem ser incorporados nos hidrogéis da presente invenção incluem os monômeros, tais como, N-vinil-lactamas (por exemplo, N-vinilpirrolidona (NVP)), N-vinil-N-metil acetamida, N-vinil-N-etil acetamida, N-vinil-N-etil formamida, N-vinil formamida, N-2-hidroxietil vinilcarbamato, N-carbóxi-β-alanina, éster N-vinílico, em que o composto de NVP é o preferido.

Outros monômeros hidrofílicos que podem ser empregados na presente invenção incluem os polioxietileno polióis, tendo um ou mais dos grupos terminais hidroxila substituídos por um grupo funcional contendo uma dupla ligação polimerizável. Exemplos de tais grupos incluem polietilenoglicol com um ou mais grupos terminais hidroxila substituídos por um grupo funcional contendo uma dupla ligação polimerizável. Exemplos incluem polietilenoglicol reagido com um ou mais equivalentes molares de um grupo terminal encapsulador, tal como, metacrilato de isocianatoetil (IEM), anidrido metacrílico, cloreto de metacriloíla, cloreto de vinilbenzoíla, ou similares, para produzir um polietileno poliol tendo um ou mais grupos olefínicos terminais polimerizáveis ligados ao polietileno poliol através de porções de liga-

ção, tais como, grupos carbamato ou grupos éster.

Ainda outros exemplos incluem os monômeros hidrofílicos de carbonato de vinila ou carbamato de vinila descritos na Patente U.S. Nº 5.070.215 e os monômeros hidrofílicos de oxazolona descritos na Patente U.S. Nº 4.190.277. Outros adequados monômeros hidrofílicos serão evidentes para aqueles versados na técnica.

Os monômeros hidrofílicos mais preferidos que podem ser incorporados dentro do polímero da presente invenção incluem os monômeros hidrofílicos, tais como, N,N-dimetil acrilamida (DMA), acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de glicerol, 2-hidroxietil metacrilamida, N-vinilpirrolidona (NVP) e monometacrilato de polietilenoglicol.

Os monômeros hidrofílicos mais preferidos incluem DMA, NVP e misturas dos mesmos.

Conforme aqui usado, "polímero hidrofílico de alto peso molecular" se refere a substâncias tendo um peso molecular médio não inferior a 100.000 Dáltons, em que as ditas substâncias após a incorporação às formulações de hidrogel de silicone, aumentam a capacidade de umectação dos hidrogéis de silicone curados. O peso molecular médio preferido desses polímeros hidrofílicos de alto peso molecular é maior que cerca de 150.000; mais preferencialmente, entre cerca de 150.000 e cerca de 2.000.000 Dáltons, mais preferencialmente, entre cerca de 300.000 e cerca de 1.800.000 Dáltons, mais ainda preferencialmente, entre cerca de 500.000 e cerca de 1.500.000 Dáltons.

Alternativamente, o peso molecular do polímero hidrofílico da invenção pode também ser expresso pelo valor de K, baseado nas medições de viscosidade cinemática , conforme descrito na "Encyclopedia of Polymer Science and Engineering, N-Vinyl Amide Polymers", Segunda Edição, Vol. 17, páginas 198-257, John Wiley & Sons Inc. Quando expressos dessa maneira, os monômeros hidrofílicos apresentam valores de K maiores que cerca de 46 e, preferencialmente, entre cerca de 46 e cerca de 150. Os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular se encontram presentes nas formulações desses dispositivos em uma quantidade suficiente para proporcionar

lentes de contato, as quais, sem modificação de superfície, proporcionam pelo menos uma melhoria de 10% na capacidade de umectação e, preferencialmente, proporcionam lentes umectáveis. A expressão lente de contato "umectável" significa uma lente que exibe um antecipado ângulo de contato dinâmico inferior a cerca de 80°, preferencialmente, inferior a 70°, mais preferencialmente, inferior a cerca de 60°.

Adequadas quantidades de polímero hidrofílico de alto peso molecular incluem cerca de 1 a cerca de 15% em peso, mais preferencialmente, cerca de 3 a cerca de 15% em peso, mais ainda preferencialmente, cerca de 3 a cerca de 12% em peso, baseado na quantidade total de todos os componentes reativos.

Exemplos de polímeros hidrofílicos de alto peso molecular incluem, mas sem qualquer limitação, as poliamidas, polilactonas, poliimidas, polilactamas e poliamidas, polilactonas, poliimidas e polilactamas funcionalizadas, tal como, DMA funcionalizada mediante copolimerização de DMA com uma menor quantidade de um monômero funcional de hidroxila, tal como, HEMA e depois reagindo os grupos hidroxila do copolímero resultante com materiais contendo grupos de radicais polimerizáveis, como isocianatoetilmetacrilato ou cloreto de metacriloíla. Os pré-polímeros hidrofílicos feitos a partir de DMA ou N-vinilpirrolidona com metacrilato de glicidila podem também ser usados. O anel de metacrilato de glicidila pode ser aberto para proporcionar um diol que pode ser usado em conjunto com outro pré-polímero hidrofílico em um sistema misto, de modo a aumentar a compatibilidade do polímero hidrofílico de alto peso molecular, do monômero contendo silicone funcionalizado de hidroxila e quaisquer outros grupos que proporcionam compatibilidade. Os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular preferidos são aqueles que contêm uma porção cíclica em sua estrutura dorsal, mais preferencialmente, uma amida cíclica ou imida cíclica. Os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular incluem, mas sem qualquer limitação, poli-N-vinilpirrolidona, poli-N-vinil-2-piperidona, poli-N-vinil-2-caprolactama, poli-N-vinil-3-metil-2-caprolactama, poli-N-vinil-3-metil-2-piperidona, poli-N-vinil-4-metil-2-piperidona, poli-N-vinil-4-metil-2-caprolactama, poli-N-vinil-3-etil-2-

pirrolidona, e poli-N-vinil-4,5-dimetil-2-pirrolidona, polivinilimidazol, poli-N-N-dimetilacrilamida, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, óxido de polietileno, poli-2-etil-oxazolina, polissacarídeos de heparina, polissacarídeos, misturas e copolímeros dos mesmos (incluindo copolímeros em bloco ou aleatórios, ramificados, de cadeia múltipla, no formato de pente ou no formato de estrela), em que o composto de poli-N-vinilpirrolidona (PVP) é particularmente preferido. Os copolímeros podem também ser usados como copolímeros de enxerto de PVP.

Os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular proporcionam aperfeiçoada capacidade de umectação e particularmente melhoram *in vivo* tal característica dos dispositivos médicos da presente invenção. Sem se ater a qualquer teoria, acredita-se que os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular são receptores de ligação de hidrogênio, que em ambientes aquosos, ligam o hidrogênio à água, tornando-se, assim, efetivamente mais hidrofílicos. A ausência de água facilita a incorporação do polímero hidrofílico na mistura reacional. Além da específica denominação de polímeros hidrofílicos de alto peso molecular, espera-se que qualquer polímero de alto peso molecular seja de utilidade na presente invenção, desde que quando o dito polímero for adicionado a uma formulação de hidrogel de silicone, o polímero hidrofílico: (a) não separe substancialmente a fase da mistura reacional; e (b) proporcione condição de umectação ao polímero curado resultante. Em algumas modalidades, é preferido que o polímero hidrofílico de alto peso molecular seja solúvel no diluente sob temperaturas de processamento. Os processos de fabricação que utilizam água ou diluentes solúveis em água podem ser preferidos devido a sua simplicidade e custo reduzido. Nessas modalidades, são preferidos os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular que são solúveis em água sob temperaturas de processamento.

Em certas modalidades, é também incluído um componente contendo hidroxila. O componente contendo hidroxila que pode ser usado para produzir os polímeros da presente invenção apresenta, pelo menos, uma dupla ligação polimerizável e pelo menos um grupo hidrofílico funcional. Exemplos de duplas ligações polimerizáveis incluem as duplas ligações de

grupos acrílicos, metacrílicos, acrilamido, metacrilamido, fumárico, maléico, estirila, isopropenilfenila, O-vinilcarbonato, O-vinilcarbamato, alílico, O-vinilacetila, N-vinillactama e N-vinilamido. O componente contendo hidroxila pode também atuar como um agente de reticulação. Além disso, o componente contendo hidroxila compreende um grupo hidroxila. Esse grupo hidroxila pode ser um grupo primário, secundário ou terciário e pode ser localizado sobre um grupo alquila ou arila. Exemplos que podem ser usados de monômeros contendo hidroxila, incluem, mas sem qualquer limitação, metacrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxietila, 2-hidroxietil metacrilamida, 2-hidroxietil acrilamida, vinilcarbamato de N-2-hidroxietila, vinilcarbonato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de hidroxiexila, metacrilato de hidroxioctila e outros monômeros funcionais de hidroxila, conforme descrito nas Patentes U.S. N^{os} 5.006.622, 5.070.215, 5.256.751 e 5.311.223. Os componentes hidrofílicos preferidos incluem metacrilato de 2-hidroxietila.

Geralmente, é necessário se adicionar um ou mais agentes de reticulação, também referidos como monômeros de reticulação, à mistura reacional, tais como, dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), trimetacrilato de trimetilolpropano (TMPTMA), trimetacrilato de glicerol, dimetacrilato de polietilenoglicol (onde o polietilenoglicol preferencialmente apresenta um peso molecular, por exemplo, de até cerca de 5.000), e outros ésteres de poliacrilato e polimetacrilato, tais como, os polioxietileno polióis de terminal encapsulado descritos acima contendo duas ou mais porções terminais de metacrilato. Os agentes de reticulação são usados em quantidades usuais, por exemplo, de cerca de 0,000415 a cerca de 0,0156 mol por 100 gramas de componentes reativos na mistura reacional (os componentes reativos se encontram em toda a mistura reacional, exceto o diluente e quaisquer adicionais auxiliares de processamento que não fazem parte da estrutura do polímero). De modo alternativo, se os monômeros hidrofílicos e/ou monômeros contendo silicone atuam como agente de reticulação, a adição de um agente de reticulação à mistura reacional é opcional. Exemplos de monômeros hidrofílicos que podem atuar como agentes de reticulação e que quando pre-

sentes não precisam da adição de um adicional agente de reticulação à mistura reacional, incluem, os polioxietileno polióis descritos acima contendo duas ou mais porções terminais de metacrilato.

Um exemplo de um monômero contendo silicone que pode atuar como um agente de reticulação e que quando presente não necessita da adição de um monômero de reticulação à mistura reacional inclui o composto de α,ω-bis-metacriloilpropil polidimetilsiloxano.

A mistura reacional pode conter componentes adicionais, tais como, mas sem qualquer limitação, absorvedores de UV, agentes medicinais, compostos antimicrobianos, tintas reativas, pigmentos, corantes copolimerizáveis e não-polimerizáveis, agentes de liberação e misturas dos mesmos.

Um catalisador de polimerização é preferencialmente incluído na mistura reacional. Os iniciadores de polimerização incluem compostos, tais como, peróxido de laurila, peróxido de benzoíla, percarbonato de isopropila, azo-bis-isobutironitrila e similares, que geram radicais livres sob temperaturas moderadamente elevadas, e sistemas fotoiniciadores, tais como, cetonas alfa-hidróxi aromáticas, alcóxi-óxi-benzoínas, acetofenonas, óxidos de acilfosfina, óxidos de bis-acilfosfina, e uma amina terciária mais uma dicetona, misturas dos mesmos e similares. Exemplos ilustrativos de fotoiniciadores incluem 1-hidróxi-cicloexil-fenil cetona, 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-propan-1-ona, óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil-fosfina (DMBAPO), óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil-fosfina (Irgacure 819), óxido de 2,4,6-trimetil-benzil-difenil-fosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil difenil-fosfina e éster de metil benzoína e uma mistura de canforquinona e etil-4-(N,N-dimetilamino)benzoato.

Os sistemas de iniciadores de luz visíveis comercialmente disponíveis incluem Irgacure 819, Irgacure 1700, Irgacure 1800 (todos da Ciba Specialty Chemicals) e o iniciador de Lucirin TPO (disponível da BASF). Os fotoiniciadores de UV comercialmente disponíveis incluem Darocur 1173 e Darocur 2959 (Ciba Specialty Chemicals). Estes e outros fotoiniciadores que podem ser usados são descritos no Volume III da Publicação "Photoinitiators

for Free Radical Cationic & Anionic Photopolymerization, 2ª. Edição, de autoria de J.V. Crivello & K. Dietliker, editada por G. Bradley, John Wiley and Sons; N. York. 1998, a qual é aqui incorporada por meio dessa referência. O iniciador é usado na mistura reacional em quantidades eficazes para iniciar a fotopolimerização da mistura reacional, isto é, de cerca de 0,1 a cerca de duas partes em peso por 100 partes do monômero reativo. A polimerização da mistura reacional pode ser iniciada mediante uso de uma apropriada escolha de calor ou luz ultravioleta visível ou por outros meios, dependendo do iniciador de polimerização utilizado. Alternativamente, a iniciação pode ser conduzida sem a presença de um fotoiniciador, por exemplo, um feixe "e". Entretanto, quando é usado um fotoiniciador, os iniciadores preferidos são óxidos de bis-acilfosfina, tal como, óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil fosfina (Irgacure 819®) ou uma mistura de 1-hidróxi-cicloexil-fenil cetona e óxido de bis-(2,6-dimetóxi-benzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina (DMBAPO) e o método preferido de iniciação de polimerização é a luz visível. O iniciador mais preferido é o óxido de bis-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil fosfina (Irgacure 819®).

A faixa preferida de monômero contendo silicone presente na mistura reacional é de cerca de 5 a 95% em peso, mais preferencialmente, cerca de 30 a 85% em peso e mais ainda preferencialmente, de cerca de 45 a 75% em peso dos componentes reativos na mistura reacional. A faixa preferida de monômero hidrofílico presente na invenção é de cerca de 50 a 80% em peso, mais preferencialmente, cerca de 10 a 60% em peso e mais ainda preferencialmente, cerca de 20 a 50% em peso dos componentes reativos na mistura reacional. A faixa preferida de diluente presente na invenção é de cerca de 2 a 70% em peso, mais preferencialmente, cerca de 5 a 50% em peso e mais ainda preferencialmente, cerca de 15 a 40% em peso da mistura reacional total (incluindo os componentes reativos e não-reativos). Foi agora surpreendentemente descoberto que quando os diluentes da presente invenção são usados, podem ser produzidos dispositivos biomédicos umectáveis e, particularmente, dispositivos oftálmicos umectáveis, sem a incorporação de significativas quantidades de um componente de compatibi-

lização contendo silicone.

As combinações preferidas de componentes reativos e diluentes são aquelas que apresentam cerca de 25 a cerca de 55% em peso do monômero contendo silicone, cerca de 20 a cerca de 40% em peso de monômero hidrofílico, cerca de 5 a cerca de 20% em peso de um componente contendo hidroxila, cerca de 0,2 a cerca de 3% em peso de um monômero de reticulação, cerca de 0 a cerca de 3% em peso de um monômero de absorção de UV, cerca de 2 a cerca de 10% em peso se um polímero hidrofílico de alto peso molecular (todos baseados no percentual em peso de todos os componentes reativos) e cerca de 20 a cerca de 50% em peso (% em peso de todos os componentes, tanto os reativos como os não-reativos) de um ou mais dos diluentes reivindicados.

As misturas reacionais da presente invenção podem ser formadas por quaisquer dos métodos conhecidos por aqueles versados na técnica, como vibração ou agitação e usados para modelar artigos ou dispositivos poliméricos por métodos conhecidos.

Por exemplo, os dispositivos biomédicos da invenção podem ser preparados mediante mistura dos componentes reativos e do(s) diluente(s) com um iniciador de polimerização e seguinte cura através de condições apropriadas para modelar um produto que pode ser subseqüentemente modelado dentro do formato apropriado, através de esmerilhamento, corte ou meios similares. De modo alternativo, a mistura reacional pode ser colocada em um molde e depois curada no artigo apropriado.

Diversos processos são conhecidos para o processamento da mistura reacional na produção de lentes de contato, incluindo fundição rotativa e fundição estática. Os métodos de fundição rotativa são descritos nas Patentes U.S. N^{os} 3.408.429 e 3.660.545 e os métodos de fundição estática são descritos nas Patentes U.S. N^{os} 4.113.224 e 4.197.266. O método preferido para produção de lentes de contato compreendendo o polímero da presente invenção é o método de moldagem dos hidrogéis de silicone, o qual é econômico e possibilita um preciso controle do formato final da lente hidratada. Para tal método, a mistura reacional é colocada em um molde tendo o

formato do hidrogel de silicone final desejado, isto é, um polímero expandido em água, com a mistura reacional sendo submetida a determinadas condições em que os monômeros se polimerizam, para, dessa forma, produzir uma mistura de polímero/diluente no formato do produto final desejado. Depois, essa mistura de polímero/diluente é tratada com um solvente para a remoção do diluente e finalmente substituir o mesmo por água, produzindo um hidrogel de silicone tendo um tamanho e formato final que são bastante similares ao tamanho e formato do artigo de polímero/diluente moldado original. Esse método pode ser usado para modelar lentes de contato, sendo posteriormente descrito nas Patentes U.S. Nºs 4.495.313, 4.680.336, 4.889.664 e 5.039.459, que são aqui incorporadas por meio dessas referências.

Os dispositivos biomédicos e, particularmente, as lentes oftálmicas da presente invenção apresentam um balanço de propriedades que as tornam particularmente úteis. Tais propriedades incluem a transparência, teor de água, permeabilidade ao oxigênio e ângulo de contato. Assim, em uma modalidade da invenção, os dispositivos biomédicos são lentes de contato tendo um teor de água maior que cerca de 17%, preferencialmente, maior que cerca de 20% e mais ainda preferencialmente, maior que cerca de 25%.

Conforme aqui usado, o termo transparência significa substancialmente livre de obscuridade visível. Preferencialmente, as lentes transparentes apresentam um valor de obscuridade inferior a cerca de 150%, mais preferencialmente, inferior a cerca de 100%.

As permeabilidades ao oxigênio adequadas são preferencialmente maiores que cerca de 40 barrer e mais preferencialmente, maiores que cerca de 60 barrer.

Também, os dispositivos biomédicos e, particularmente, os dispositivos oftálmicos e as lentes de contato apresentam ângulos de contato (avanço) que são inferiores a cerca de 80°, preferencialmente, inferiores a cerca de 70° e mais preferencialmente, inferiores a cerca de 65°. Em algumas modalidades preferidas, os artigos da presente invenção apresentam

combinações dos fatores acima descritos, como permeabilidade ao oxigênio, teor de água e ângulo de contato. Todas as combinações das faixas acima são adequadas para o escopo da presente invenção.

Os valores de alfa foram medidos usando o seguinte procedimento. Inicialmente, foi preparada uma solução a 0,05% em peso de matéria-prima de 4-nitroanisol (Aldrich, CAS Nº 100-17-4) em cloreto de metileno purificado em grau de HPLC. Em seguida, foi preparada uma solução a 0,1% em peso de betaína de Dimroth (Aldrich, CAS Nº 10081-39-7) em cloreto de metileno purificado em grau de HPLC. A matéria-prima foi armazenada no escuro até ser usada.

A 5 ml do diluente de teste foram adicionados 100 microlitros da solução acima de 4-nitroanisol, para produzir a solução de amostra de teste de 4-nitroanisol. O diluente de teste foi colocado no feixe de referência do espectrômetro de feixe duplo UV-VIS (um espectrômetro de feixe duplo Unicam, Modelo UV 300 UV-VIS, foi usado nesse procedimento). Uma varredura de absorção foi processada na faixa de 250 a 350 nm. Se a absorção máxima foi maior que duas unidades de absorbância, a solução da amostra de teste de 4-nitroanisol será diluída com o diluente de teste e a medição da varredura de absorção será repetida. O pico de comprimento de onda da absorção máxima foi registrado.

A 5 ml do diluente de teste foram adicionados 500 microlitros da solução acima de betaína de Dimroth. O diluente de teste foi colocado no feixe de referência do espectrômetro de feixe duplo UV-VIS. Uma varredura de absorção foi processada na faixa de 550 a 800 nm. Se a absorção máxima foi maior que duas unidades de absorbância, a solução da amostra de teste de betaína de Dimroth será diluída com o diluente de teste e a medição da varredura de absorção será repetida. O pico de comprimento de onda da absorção máxima foi registrado.

O valor de alfa foi calculado como segue:

1 - converter o λ_{max} registrado para a solução de amostra de teste de 4-nitroanisol em nm para cm^{-1}, mediante inversão e multiplicação por 10^7.

2 - converter o λ_{max} registrado para a solução de amostra de teste de

4-nitroanisol em cm^{-1} para kilokaysers (kK), mediante divisão por 1000. Designar o resultado como υ_1.

3 - repetir as etapas 1 e 2 para o λ_{max} registrado para a solução de amostra de teste do corante de Dimroth. Designar o resultado como $\upsilon_{obsd.}$

4 - calcular o $\upsilon_{calc} = (-\upsilon_{1\,c} \times 1{,}873) + 74{,}58$.

5 - Calcular $\alpha = (\upsilon_{obsd} - \upsilon_{calc})/6{,}24$.

Os valores de alfa são mostrados na Tabela 1, abaixo:

Tabela 1

Diluente	P ($Mpa^{-1/2}$)	H ($Mpa^{-1/2}$)	Alfa
1-decanol, >99%	2,6	10,0	0,593
1-dodecanol, >98%	2,3*	9,3*	0,575
1-octanol, >99%	3,3	11,9	0,629
1-hexanol, >98%	4,1*	12,5*	0,647
1-pentanol, >99%	4,5	13,9	0,685
2-pentanol	6,4	13,3	
2-hexanol, >99%	4,0*	12,4*	0,507
2-octanol	4,9	11,0	0,474
2-decanol	3,9	10,0	
1-butanol, >99,8%	5,7	15,8	0,704
Álcool t-amílico	4,7*	13,3*	0,278
Isopropanol, >99,5%	6,1	16,4	0,643
3M3P	4,1*	12,5*	0,211
D3O, >97%	2,7*	10,1*	0,267
Etanol anidro	8,8	19,4	0,992
1-etóxi-2-propanol, 90-95%	8,2	13,1	0,464
1-t-butóxi-2-propanol	6,1*	12,7*	
2-(diisopropilamino)etanol, >99%	7,4*	10,5*	0,378
2-butanol, >99,5%	5,7	14,5	0,540
1-propanol, >99,5%	6,8	17,4	0,743
2-metil-2-pentanol, >99%	4,1*	12,5*	0,290
t-butanol, >99%	5,1	14,7	0,395
Acetato de SiGMA	4,6*	8,4*	

Diluente	P ($Mpa^{-1/2}$)	H ($Mpa^{-1/2}$)	Alfa
N-etilacetamida, >99%	10,7*	8,2*	
N-terc-butilformamida, >98%	9*	7,6*	
N-metilpropionamida, >98%	10,7*	8,3*	
N,N-dimetilpropionamida	14,6*	5,5*	
N-octilacetamida	5,6*	6*	
Ácido octanóico	3,3	8,2	
Ácido decanóico	2,3*	7,7*	
Ácido láurico (dodecanóico)	2*	7,1*	
Ácido valérico	4,1*	10,3*	
Sulfóxido de dimetila	16,4	10,2	0,0*
Acetonitrila, >99%	18,0	6,1	0,0*
N-metilpirrolidona	12,3	7,2	0,0*
Acetona	10,4	7,0	0,08*
THF, >99%	5,7	8,0	0,0*
EtOAc	5,3	7,2	0,0*
Tolueno, >99,8%	1,4	2,0	0,0*
Trietilamina	0,4	1,0	0,0*
Dodecano	0,0	0,0	0,0*
Metanol, >99,9%	12,3	22,3	0,949
Ácido acético glacial	8,0	13,5	1,120
$CHCl_3$, >99,5%	3,1	5,7	-0,028

* os valores indicados de alfa são de Kamlet M.J., Abboud J.M., Abraham M.H., e Taft R.W.; J. Org. Chem., 1983, 48, 2877.

O parâmetro da solubilidade de Hansen (δp) pode ser calculado mediante uso do método de contribuição de grupo descrito em Barton C.R.C., Handbook of Solubility Par., 1ª. Edição, 1983, páginas 85-87 e usando as Tabelas 13, 14.

A obscuridade é medida mediante colocação de uma lente de teste hidratada em uma solução salina tamponada, em uma cuba de vidro transparente de dimensões de 20x40x10 mm, à temperatura ambiente, acima de um fundo preto plano, sendo iluminada de baixo com uma lâmpada

de fibra ótica (luz de fibra ótica, fornecida pela Titan Tool Supply Co., com um conjunto de guia de luz de diâmetro de 12,7 mm (0,5"), com um ajuste de energia de 4-5,4) sob um ângulo de 66° normal à célula da lente e capturando uma imagem da lente de cima, normal à célula da lente com uma câmera de vídeo (câmera DVC 1300C:19130 RGB, com lentes de zoom Navitar TV Zoom 7000), colocadas 14 mm acima da plataforma da lente. A difusão do fundo é subtraída da difusão da lente mediante subtração de uma imagem de uma célula modelo usando o software EPIX XCAP V 1,0. A imagem de luz difundida subtraída é quantitativamente analisada mediante integração sobre os 10 mm centrais da lente, comparando posteriormente com uma lente do tipo CSI Thin Lens® de valor de dioptria -1,00, a qual é arbitrariamente ajustada para um valor de obscuridade de 100, sem nenhuma lente ajustada com um valor de obscuridade de 0. Cinco lentes são analisadas e os resultados são aferidos para a geração de um valor de obscuridade na forma de um percentual das lentes padrão CSI.

O teor de água das lentes de contato foi medido como segue: três conjuntos de três lentes são deixados assentar em uma solução de embalagem durante 24 horas. Cada lente é manchada com esfregões umedecidos e pesada. As lentes são secas sob a temperatura de 60°C durante quatro horas, a uma pressão de 10,16 mm (0,4 polegada) de Hg ou menos. As lentes secas são pesadas. O teor de água é calculado como segue:

$$\% \text{ de teor de água} = \frac{(\text{peso úmido} - \text{peso seco})}{\text{peso úmido}} \times 100$$

A média e desvio padrão do teor de água que são calculados para as amostras são relatadas.

O módulo é medido mediante uso de uma cruzeta sob velocidade de movimento constante, do tipo de uma máquina de teste de tração dotada de uma célula de carga que é abaixada para a altura de calibre inicial. Uma máquina de teste adequada inclui um equipamento Instron, Modelo 1122. Uma amostra modelada no formato de osso de cachorro, tendo um comprimento de 13,259 mm (0,522 polegada), largura de "orelha" de 7,010 mm (0,276 polegada) e largura de "pescoço" de 5,410 mm (0,213 po-

legada) é introduzida dentro de garras e alongada a uma velocidade constante de esforços de 50,8 mm/min (2 pol/min), até ser rompida. O comprimento inicial do calibre da amostra (Lo) e o comprimento da amostra na ruptura (Lf) são medidos. Doze tipos de cada composição são medidos e a média é relatada. O percentual de alongamento é obtido por: [(Lf-Lo)/Lo] x 100. O módulo de tração é medido na porção linear inicial da curva de esforço.

O ângulo de contato de avanço foi medido conforme exposto a seguir. Quatro amostras de cada conjunto foram preparadas mediante corte de uma tira central da lente de aproximadamente 5 mm de largura e neutralizadas em uma solução de embalagem. A força de umectação entre a superfície da lente e uma solução salina tamponada é medida à temperatura de 23°C usando uma microbalança de Wilhelmy, enquanto a amostra é imersa ou retirada da solução salina. A equação seguinte é usada:

$$F = 2\gamma p\cos\theta \text{ ou } \theta = \cos^{-1}(F/2\gamma p)$$

em que F é a força de umectação, γ é a tensão superficial do líquido da sonda, p é o perímetro da amostra na lente (convexa de um lado e côncava do outro) e θ é o ângulo de contato. O ângulo de contato de avanço é obtido a partir da porção do experimento de umectação, quando a amostra está sendo imersa na solução de embalagem. Cada amostra foi submetida a um ciclo repetitivo por quatro vezes e os resultados foram aferidos para a obtenção dos ângulos de contato de avanço da lente.

O Dk é medido conforme exposto a seguir. As lentes são posicionadas sobre um sensor de oxigênio polarográfico, consistindo em um catodo de ouro de 4 mm de diâmetro e um anodo de anel de prata que depois é coberto no lado superior com um suporte de malha. A lente é exposta a uma atmosfera de oxigênio umidificado a 2,1%. O oxigênio que se difunde através da lente é medido pelo sensor. As lentes são ainda empilhadas umas sobre as outras, para aumentar a espessura ou uma lente mais espessa é usada. A razão L/Dk das 4 amostras com valores de espessura significati-

vamente diferentes é medida e plotada contra a espessura. O inverso da inclinação regressa é o Dk da amostra. Os valores de referência são aqueles medidos nas lentes de contato comercialmente disponíveis usando esse método. As lentes Balafilcon A, disponíveis da Bausch & Lomb, proporcionam uma medição de aproximadamente 79 barrer. As lentes Etafilcon proporcionam uma medição de 20 a 25 barrer:

(1 barrer = 10^{-10} (cm^3 de gás x cm^2) / (cm^3 de polímero x segundo x cm Hg)).

Os exemplos apresentados a seguir descrevem adicionalmente a invenção, mas não contemplam qualquer limitação à mesma. Esses exemplos pretendem apenas sugerir um método para a prática da invenção. Aqueles que são versados na técnica, tanto no campo de lentes de contato como em outras especialidades, poderão descobrir outros métodos possíveis para a prática da invenção. No entanto, tais métodos deverão ser considerados, de fato, como dentro do escopo da presente invenção.

Alguns dos materiais que são empregados nos Exemplos são identificados como segue.

DMA: N,N-dimetilacrilamida;

HEMA: metacrilato de 2-hidroxietila;

mPDMS: polidimetilsiloxano terminado por mono-n-butila, terminado por monometacriloxipropila (Peso molecular (Mn) de 800-1000;

Norbloc: 2-(2'-hidróxi-5-metacriloxi-etilfenil)-2H-benzotriazol;

PVP: poli(N-vinilpirrolidona) (valor de K igual a 90);

Acetato de SiGMA: éster do ácido 2-hidróxi-3-[3-[1,3,3,3-tetrametil-1-[(trimetilsilil)óxi]dissiloxanil]propóxi]propil acético;

SiGMA diol: 2,3-diidroxipropiloxipropil-bis(trimetilsilóxi)-metilsilano;

IPA: álcool isopropílico;

D3O: 3,7-dimetil-3-octanol;

3M3P: 3-metil-3-pentanol;

2M2P: 2-metil-2-pentanol;

TEGDMA: dimetacrilato de tetraetilenoglicol;

TRIS: 3-metacriloxipropil-tris(trimetilsilóxi)silano;

CGI 819: óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenil fosfina

CGI 1850: mistura de (1:1 em peso) de 1-hidróxi-cicloexil fenil cetona e óxido de bis-(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina

Exemplo 1

Os compostos listados na Tabela 1 abaixo foram selecionados quanto à compatibilidade com mPDMS, DMA e PVP (K90) usando o seguinte procedimento: mPDMS foi adicionado na forma de gotas a um frasco previamente pesado de uma solução de agitação rápida de 1,67 g de DMA, 0,33 g de PVP e 2,0 g de diluente de teste à temperatura ambiente, até a mistura resultante se tornar obscura e não se tornar transparente depois de agitação por diversos minutos. A massa de mPDMS adicionada é determinada e relatada na Tabela 2.

Os diluentes foram adquiridos de diversas fontes, como segue:

- Aldrich Chemicals: 1-decanol, 1-dodecanol, 1-octanol, 1-pentanol, 1-hexanol, ácido decanóico, 2-hexanol, 2-octanol, 2-pentanol, 1-butanol, álcool t-amílico, isopropanol, 2-(diisopropilamino)etanol, tetrahidrofurano, acetona, dietilcarbonato, acetato de etila, ácido valérico, metil éter acetato de dipropilenoglicol, N,N-dimetilpropionamida, acetonitrila, 2-metil-2,4-pentanodiol, N-t-butilformamida, etil(S) lactato, N-etilacetamida, solcetal, N-metilpropionamida, sulfóxido de dimetila, dodecano, acetato de isopropila, N-etil-2-metalilamina e trietilamina.

Fluka: 3-metil-3-pentanol, etanol, clorofórmio e tolueno.

Millennium Chemicals: D3O.

Fischer Scientific: metanol e ácido acético.

Acros: 1-etóxi-2-propanol.

Gelest: 3-aminopropil-tris(trimetilsilóxi)silano, tetraetoxissilano, mPDMS 1000, octametilciclo-tetrassiloxano e DMS-C15.

Jarchem: DMA. PVP K90 foi adquirido da ISP.

O composto de N-octilacetamida foi preparado mediante reação de anidrido acético com 1-octilamina em metanol, à temperatura ambiente e na presença de Na_2CO_3, tendo sido caracterizado pelo procedimento de FTIR.

O composto de acetato de SiGMA foi preparado mediante rea-

ção de (3-glicidoxipropil)bis(trimetilsilóxi)metilsilano com ácido acético, catalisado por acetato de lítio e foi caracterizado pelo procedimento de GC/MS. O composto de SiGMA diol foi preparado mediante hidrossililação catalisada por platina de alil éter de 2,3-diidroxipropila com 1,1,1,3,5,5,5-hexametiltrissiloxano e foi caracterizado por meio dos procedimentos de GC/MS, FTIR e RMN. As purezas mínimas dos diluentes de teste, quando conhecidas, são mostradas na Tabela 1.

Tabela 2

Diluente	MPDMS g	Grupo funcional
1-decanol, 99%	2,95	Álcool (1)
1-dodecanol, 98%	2,86	Álcool (1)
1-octanol, 99%	2,83	Álcool (1)
1-hexanol, 98%	2,57	Álcool (1)
1-pentanol, >99%	2,30	Álcool (1)
Ácido decanóico, >99%	2,28	Ácido carboxílico
2-octanol, 97%	2,23	Álcool (2)
2-pentanol, 98%	2,14	Álcool (2)
1-butanol, 99,8%	2,17	Álcool (1)
Álcool t-amílico, 99%	2,02	Álcool (3)
Isopropanol, 99,5%	1,85	Álcool (2)
3-metil-3-pentanol, >98%	1,80	Álcool (3)
D3O, >97%	1,72	Álcool (3)
Etanol anidro	1,22	Álcool (1)
SiGMA diol	1,14	Álcool (1 e 2)
1-terc-butóxi-2-propanol, >98%	1,04	Álcool (2) e éter
2-(diisopropilamino)etanol, 99%	1,02	Álcool (1) e amina
Acetato de SiGMA	1,00	Álcool (2) e éter
1-etóxi-2-propanol, 90-95%	0,67	Álcool (2) e éter
Clorofórmio, >99,5%	0,57	Halogeneto de alquila
Tetrahidrofurano, 99,9%	0,33	Éter
N-octilacetamida	0,33	Amida
Tolueno, 99%	0,33	Aromático

Diluente	MPDMS g	Grupo funcional
Acetona, 99,5%	0,27	Cetona
Dietilcarbonato, 99%	0,19	Carbonato
Acetato de etila, 99,5%	0,19	Éster
Ácido valérico, 99%	0,18	Ácido carboxílico
Metanol, >99,9%	0,17	Álcool (1)
Metil éter acetato de dipropilenoglicol, >99%	0,15	Éter, éster
N,N-dimetilpropionamida	0,15	Amida
Acetonitrila, >99%	0,14	Nitrila
2-metil-2,4-pentanodiol	0,12	Álcool (2 e 3)
N-t-butilformamida, 98%	0,12	Amida
Ácido acético glacial	0,08	Ácido
Etil(S) lactato, 98%	0,06	Álcool (2) e éster
N-etilacetamida, 99%	0,06	Amida
2-(metóxi-etóxi)etanol	0,05	Álcool (1) e éter
N-metilpirrolidona	0,05	Amida
Solcetal	0,05	Álcool (1) e éter
N-metilpropionamida, 98%	0,05	Amida
Água	0,03	
Sulfóxido de dimetila, 99,9%	0,01	Sulfóxido
3-aminopropil-tris(trimetilsilóxi)silano	0,00	Amina e siloxano
Octametil-ciclo-tetrassiloxano	0,00	Siloxano
Dodecano	0,00	Alcano
DMS-C15 PDMS-PEG carbinol (Gelest)	0,00	Álcool, PEG, siloxano
Acetato de isopropila, 99%	0,00	Éster
N-etil-2-metalilamina, 98%	0,00	Amina, olefina
Tetraetoxissilano	0,00	Alcoxissilano
Trietilamina	0,00	Amina

*0,00 indica que a mistura não foi homogênea antes da adição de mPDMA.

Os diluentes que são capazes de formar uma mistura transparente com cerca de 0,6 ou mais gramas de mPDMS nas misturas acima, exibem uma

desejável preliminar compatibilidade com os componentes de teste.

Exemplos 2-23

Alguns dos diluentes do Exemplo 1 foram usados para produzir lentes de contato a partir da mistura de monômeros mostrada na Tabela 3.

Tabela 3

Componente	Nível (peso)
DMA	31%
PVP (K90)	6%
mPDMS 1000	45%
HEMA	14,75%
CGI-819	0,25%
TEGDMA	1,5%
Norbloc	1,5%
Proporção de monômero/diluente	60/40

HEMA foi adquirido da Rohm. CGI-819 e CGI 1850 foram adquiridos da Ciba Specialty Chemicals. TEGMDA foi adquirido da Esstech e Norbloc foi adquirido da Janssen.

Os componentes foram combinados e misturados durante a noite à temperatura ambiente. A mistura de monômeros (75 microlitros por cavidade) foi distribuída em uma caixa de laboratório dotada de luvas contendo nitrogênio, em curvas frontais feitas de copolímeros Topas® de etileno e norborneno, obtidas da Polymers Ticona. As curvas de fundo de polipropileno foram niveladas às curvas frontais, fechando o molde. As lentes foram curadas mediante irradiação com lâmpadas fluorescentes Philips TL 20W/03T, à temperatura de 45°C durante cerca de 30 minutos, em N_2. Os moldes foram abertos e as lentes foram extraídas com IPA/H_2O 70/30 (vol/vol), lavadas com duas trocas frescas dessa solução e depois colocadas em água desionizada e observadas quanto à transparência. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 4

Ex. Nº	Diluente	Transparência da mistura	Obscuridade da lente (%)
2	D3O	Transparente	18
3	1-decanol	Transparente	26
4	1-octanol	Transparente	29
5	1-pentanol	Transparente	33
6	1-hexanol	Transparente	31
7	2-hexanol	Transparente	50
8	2-octanol	Transparente	46
9	1-dodecanol	Transparente	32
10	3-metil-3-pentanol	Transparente	16
11	Álcool t-amílico	Transparente	13
12	t-butanol	Transparente	13
13	2-butanol	Transparente	58
14	1-butanol	Transparente	31
15	2-metil-2-pentanol	Transparente	13
16	2-propanol	Transparente	29*
17	1-propanol	Transparente	49
18	Etanol	Transparente	64*
19	2-etil-1-butanol	Transparente	22
20	Acetato de SiGMA	Transparente	Opaco
21	Ácido decanóico	Transparente	Opaco
22	1-t-butóxi-2-propanol	Opaco	-
23	1-etóxi-2-propanol	Opaco	-

*as lentes foram deformadas

As propriedades mecânicas das lentes dos Exemplos 5, 6 e 14 foram medidas e são relatadas na Tabela 5. Os resultados mostram que em três hexanóis isoméricos, o módulo das lentes feitas com um álcool secundário é reduzido, quando comparado àquelas feitas com álcoois primários ou terciários. Conquanto não se deseje se ater à teoria, acredita-se que a subtração do átomo de hidrogênio dos diluentes de álcool secundário pode afe-

tar a cura, de tal maneira que possa reduzir o módulo, assim como a transparência (ver a Tabela 4) das lentes resultantes.

Tabela 5

Ex. Nº	Tipo de álcool	Diluente	Módulo (kPa(psi))	Alongamento (%)
6	Primário	1-hexanol	517±48 (75 ± 7)	251 ± 72
7	Secundário	2-hexanol	441±27 (64 ± 4)	200 ± 71
15	Terciário	2-metil-2-pentanol	531±55 (77 ± 8)	209 ± 104

Exemplos 24

As lentes foram feitas a partir dos componentes mostrados na Tabela 6, abaixo. Os componentes foram misturados durante a noite à temperatura ambiente de modo a proporcionar uma mistura transparente. A mistura reacional foi introduzida em uma caixa de nitrogênio, dentro de moldes de lentes compreendendo curvas frontais feitas de copolímeros Topas® de etileno e norborneno, disponível da Ticona Polymers e curvas de fundo de polipropileno. As lentes foram curadas com 1,3 mW/cm^2 de lâmpadas fluorescentes Philips TL 20W/03T, sob a temperatura de 60°C, durante cerca de 30 minutos em N_2. Os moldes foram abertos e as lentes foram extraídas com IPA e embebidos em IPA à temperatura ambiente durante cerca de uma hora para a remoção de diluente e monômeros residuais, com escalonamento em uma solução de IPA e água em uma proporção de aproximadamente 50:50 e depois colocadas em água desionizada e observadas quanto à transparência. As lentes foram opticamente transparentes, macias e umectáveis. As propriedades das lentes são mostradas na Tabela 8, abaixo.

Tabela 6

MPDMS	46
DMA	35
HEMA	9,5
TEGDMA	1,5
PVP K90	7
CGI 1850	1
Diluente	D30
% diluente	36,0

Exemplo 25

As lentes foram feitas de componentes mostrados na Tabela 7, abaixo. Os componentes foram misturados durante a noite à temperatura ambiente de modo a proporcionar uma mistura transparente.

Tabela 7

MPDMS	45,0
DMA	31,0
HEMA	15,25
EGDMA	1,0
Norbloc	1,5
PVP K90	6,0
CGI 819	0,25
Diluente	Álcool t-amílico
% Diluente	40,0
Temperatura de cura	60-65°C

A mistura reacional foi introduzida em um molde de lente compreendendo curvas frontais feitas de copolímeros Topas® de etileno e norborneno, obtidas da Ticona Polymers, em uma caixa de nitrogênio e com curvas de fundo de polipropileno. As lentes foram curadas mediante irradiação com 1,3 mW/cm^2 de lâmpadas fluorescentes Philips TL 20W/03T, à temperatura indicada, durante cerca de 15 minutos, em N_2. Os moldes foram abertos e as lentes foram extraídas com uma mistura de IPA/água 70/30 (vol/vol), trocando essa mistura duas vezes com uma solução de IPA/água (70/30) e depois colocadas em água desionizada. Os resultados são mostrados na Tabela 8.

Tabela 8

Propriedade	Exemplo 24	Exemplo 25
% EWC	56,2 ± 0,2	43,7 ± 0,3
Dk (barrers)	71	63
Módulo (kPa (psi))	413 ± 40 (60 ± 5,9)	816 ± 50 (118,4 ± 7,3)
Alongamento (%)	144 ± 42	155 ± 47
DCA	63 ± 7	46 ± 14
Claridade	Transparente	8 ± 1

Exemplos 26-27

O macrômero de fluoréter-siloxano-metacrilato foi preparado segundo o procedimento do Exemplo B-5 na Patente U.S. Nº 5.760.100. A mistura mostrada na Tabela 9 foi preparada mediente combinação dos componentes listados e mistura durante a noite à temperatura ambiente. As lentes foram feitas mediante enchimento de um molde de TOPAS, a partir das curvas frontais em uma atmosfera de nitrogênio com 75 microlitros da mistura do monômero, fechando os moldes com uma curva de fundo de polipropileno e irradiando durante 30 minutos com lâmpadas fluorescentes Philips tipo TL 20W/09N, à temperatura ambiente. Os moldes foram separados e as lentes foram liberadas em uma solução de IPA e água 70/30 (vol/vol). As lentes foram lixiviadas nessa solução com duas trocas de solução fresca, lixiviando durante pelo menos 30 minutos por ciclo, depois foram colocadas em uma solução salina tamponada de borato. O DCA de avanço (ângulo de contato dinâmico) das lentes foi determinado e os resultados são mostrados na Tabela 9, abaixo.

O Exemplo 26 foi repetido, exceto em que foram adicionados PVP e HEMA e a quantidade de TRIS e DMA foi diminuída para permitir os componentes adicionais. As quantidades dos componentes são mostradas na Tabela 9, abaixo. As lentes foram feitas de acordo com o Exemplo 26, o DCA de avanço foi determinado e os resultados são mostrados na Tabela 9, abaixo.

Tabela 9

	Exemplo 27	Exemplo 28
Macrômero	50 partes (em peso)	50 partes
TRIS	25 partes	20 partes
DMA	17 partes	30 partes
PVP (K90)	3 partes	0 parte
HEMA	5 partes	0 parte
Darocur 1173	0,58 parte	0,58 parte
Diluente	67 partes (D3O)	22 partes (etanol)
Mistura	Transparente	Transparente
Lente	Transparente e flexível	Transparente e flexível
DCA de avanço	57 ± 12°	128 ± 10°

Assim, mediante apropriada seleção de diluentes, os hidrogéis compreendendo monômeros contendo silicone podem ser formados dentro de dispositivos oftálmicos umectáveis, sem qualquer processo de tratamento de superfície.

REIVINDICAÇÕES

1. Composições para modelagem de artigos transparentes umectáveis de hidrogel de silicone, caracterizadas pelo fato de que compreendem pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente hidrofílico, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e um diluente tendo um valor de alfa entre 0,05 e 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a 10, em que as ditas composições formam uma mistura transparente sob uma selecionada temperatura reacional, em que a temperatura reacional é de até 75℃, e em que as ditas composições compreendem ainda um componente de compatibilização contendo silicone em uma quantidade insuficiente para compatibilizar a mistura na ausência do dito diluente.

2. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a dita temperatura reacional é de 40℃.

3. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito valor de alfa se situa entre 0,1 e 0,9.

4. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito componente hidrofílico e o dito componente contendo silicone são polimerizáveis e as ditas composições formam um artigo transparente quando polimerizada na dita temperatura reacional.

5. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito diluente é selecionado do grupo que consiste em alcoóis tendo pelo menos três átomos de carbono.

6. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito diluente é selecionado do grupo que consiste em alcoóis tendo pelo menos quatro átomos de carbono.

7. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito diluente é selecionado do grupo que consiste em alcoóis tendo pelo menos seis átomos de carbono.

8. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito δp é inferior a 6.

9. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas

pelo fato de que o dito componente de compatibilização contendo silicone está presente em uma quantidade entre 0 e 5% em peso.

10. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito diluente é selecionado do grupo que consiste em 1-etóxi-2-propanol, diisopropilaminoetanol, isopropanol, 3,7-dimetil-3-octanol, 1-decanol, 1-dodecanol, 1-octanol, 1-pentanol, 2-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-octanol, 3-metil-3-pentanol, álcool terc-amílico, terc-butanol, 2-butanol, 1-butanol, 2-metil-2-pentanol, 2-propanol, 1-propanol, etanol, 2-etil-1-butanol, acetato de SiGMA, 1-terc-butóxi-2-propanol, 3,3-dimetil-2-butanol, terc-butóxi-etanol, 2-octil-1-dodecanol, ácido decanóico, ácido octanóico, ácido dodecanóico, 2-(diisopropilamino)etanol e misturas dos mesmos.

11. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito diluente é selecionado do grupo que consiste em 3,7-dimetil-3-octanol, 1-dodecanol, 1-decanol, 1-octanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-octanol, 3-metil-3-pentanol, 2-pentanol, álcool t-amílico, terc-butanol, 2-butanol, 1-butanol, 2-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, etanol, 3,3-dimetil-2-butanol, 2-octil-1-dodecanol, ácido decanóico, ácido octanóico, ácido dodecanóico e misturas dos mesmos.

12. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito diluente é selecionado do grupo que consiste em 3,7-dimetil-3-octanol, 1-dodecanol, 1-decanol, 1-octanol, 1-pentanol, 1-hexanol, 2-hexanol, 2-octa-nol, 1-dodecanol, 3-metil-3-pentanol, 1-pentanol, 2-pentanol, álcool t-amílico, terc-butanol, 2-butanol, 1-butanol, 2-metil-2-pentanol, 2-etil-1-butanol, 3,3-dimetil-2-butanol, 2-octil-1-dodecanol e misturas dos mesmos.

13. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular apresenta um peso molecular superior a 150.000 Dáltons.

14. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular apresenta um peso molecular entre 150.000 a 2.000.000 Dáltons.

15. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracteriza-

das pelo fato de que o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular apresenta um peso molecular entre 500.000 e 1.500.000 Dáltons.

16. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que as ditas composições compreendem de 1 a 15% em peso do polímero hidrofílico de alto peso molecular.

17. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que as ditas composições compreendem de 3 a 12% em peso do polímero hidrofílico de alto peso molecular.

18. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a dita estrutura principal do polímero hidrofílico de alto peso molecular é selecionada do grupo que consiste em uma amida cíclica e uma imida cíclica.

19. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que os polímeros hidrofílicos de alto peso molecular são selecionados do grupo que consiste em poli-N-vinilpirrolidona, poli-N-vivnil-2-piperidona, poli-N-vinil-2-caprolactama, poli-N-vinil-3-metil-2-caprolactama, poli-N-vinil-3-metil-2-piperidona, poli-N-vinil-4-metil-2-piperidona, poli-N-vinil-4-metil-2-caprolactama, poli-N-vinil-3-etil-2-pirrolidona, e poli-N-vinil-4,5-dimetil-2-pirrolidona, polivinilimidazol, poli-N-N-dimetilacrilamida, álcool polivinílico, ácido poliacrílico, óxido de polietileno, poli-2-etil-oxazolina, polissacarídeos de heparina, polissacarídeos, misturas e copolímeros dos mesmos (incluindo copolímeros em bloco ou aleatórios, ramificados, de cadeia múltipla, no formato de pente ou no formato de estrela).

20. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular compreende poli-N-vinilpirrolidona.

21. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a proporção de moles de HBD:moles de HBA (HMWHP) é $\geq$ que 0,8 para a composição.

22. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a proporção de moles de HBD presente para moles de HBD preferida é $\geq$ que 0,6 para a composição.

23. Composições de acordo com a reivindicação 1, caracterizadas pelo fato de que a proporção de moles de HTS é > que 0,14 para a composição.

24. Composições para modelagem de artigos transparentes umectáveis de hidrogel de silicone, caracterizadas pelo fato de que compreendem pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente contendo hidroxila, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e um diluente tendo um valor de alfa entre 0,05 e 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a 10, em que as ditas composições formam uma mistura transparente sob uma temperatura reacional selecionada, em que a temperatura reacional é de até 75℃.

25. Composições de acordo com a reivindicação 24, caracterizadas pelo fato de que compreendem ainda um componente de compatibilização contendo silicone em uma quantidade insuficiente para compatibilizar a mistura na ausência do dito diluente.

26. Composições de acordo com a reivindicação 24, caracterizadas pelo fato de que o dito componente contendo hidroxila compreende pelo menos uma dupla ligação polimerizável e pelo menos um grupo funcional hidrofílico.

27. Composições de acordo com a reivindicação 26, caracterizadas pelo fato de que a dita dupla ligação polimerizável é selecionada de grupos que consistem em duplas ligações de grupos acrílico, metacrílico, acrilamido, metacrilamido, fumárico, maléico, estirila, isopropenilfenila, O-vinilcarbonato, O-vinilcarbamato, alílico, O-vinilacetila, N-vinil-lactama e N-vinilamido.

28. Composições de acordo com a reivindicação 26, caracterizadas pelo fato de que o dito monômero contendo hidroxila é selecionado do grupo que consiste em metacrilato de 2-hidroxietila, acrilato de 2-hidroxietila, 2-hidroxietil metacrilamida, 2-hidroxietil acrilamida, vinilcarbamato de N-2-hidroxietila, vinilcarbonato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxipropila, metacrilato de hidroxiexila, metacrilato de hidroxioctila e misturas dos mesmos.

29. Composições de acordo com a reivindicação 26, caracterizadas pelo fato de que o dito monômero contendo hidroxila compreende metacrilato de 2-hidroxietila.

30. Composições de acordo com a reivindicação 26, caracterizadas pelo fato de que o dito componente contendo silicone compreende um macrômero de fluoroéter-siloxano-metacrilato.

31. Composições de acordo com a reivindicação 26 ou 30, caracterizadas pelo fato de que o dito monômero contendo hidroxila compreende metacrilato de 2-hidroxietila e o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular compreende poli-N-vinilpirrolidona.

32. Composições de acordo com a reivindicação 26, caracterizadas pelo fato de que o dito componente contendo silicone compreende polidimetilsiloxano terminado por mono-n-butila, terminado por monometacriloxipropila.

33. Composições de acordo com a reivindicação 32, caracterizadas pelo fato de que o dito monômero contendo hidroxila compreende metacrilato de 2-hidroxietila e o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular compreende poli-N-vinilpirrolidona.

34. Composições para modelagem de artigos transparentes umectáveis de hidrogel de silicone, caracterizadas pelo fato de que compreendem pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente hidrofílico, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e um diluente que é capaz de formar uma mistura transparente à temperatura próxima da temperatura ambiente e em uma proporção em peso do dito diluente para o dito componente hidrofílico, para o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular, para o dito componente contendo silicone, de 2:1,6:0,3:pelo menos 1, respectivamente.

35. Composições de acordo com a reivindicação 31, caracterizadas pelo fato de que o dito componente hidrofílico compreende N,N-dimetilacrilamida e o componente contendo silicone compreende polidimetilsiloxano terminado por mono-n-butila, terminado por monometacriloxipropila e o dito polímero hidrofílico de alto peso molecular compreende poli-N-

vinilpirrolidona.

36. Composições, caracterizadas pelo fato de que compreendem polidimetilsiloxano terminado por mono-n-butila, terminado por monometacriloxipropila; N,N-dimetilacrilamida; metacrilato de 2-hidroxietila; dimetacrilato de tetraetilenoglicol; poli(N-vinilpirrolidona) (valor de K 90); óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina; e 3,7-dimetil-3-octanol.

37. Composições, caracterizadas pelo fato de que compreendem polidimetilsiloxano terminado por mono-n-butila, terminado por monometacriloxipropila; N,N-dimetilacrilamida; metacrilato de 2-hidroxietila; dimetacrilato de etilenoglicol; 2-(2'-hidróxi-5-metacrililóxi-etilfenil)-2H-benzotriazol; poli(N-vinilpirrolidona) (valor de K 90); óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina; e álcool t-amílico.

38. Dispositivo oftálmico, caracterizado pelo fato de que compreende um composto curado, em que o composto na forma de pré-cura compreende:

- pelo menos um componente contendo silicone;
- pelo menos um componente hidrofílico;
- pelo menos um polímero hidrofílico de alto peso molecular; e
- pelo menos um diluente tendo um valor de alfa entre 0,05 e 1, e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a 10.

39. Dispositivo oftálmico, caracterizado pelo fato de que compreende um composto curado, em que o composto na forma de pré-cura compreende:

- pelo menos um componente contendo silicone;
- pelo menos um componente contendo hidroxila;
- pelo menos um polímero hidrofílico de alto peso molecular; e
- pelo menos um diluente tendo um valor de alfa entre 0,05 e 1, e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a 10.

40. Método de fabricação de um dispositivo oftálmico transparente e umectável, caracterizado pelo fato de que compreende:

- misturar pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente hidrofílico, pelo menos um polímero hidrofílico de

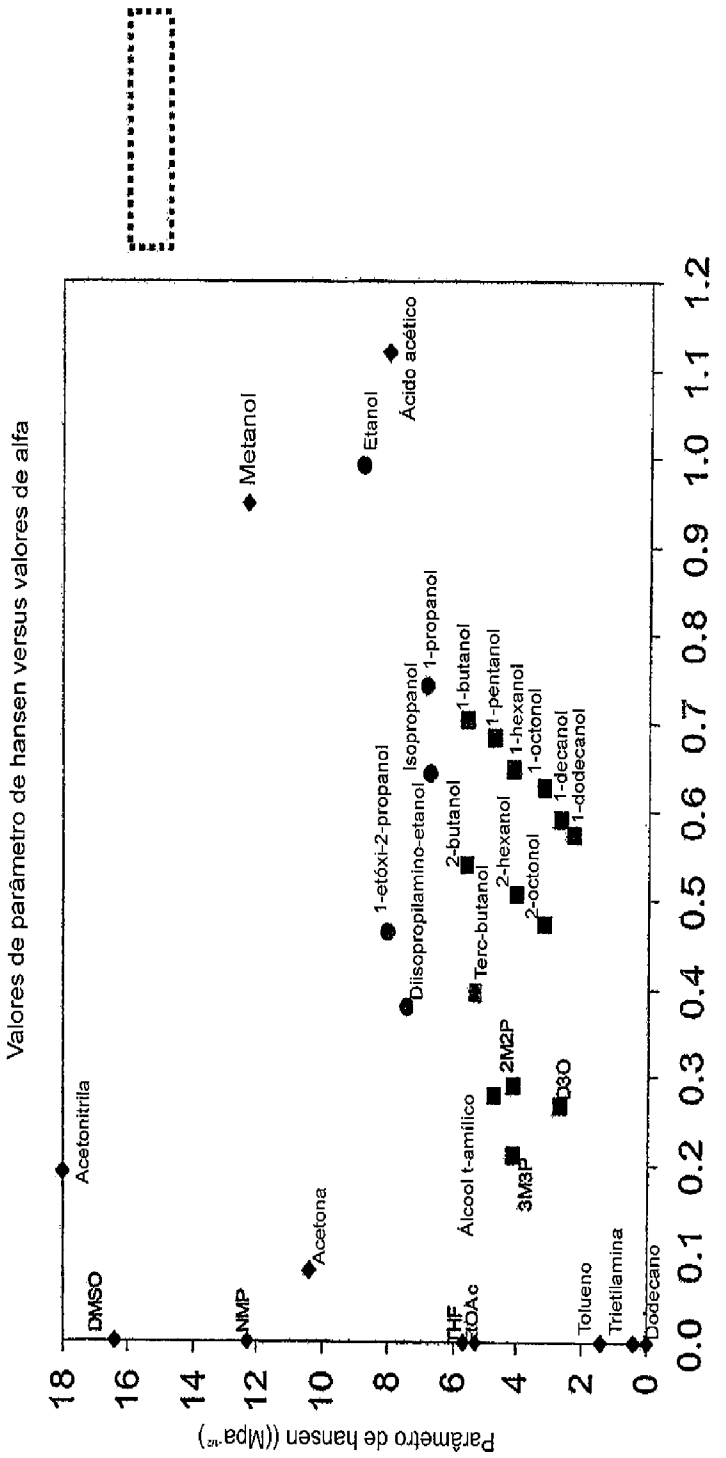
alto peso molecular, e pelo menos um diluente tendo um valor de alfa entre 0,05 e 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a 10;

- colocar a mistura em um molde;
- curar a mistura;
- extrair a mistura do molde; e
- remover substancialmente todo o diluente da mistura.

41. Método de fabricação de um dispositivo oftálmico transparente e umectável, caracterizado pelo fato de que compreende:

- misturar pelo menos um componente contendo silicone, pelo menos um componente contendo hidroxila, pelo menos um polímero hidrofílico de alto peso molecular, e pelo menos um diluente tendo um valor de alfa entre 0,05 e 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen (δp) inferior a 10;
- colocar a mistura em um molde;
- curar a mistura; e
- extrair a mistura do molde.

FIG. 1


Valores de parâmetro de hansen versus valores de alfa
Parâmetro de hansen ((Mpa^1/2))
Valores de alfa
0
2
4
6
8
10
12
14
16
18
0.0
0.1
0.2
0.3
0.4
0.5
0.6
0.7
0.8
0.9
1.0
1.1
1.2
Acetonitrila
DMSO
Metanol
Ácido acético
Etanol
NMP
Acetona
1-etóxi-2-propanol
Isopropanol
1-propanol
Diisopropilamino-etanol
1-butanol
2-butanol
1-pentanol
Álcool t-amílico
Terc-butanol
2-hexanol
1-hexanol
2M2P
2-octonol
1-octonol
1-decanol
1-dodecanol
3M3P
D3O
THF
EtOAc
Tolueno
Trietilamina
Dodecano

RESUMO

Patente de Invenção: **"COMPOSIÇÕES PARA MODELAGEM DE ARTIGOS TRANSPARENTES UMECTÁVEIS DE HIDROGEL DE SILICONE, BEM COMO DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS E SEUS MÉTODOS DE FABRICAÇÃO".**

A presente invenção refere-se a uma composição que pode ser usada para modelar um artigo transparente, tal como, uma lente de contato, compreendendo um componente contendo silicone, um componente hidrofílico, um polímero hidrofílico de alto peso molecular e um diluente tendo um valor de alfa entre cerca de 0,05 e cerca de 1 e um parâmetro de solubilidade de Hansen inferior a cerca de 10.