

(11) Número de Publicação: **PT 2192930 E**

(51) Classificação Internacional:

**A61L 27/16** (2011.01) **A61L 27/50** (2011.01)  
**A61F 2/16** (2011.01) **G02B 1/04** (2011.01)

**(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO**

(22) Data de pedido: <b>2008.10.01</b>	(73) Titular(es): <b>ALCON, INC.</b>
(30) Prioridade(s): <b>2007.10.02 US 976969 P</b>	<b>P.O. BOX 62 BÖSCH 69 6331 HÜNENBERG CH</b>
(43) Data de publicação do pedido: <b>2010.06.09</b>	(72) Inventor(es): <b>WALTER R. LAREDO</b> US
(45) Data e BPI da concessão: <b>2011.04.13</b> <b>115/2011</b>	(74) Mandatário: <b>MANUEL ANTÓNIO DURÃES DA CONCEIÇÃO ROCHA</b> PT <b>AV LIBERDADE, Nº. 69 1250-148 LISBOA</b>

(54) Epígrafe: **MATERIAIS PARA DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS E OTORRINOLARINGOLÓGICOS QUE CONTÊM UM ETOXILATO DE ALQUILO**

(57) Resumo:

REVELAM-SE MATERIAIS PARA DISPOSITIVOS ACRÍLICOS MACIOS DE ALTO ÍNDICE DE REFRACÇÃO. OS MATERIAIS CONTÊM UM ETOXILATO DE ALQUILO FUNCIONALIZADO PARA REDUZIR OS BRILHOS.

**RESUMO****"MATERIAIS PARA DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS E OTORRINOLARINGOLÓGICOS QUE CONTÊM UM ETOXILATO DE ALQUILO"**

Revelam-se materiais para dispositivos acrílicos macios de alto índice de refração. Os materiais contêm um etoxilato de alquilo funcionalizado para reduzir os brilhos.

## DESCRIÇÃO

### **"MATERIAIS PARA DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS E OTORRINOLARINGOLÓGICOS QUE CONTÊM UM ETOXILATO DE ALQUILO"**

#### **Campo da invenção**

A presente invenção refere-se a materiais para dispositivos oftálmicos e otorrinolaringológicos melhorados. Em particular, a presente invenção refere-se a materiais para dispositivos acrílicos macios de elevado índice de refração que têm resistência ao brilho melhorada.

#### **Antecedentes da invenção**

Com os recentes avanços na cirurgia de cataratas de pequena incisão tem-se destacado o desenvolvimento de materiais flexíveis macios e adequados para utilização em lentes artificiais. Em geral, estes materiais classificam-se numa das três categorias: hidrogéis, silicones e acrílicos.

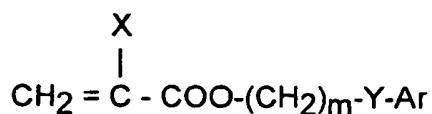
Em geral, os materiais de hidrogel têm um índice de refração relativamente baixo que faz com que sejam menos desejáveis do que outros materiais devido à óptica de lentes mais grossas necessária para conseguir um poder de refração determinado. Os materiais de silicone convencionais têm geralmente um maior índice de refração do que os hidrogéis, mas têm a tendência para desdobrar-se explosivamente após serem colocados no olho numa posição dobrada. O desdobramento explosivo pode lesionar possivelmente o endotélio da córnea e/ou romper a cápsula da lente natural. Os materiais acrílicos são desejáveis devido a que normalmente têm um elevado índice de refração

e se desdobram mais lentamente ou controladamente do que os materiais de silicone convencionais.

A patente dos EE.UU. n° 5.290.892 revela materiais acrílicos de elevado índice de refração adequados para utilização como material para lente intra-ocular ("LIO"). Estes materiais acrílicos contêm como componentes principais dois monómeros arilacrílicos. As LIO feitas destes materiais acrílicos podem enrolar-se ou dobrar-se para a inserção por pequenas incisões.

A patente dos EE.UU. n° 5.331.073 também revela materiais acrílicos macios para LIO. Estes materiais contêm como componentes principais dois monómeros acrílicos que se definem pelas propriedades dos seus homopolímeros respectivos. O primeiro monómero define-se como um monómero em que o seu homopolímero tem um índice de refração de pelo menos aproximadamente 1,50. O segundo monómero é definido como um monómero em que o seu homopolímero tem uma temperatura de transição vítrea inferior a aproximadamente 22°C. Estes materiais para LIO também contêm uma componente de reticulação. Adicionalmente, estes materiais podem conter opcionalmente um quarto constituinte diferente dos três primeiros constituintes que deriva de um monómero hidrófilo. Estes materiais têm preferentemente um total de menos de 15 % aproximadamente em peso de uma componente hidrófila.

A patente dos EE.UU. n° 5.693.095 revela materiais dobráveis para lentes oftálmicas de elevado índice de refração que contêm pelo menos aproximadamente 90 % em peso de só duas componentes principais: um monómero hidrófobo arilacrílico e um monómero hidrófilo. O monómero hidrófobo arilacrílico tem a fórmula



em que:

X é H ou CH<sub>3</sub>;

m é 0-6;

Y é nada, O, S ou NR, em que R é H, CH<sub>3</sub>, C<sub>n</sub>H<sub>2n+1</sub> (n=1-10), iso-OC<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> o CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; e

Ar é qualquer anel aromático que possa estar sem substituir ou substituído com CH<sub>3</sub>, C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, n-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, iso-C<sub>3</sub>H<sub>7</sub>, OCH<sub>3</sub>, C<sub>6</sub>H<sub>11</sub>, Cl, Br, C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Os materiais para lentes descritas na patente 095 têm preferentemente uma temperatura de transição vítrea ("T<sub>g</sub>") entre aproximadamente -20 e +25°C.

O documento WO 2006/138213 revela materiais para dispositivos que compreendem um monómero de acrilato ou metacrilato monofuncional, um reticulador de acrilato ou metacrilato disfuncional e um macromonómero metacrílico ou acrílico aromático funcional terminado em acrilato ou metacrilato. O material para dispositivos não contém nenhum monómero alquil-etoxilado.

O documento WO 2006/138188 revela um material para dispositivos que compreende um monómero de acrilato ou metacrilato monofuncional, um reticulador de acrilato ou metacrilato disfuncional e um acrilato ou poliestireno terminado em metacrilato ou um poliestireno terminado em diacrilato ou dimetacrilato.

O documento WO 2006/019404 revela um material polimérico para dispositivos oftálmicos ou otorrinolaringológicos que compreende um monómero de acrilato ou metacrilato aromático, um monómero estirénico e um macromonómero disfuncional.

O documento US 2004/0131849 revela um material polimerizável que contém etoxilato de bisfenol A (1 a 4), dimetacrilato, metacrilato de benzilo e opcionalmente um ou mais monómeros de estabilizador. O material é para utilização em lentes ópticas de óculos.

O documento WO 2004/007579 revela materiais poliméricos auto-reforçados que se podem preparar a partir de um monómero de acrilato ou metacrilato monofuncional e um monómero reticulante de acrilato ou metacrilato disfuncional em presença de uma microesfera de acrilato ou metacrilato reticulado.

As lentes intra-oculares flexíveis podem dobrar-se e inserir-se por uma pequena incisão. Em geral, um material mais macio pode deformar-se a um maior grau para que possa ser inserido por uma incisão cada vez menor. Os materiais acrílicos ou metacrílicos macios normalmente não têm uma combinação apropriada de propriedades de resistência, flexibilidade e de superfície não aderente para permitir que as LIO se insiram por uma incisão tão pequena como a necessária para as LIO de silicone.

Os dimetacrilatos de polietilenglicol (PEG) são conhecidos por melhorar a resistência ao brilho de formulações acrílicas hidrófobas. Ver, por exemplo, as patentes dos EE.UU. n° 5.693.095; 6.528.602; 6.653.422; e 6.353.069. Tanto a concentração como o peso molecular dos dimetacrilatos de PEG têm um impacto sobre o rendimento do brilho. Geralmente, a utilização de dimetacrilatos de PEG de maior peso molecular (MW 1000) dá copolímeros com rendimento de brilho melhorado a baixas concentrações de PEG (10-15 % em peso), relativamente a dimetacrilatos de PEG de menor peso molecular (MW <1000). No entanto, baixas concentrações de dimetacrilato de PEG são desejáveis para manter um copolímero de elevado índice de refração. A

adição de dimetacrilatos de PEG também tem a tendência a diminuir o módulo e a resistência à tracção do copolímero resultante. Por isso, dimetacrilatos de PEG de maior peso molecular não são geralmente miscíveis com monómeros acrílicos hidrófobos.

### **Resumo da invenção**

Descobriram-se materiais acrílicos dobráveis macios para dispositivos melhorados que são particularmente aptos para utilização como LIO, mas que também são úteis como outros dispositivos oftálmicos ou otorrinolaringológicos como lentes de contacto, queratoprótese, anéis ou enxertos de córnea, tubos transtimpânicos de ventilação e implantes nasais. Estes materiais poliméricos compreendem um etoxilato de alquilo funcionalizado.

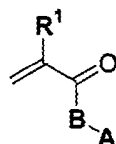
Entre outros factores, a presente invenção baseia-se no achado de que a utilização de monómeros de etoxilato de alquilo em formulações acrílicas para lentes intra-oculares reduz ou elimina a formação de brilho induzida pela temperatura em copolímeros acrílicos hidrófobos. Os monómeros-alvo permitem a síntese da LIO de elevado índice de refacção com baixo conteúdo de água em equilíbrio resistentes ao brilho.

### **Descrição detalhada da invenção**

Excepto que se indique de outra forma, todas as quantidades de componentes apresentam-se com uma base em % (peso/peso) ("% em peso").

Os materiais para dispositivos da presente invenção são copolímeros que compreendem a) um monómero de acrilato ou metacrilato monofuncional [1], b) um reticulador de acrilato ou metacrilato disfuncional [2] e c) um etoxilato de alquilo funcionalizado [3]. Os materiais para dispositivos podem conter mais do que um monómero [1], mais do que um monómero [2] e mais do que um monómero [3].

Excepto que se indique de outra forma, as referências a cada componente pretendem englobar múltiplos monómeros da mesma fórmula e referências a quantidades pretendem referir-se à quantidade total de todos os monómeros de cada fórmula.



[1]

em que

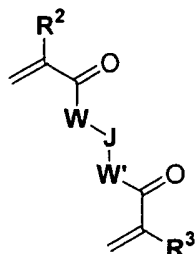
$B = O(CH_2)_n, NH(CH_2)_n$  ou  $NCH_3(CH_2)_n$ ;

$R^1 = H, CH_3, CH_2CH_3$  ou  $CH_2OH$ ;

$n = 0-12$ ;

$A = C_6H_5$  ou  $O(CH_2)_mC_6H_5$ , em que o grupo  $C_6H_5$  está opcionalmente substituído com  $-(CH_2)_nH, -O(CH_2)_nH, -CH(CH_3)_2, -C_6H_5, -OC_6H_5, -CH_2C_6H_5, F, Cl, Br$  ou  $I$ ; e

$m = 0 - 22$ ;



[2]

em que

$R^2, R^3$  independentemente =  $H, CH_3, CH_2CH_3$  ou  $CH_2OH$ ;

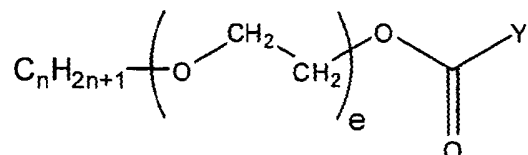
$W, W'$  independentemente =  $O(CH_2)_d, NH(CH_2)_d, NCH_3(CH_2)_d, O(CH_2)_dC_6H_4, O(CH_2CH_2O)_dCH_2, O(CH_2CH_2CH_2O)_dCH_2, O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_dCH_2$ , ou nada;

$J = (\text{CH}_2)_a, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_b, \text{O}$ , ou nada, sempre que, se  $W$  e  $W' =$  nada, então  $J \neq$  nada;

$d = 0-12$ ;

$a = 1-12$ ;

$b = 1-24$ ;

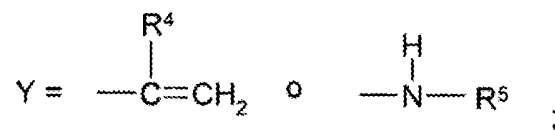


[3]

em que:

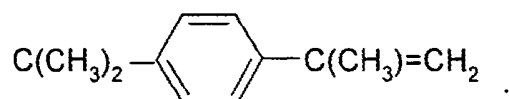
$n = 12, 13$  ou  $14$ ;

$e = 1-100$ ;



$\text{R}^4 = \text{H}, \text{CH}_3, \text{CH}_2\text{CH}_3, \text{CH}_2\text{OH}$ ; e

$\text{R}^5 = \text{CH}_2\text{CH}_2\text{OC}(=\text{O})\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$  ou



Monómeros preferidos de fórmula [1] são aqueles em que:

$B = \text{O}(\text{CH}_2)_n$ ;

$\text{R}^1 = \text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ;

$n = 1-4$ ; u

$A = \text{C}_6\text{H}_5$ .

Monómeros preferidos de fórmula [2] são aqueles em que:

$\text{R}^2, \text{R}^3$  independentemente =  $\text{H}$  ou  $\text{CH}_3$ ;

$W, W'$  independentemente =  $\text{O}(\text{CH}_2)_d, \text{O}(\text{CH}_2)_d\text{C}_6\text{H}_4$  ou nada;

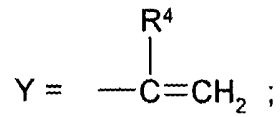
$J = O(CH_2CH_2O)_b$  ou nada, sempre que, se  $W$  e  $W' =$  nada, então  $J \neq$  nada;

$d = 0 - 6$ ; e

$b = 1 - 10$ .

Monómeros preferidos de fórmula [3] são aqueles em que:

$e = 8 - 50$ ;



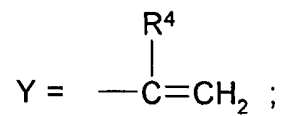
e

$R^4 = H$  ou  $CH_3$ .

Os monómeros mais preferidos de fórmula [3] são aqueles em que

$n = 13$ ;

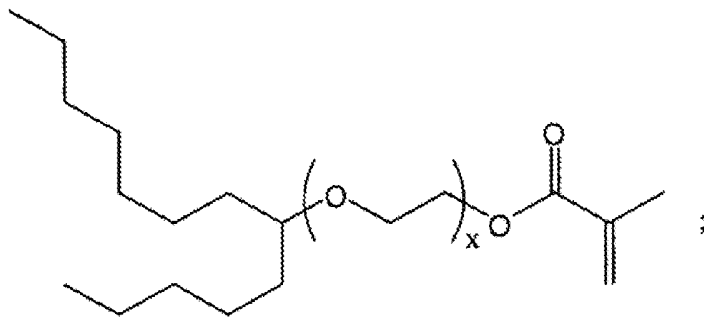
$e = 15 - 40$ ;

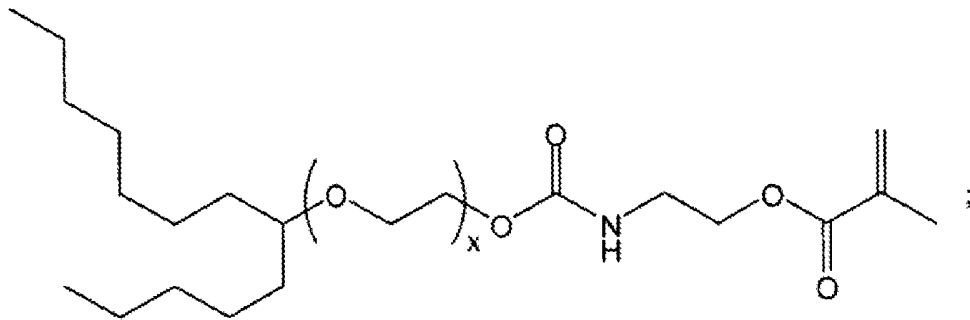
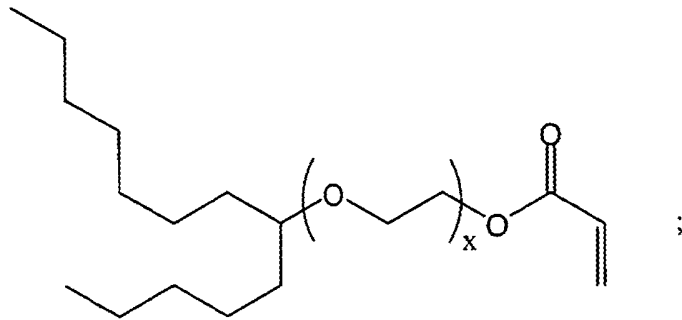


e

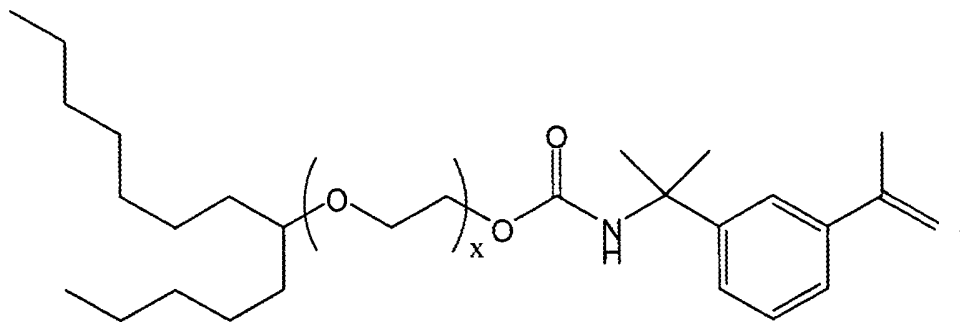
$R^4 = H$  ou  $CH_3$ .

Monómeros representativos de fórmula [3] incluem:





e



Os monómeros de fórmula [1] são conhecidos e podem preparar-se através de métodos conhecidos. Ver, por exemplo, as patentes dos EE.UU. nº 5.331.073 e 5.290.892. Muitos monómeros de fórmula [1] estão comercialmente disponíveis a partir de uma variedade de fontes. Monómeros preferidos de fórmula [1] incluem metacrilato de benzilo; metacrilato de 2-feniletilo; metacrilato de 3-fenilpropilo; metacrilato de 4-fenilbutilo; metacrilato de 5-fenilpentilo; metacrilato de 2-fenoxietilo; metacrilato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo; metacrilato de 2-benziloxietilo;

metacrilato de 2-(2-(benziloxi)etoxi)etilo; e metacrilato de 3-benziloxipropilo; e os seus acrilatos correspondentes. Os monómeros de fórmula [2] são conhecidos e podem preparar-se através de métodos conhecidos, e estão comercialmente disponíveis. Os monómeros preferidos de fórmula [2] incluem dimetacrilato de etilenglicol ("EGDMA"); dimetacrilato de dietilenglicol; dimetacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,6-hexanodiol; dimetacrilato de 1,4-butanodiol; dimetacrilato de 1,4-benzenodimetanol; e os seus acrilatos correspondentes. O mais preferido é diacrilato de 1,4-butanodiol.

Os monómeros de fórmula [3] podem preparar-se através de métodos conhecidos. Por exemplo, esses monómeros podem preparar-se através de reacções de esterificação que envolvem, por exemplo, o álcool de etoxilato de alquilo e ácidos carboxílicos adequados, haletos de acilo ou anidridos de ácido carboxílico. Por exemplo, o etoxilato de alquilo pode aquecer-se com um ácido carboxílico ou éster alquílico de ácido carboxílico em presença de um catalisador para formar o éster desejado, com água ou álcool de baixo ponto de ebulição como subproduto que se pode eliminar para impulsionar a reacção para que seja finalizada. O etoxilato de alquilo também se pode tratar com um haleto de acilo em presença de uma base como trietilamina que serve de receptor de hidrohaleto. O etoxilato de alquilo também se pode tratar com um anidrido de ácido carboxílico em presença de uma base como trietilamina ou piridina que catalisa a reacção e neutraliza o ácido formado.

Os materiais copoliméricos da presente invenção contêm uma quantidade total de monómero [1] de 75 a 97 %, preferentemente de 80 a 95 %, e o mais preferentemente de 80 - 93 %. A concentração de reticulador disfuncional [2]

está presente numa quantidade de 0,5 - 3 %, e preferentemente de 1 - 2 %.

Os materiais da presente invenção têm pelo menos um monómero [3]. A quantidade total do monómero [3] depende das propriedades físicas desejadas para os materiais para dispositivos. Os materiais copoliméricos da presente invenção contêm um total de pelo menos 1 % e podem conter nada menos do que 20 % do monómero [3]. Preferentemente, os materiais copoliméricos para dispositivos conterão de 1 a 15 % do monómero [3]. O mais preferentemente, os materiais para dispositivos conterão de 1 a 10 % do monómero [3].

O material copolimérico para dispositivos da presente invenção contém opcionalmente um ou mais componentes seleccionadas do grupo que consiste num absorvente de UV polimerizável e um corante polimerizável. Preferentemente, o material para dispositivos da presente invenção não contém outras componentes para além dos monómeros de fórmulas [1] e [2], o monómero [3] e os absorventes de UV polimerizáveis e corantes opcionais.

O material para dispositivos da presente invenção contém opcionalmente absorventes de UV reactivos ou corantes reactivos. Conhecem-se muitos absorventes de UV reactivos. Um absorvente de UV reactivo preferido é 2-(2'-hidroxi-3'-metilil-5'-metilfenil)benzotriazol comercialmente disponível como o-Methallyl Tinuvin P ("oMTP") de Polysciences, Inc., Warrington, Pensilvânia. Os absorventes de UV estão normalmente presentes numa quantidade de aproximadamente 0,1 - 5 %. Os compostos absorventes de luz azul reactivos adequados incluem os descritos na patente dos EE.UU. nº 5.470.932. Os absorventes de luz azul estão normalmente presentes numa quantidade de aproximadamente 0,01 - 0,5 %. Se utilizados para fabricar LIO, os materiais para dispositivos da

presente invenção contém preferentemente tanto um absorvente de UV reactivo como um corante reactivo.

O material para dispositivos da presente invenção contém opcionalmente absorventes de UV reactivos ou corantes reactivos. Conhecem-se muitos absorventes de UV reactivos. Um absorvente de UV reactivo preferido é 2-(2'-hidroxi-3'-metilil-5'-metilfenil)benzotriazol disponível comercialmente como o-Methallyl Tinuvin P ("oMTP") de Polysciences, Inc., Warrington, Pensilvânia. Os absorventes de UV estão normalmente presentes numa quantidade de aproximadamente 0,1 - 5 %. Os compostos absorventes de luz azul reactivos adequados incluem os descritos na patente dos EE.UU. nº 5.470.932. Os absorventes de luz azul estão normalmente presentes numa quantidade de aproximadamente 0,01 - 0,5 %. Se utilizados para fabricar LIO, os materiais para dispositivos da presente invenção contém preferentemente tanto um absorvente de UV reactivo como um corante reactivo.

Com a finalidade de constituir o material para dispositivos da presente invenção, as componentes [1], [2] e [3] escolhidas, juntamente com qualquer uma das componentes opcionais, combinam-se e polimerizam-se utilizando um iniciador de radicais para iniciar a polimerização através da acção de tanto calor quanto radiação. O material para dispositivos polimeriza-se preferentemente em moldes de polipropileno desgaseificados sob azoto ou em moldes de vidro.

Iniciadores da polimerização adequados incluem iniciadores térmicos e fotoiniciadores. Iniciadores térmicos preferidos incluem iniciadores de radicais livres de peroxi como (peroxi-2-etil)hexanoato de t-butilo e peroxidicarbonato de di-(terc-butilciclohexilo) (comercialmente disponível como Perkadox<sup>®</sup> 16 de Akzo

Chemicals Inc., Chicago, Illinois). Particularmente nos casos em que os materiais da presente invenção não contenham um cromóforo absorvente de luz azul, os fotoiniciadores preferidos incluem iniciadores de óxido de benzoilfosfina como óxido de 2,4,6-trimetil-benzoildifenilfosfina comercialmente disponível como Lucirin® TPO de BASF Corporation (Charlotte, Carolina do Norte). Os iniciadores estão normalmente presentes numa quantidade igual a aproximadamente 5 % ou menos do peso da formulação total, e mais preferentemente menos de 2 % da formulação total. Como é habitual com o objectivo de calcular as quantidades de componentes, o peso de iniciador não está incluído no cálculo de % em peso da formulação.

A combinação particular das componentes descritas anteriormente e a identidade e a quantidade de qualquer componente adicional são determinados pelas propriedades desejadas do material para dispositivos fabricado. Numa realização preferida, os materiais para dispositivos da presente invenção utilizam-se para fabricar LIO com um diâmetro óptico de 5,5 ou 6 mm que se realizam para serem comprimidas ou esticadas e inseridas por tamanhos de incisão cirúrgica de 2 mm ou menos. Por exemplo, o monómero [3] combina-se pelo menos um monómero de acrilato ou metacrilato monofuncional [1] e um reticulador de acrilato ou metacrilato multifuncional [2] e copolimeriza-se utilizando um iniciador de radicais num molde para lentes adequado.

O material para dispositivos tem preferentemente um índice de refração no estado hidratado de pelo menos aproximadamente 1,50, e mais preferentemente de pelo menos aproximadamente 1,53, como é medido por um refractómetro de Abbe a 589 nm (fonte de luz de Na) e 25°C. A óptica feita de materiais que têm um índice de refração inferior a 1,50

é necessariamente mais grossa que a óptica da mesma potência que se fabrica a partir de materiais que têm um maior índice de refração. Como tal, a óptica de LIO fabricada de materiais com propriedades mecânicas comparáveis um índice de refração inferior a aproximadamente 1,50 requer geralmente incisões relativamente maiores para a implantação de LIO.

As proporções dos monómeros que serão incluídos nos copolímeros da presente invenção deverão escolher-se de forma que o copolímero tenha uma temperatura de transição vítrea ( $T_g$ ) não superior a aproximadamente 37°C, que é a temperatura normal do corpo humano. Os copolímeros que têm temperaturas de transição vítreas superiores a 37°C não são adequados para utilização em LIO dobráveis; essas lentes só poderiam enrolar-se ou dobrar-se a temperaturas superiores a 37°C e não se enrolariam ou dobrariam à temperatura normal do corpo. Prefere-se utilizar copolímeros que têm uma temperatura de transição vítrea algo inferior à temperatura normal do corpo e não superior à temperatura ambiente normal, por exemplo, aproximadamente 20 - 25°C, com a finalidade de que as LIO fabricadas a partir desses copolímeros se possam enrolar ou dobrar convenientemente a temperatura ambiente. A  $T_g$  é medida por calorimetria diferencial de varrimento a 10°C/min, e é determinada no ponto médio da transição da curva de fluxo de calor.

Para LIO e outras aplicações, os materiais da presente invenção devem apresentar suficiente resistência para permitir que os dispositivos fabricados com eles sejam dobrados ou manipulados sem se romper. Por isso, os copolímeros da presente invenção terão um alongamento de pelo menos 80 %, preferentemente de pelo menos 100 %, e o mais preferentemente de entre 110 e 200 %. Esta propriedade indica que as lentes fabricadas a partir desses materiais

geralmente não se fissuram, rompem ou racham quando dobradas. O alongamento de amostras de polímero é determinado em espécimes de ensaio de tensão em forma de haltere com um comprimento total de 20 mm, comprimento na área de prensão de 4,88 mm, largura total de 2,49 mm, 0,833 mm de largura da secção estreita, um raio do filete de 8,83 mm e uma espessura de 0,9 mm. O ensaio é realizado em amostras a condições ambiente utilizando um medidor de materiais Instron (modelo nº 4442 ou equivalente) com uma célula de carga de 50 Newton. A distância de prensão está fixada a 14 mm e a uma velocidade da cabeça de 500 mm/minuto e a amostra estica-se até a falha. O alongamento (esforço) informa-se como uma fracção do deslocamento em falha até a distância de prensão original. Como os materiais que serão testados são elastómeros essencialmente macios, o facto de serem carregados na máquina Instron tende a abaulá-los. Para eliminar o afrouxamento na amostra de material, uma carga suplementar é colocada sobre a amostra. Isto ajuda a reduzir o afrouxamento e a proporcionar uma leitura mais consistente. Após colocada a carga suplementar até o valor pretendido (normalmente 0,03 a 0,05 N), o esforço fixa-se em zero e inicia-se o ensaio. O módulo é calculado como a gradiente instantânea da curva tensão-esforço a 0 % de esforço ("módulo de Young"), a 25 % esforço ("módulo a 25 %") e a 100 % de esforço ("módulo a 100 %").

As LIO fabricadas dos materiais para dispositivos oftálmicos da presente invenção são mais resistentes a brilhos que outros materiais. Os brilhos medem-se segundo o seguinte ensaio. A presença de brilhos é medida colocando uma amostra de lente ou disco num frasco ou câmara de vidro selada e adicionando água desionizada ou uma dissolução salina equilibrada. Então, o frasco ou a câmara de vidro é

colocada num banho de água pré-aquecida 45°C. As amostras serão mantidas no banho durante um mínimo de 16 horas e preferentemente  $24 \pm 2$  horas. Então, o frasco ou a câmara de vidro é arrefecida a temperatura ambiente durante um mínimo de 60 minutos e preferentemente  $90 \pm 30$  minutos. A amostra analisa-se visualmente em diferente iluminação normal à superfície e não normal à superfície para avaliar a claridade. A visualização de brilhos realiza-se a temperatura ambiente com um microscópio óptico utilizando um aumento de 50 a 200x. Julga-se que uma amostra tem muitos brilhos se, a 50 - 200x de aumento, existem aproximadamente de 50 a 100 % de tantos brilhos em comparação com os observados em amostras de controlo baseadas em 65 % em peso de PEA, 30 % em peso de PEMA, 3,2 % em peso de BDDA e 1,8 % em peso de OMTp. De forma semelhante, julga-se que uma amostra tem poucos brilhos se existir aproximadamente 10 % ou mais brilhos relativamente à quantidade observada em amostras de controlo. Julga-se que uma amostra tem muito poucos brilhos se existir aproximadamente 1 % ou mais brilhos relativamente a uma amostra de controlo. Julga-se que uma amostra está livre de brilhos se o número de brilhos detectados no ocular for zero. Julga-se que uma amostra está substancialmente livre de brilhos se, a 50 - 200x de aumento, o número de brilhos detectados no ocular for inferior a aproximadamente  $2/\text{mm}^3$ . Frequentemente é muito difícil detectar brilhos, especialmente em superfícies e bordos em que se formaram mais defeitos e resíduos, pelo qual a amostra é varrida por todo o volume da lente variando os níveis de aumento (50 - 200x), a abertura do diafragma da íris e as condições do campo (utilizando tanto condições de campo brilhante como de campo escuro) numa tentativa por detectar a presença de brilhos.

Os copolímeros da presente invenção têm preferentemente um conteúdo de água em equilíbrio (CAE) de 0,5 a 3 % em peso. O CAE mede-se colocando um bloco rectangular de 0,9 x 10 x 20 mm num frasco de cintilação de 20 ml cheio de água desionizada e posteriormente aquecido num banho de água a 35°C durante um mínimo de 20 horas e preferentemente 48 ± 8 horas. O bloco é secado com material absorvente com papel para lentes e o conteúdo de água em % é calculado do seguinte modo:

$$\text{Conteúdo de água em \%} = \frac{(\text{peso húmido} - \text{peso seco})}{\text{peso húmido}} \times 100$$

As LIO construídas dos materiais para dispositivos da presente invenção podem ser de qualquer desenho que se possa esticar ou comprimir numa pequena secção transversal que se possa ajustar por uma excisão de 2 mm. Por exemplo, as LIO podem ser do que se conhece como um desenho de uma peça ou de múltiplas peças e compreender componentes ópticos e hápticos. A óptica é a porção que serve como lente e a háptica está unida à óptica e são como braços que suportam a óptica no seu sítio adequado no olho. A óptica e a háptica podem ser de material igual ou diferente. Uma lente de múltiplas peças é denominada deste modo porque a óptica e a háptica são fabricadas em separado e então a háptica está unida à óptica. Numa lente de uma peça única, a óptica e a háptica estão formadas por uma peça única de material. Consoante o material, a háptica pode cortar-se, ou tornear-se, a partir do material para produzir a LIO.

Além da LIO, os materiais da presente invenção também são adequados para utilização como outros dispositivos oftálmicos ou otorrinolaringológicos como lentes de contacto, queratoprótese, enxertos ou anéis de córnea, tubos transtimpânicos de ventilação e implantes nasais.

A invenção ilustrar-se-á adicionalmente pelos seguintes exemplos, que pretendem ser ilustrativos, mas não limitantes.

As seguintes abreviaturas utilizam-se em todos os exemplos e têm os seguintes significados.

PEA	acrilato de 2-feniletilo
PEMA	metacrilato de 2-feniletilo
BzA	acrilato de benzilo
BzMA	metacrilato de benzilo
BDDA	diacrilato de 1,4-butanodiol
AIBN	azobisisobutironitrilo
THF	tetraidrofurano
AIBN	azobisisobutironitrilo
OMTP	2-(2H-benzo[d][1,2,3]triazol-2-il)-4-metil-6-(2-metilalil)fenol
TMI	isocianato de 3-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbenzilo
MEHQ	metilhidroquinona ou 4-metoxifenol
Terg15S3-MA	Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-3 e anidrido metacrílico
Terg15S7-MA	Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-7 e anidrido metacrílico
Terg15S30-MA	Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-30 e anidrido metacrílico
Terg15S40-MA	Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-40 e anidrido metacrílico
Terg15S3-TMI	Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-3 e TMI
Terg15S7-TMI	Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-7 e TMI

Terg15S15-TMI Aducto reaccionado do etoxilato de alquilo Tergitol™ 15-S-15 e TMI

### **Exemplo 1**

Terg15S30-MA. Dissolveram-se 50,1 g (34,0 mmol baseados em n° de OH = 38,0 mg de KOH/g) do tensioactivo Tergitol 15-S-30 (Dow/Union Carbide), 15,7 g (102 mmol) de anidrido metacrílico (Aldrich, 94 %) e 20 mg de MEHQ (Sigma-Aldrich) em 120 g de piridina anidra (Burdick & Jackson) num balão redondo de 500 ml fornecido com agitador magnético e entrada de azoto. A mistura de reacção foi aquecida a 50°C durante 20 horas, verteu-se em 3000 ml de éter dietílico e posteriormente arrefeceu-se a -20°C. O solvente decantou-se e o sólido recuperou-se por centrifugação. O sólido dissolveu-se em éter e o produto recuperou-se como se descreve previamente dando 43,8 g (80 %) de um sólido ceroso branco.

### **Exemplo 2**

Terg15S40-MA. Dissolveram-se 105,0 g (54,7 mmol baseado em n° de OH = 29,2 mg de KOH/g) de Tergitol 15-S-40 (Dow/Union Carbide) em 300 ml de piridina anidra. Adicionaram-se 20 mg de MEHQ e 50 mg de dilaurato de dibutilestanho (Aldrich, Milwaukee, WI) seguido de 17,6 g de anidrido metacrílico (Alfa Aesar, 94 %). A mistura de reacção foi aquecida a 60°C durante 15 horas e o sólido foi isolado 3 vezes mediante precipitação em éter dietílico como se descreve no Exemplo 1 dando 90 g (82 %).

### **Exemplo 3**

Materiais para lentes

As componentes de reacção enumerados nos Quadros 1 - 4, excepto AIBN, foram misturados com agitação ou mexendo durante pelo menos 30 minutos a 23°C até dissolução de todas as componentes. O AIBN adicionou-se posteriormente e a mistura de reacção agitou-se durante 5 minutos adicionais

ou mais até o iniciador dissolver. As componentes reactivas informam-se em % em peso.

As componentes reactivas purgaram-se durante aproximadamente 15 minutos utilizando N<sub>2</sub> e colocaram-se dentro de uma câmara selada com luvas purgadas com N<sub>2</sub> a baixa humidade.

As componentes reactivas pulverizaram-se ou pipetaram-se sobre metades de moldes de polipropileno limpas que continham cavidades rectangulares de 1 x 10 x 20 mm e cobriram-se com as metades de molde de polipropileno planas complementares. As metades do molde comprimiram-se utilizando grampos e as misturas foram aquecidas em rampa desde temperatura ambiente até 70°C em 15 minutos, e depois foram curadas a 70°C durante 1 hora e 110°C durante 2 horas utilizando um forno a temperatura constante Yamato DKN400. Esperou-se que os moldes arrefecessem até temperatura ambiente. Retiraram-se as metades superiores do molde e os blocos de polímero rectangular retiraram-se das cavidades com pinças e colocaram-se individualmente em cápsulas de processamento de tecido Histo Plas de 38 x 8 mm (Bio Plas Inc., San Rafael, CA). Os blocos extraíram-se em acetona durante um mínimo de 8 horas e depois secaram-se ao ar a temperatura ambiente durante 20 horas, seguido de alto vácuo (~0,1 mm de Hg (0,01 kPa)) a temperatura ambiente durante 20 horas, e em alto vácuo a 70°C durante 20 horas.

QUADRO 1

Componente	Exemplo					
	% (peso/peso)					
	3A	3B	3C	3D	3E	3F
Exemplo 1	5,0	5,1	5,1	5,0	5,0	6,0
BzA	87,0	82,0	81,2	79,8	90,0	92,0
BzMA	6,0	11,4	12,2	13,6	3,0	0
BDDA	2,0	1,6	1,5	1,6	2,0	2,0

Exemplo						
% (peso/peso)						
Componente	3A	3B	3C	3D	3E	3F
AIBN	0,52	0,50	0,53	0,56	0,50	0,52

## QUADRO 2

Exemplo						
% (peso/peso)						
Componente	3G	3H	3I	3J	3K	3L
Exemplo 1	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0	6,1
PEA	50,0	54,1	58,0	51,3	49,9	48,4
PEMA	43,6	39,5	35,5	42,2	44,0	43,7
BDDA	1,5	1,4	1,6	1,5	1,1	1,8
AIBN	0,50	0,52	0,48	0,50	0,49	0,55

## QUADRO 3

Exemplo						
% (peso/peso)						
Componente	3M	3N	3°	3P	3Q	3R
Exemplo 1	5,0	8,1	5,0	6,1	6,1	5,9
PEA	63,6	61,5	63,9	62,7	63,1	63,2
PEMA	9,0	28,6	14,8	7,4	7,1	11,7
BzMA	20,5	0	14,6	21,9	21,9	17,4
BDDA	1,9	1,8	1,8	2,0	1,8	1,7
AIBN	0,48	0,48	0,56	0,52	0,51	0,57

## QUADRO 4

Exemplo						
% (peso/peso)						
Componente	3S	3T	3U	3V	3W	3X
Exemplo 1	0	5,0	5,0	0	0	6,1
Exemplo 2	6,1	0	0	6,1	6,1	0
PEA	62,9	52,0	0	48,0	33,4	62,9
PEMA	7,3	41,4	13,7	43,9	58,5	7,3
BzA	0	0	79,8	0	0	0
BzMA	21,8	0	0	0	0	21,8

Componente	Exemplo					
	% (peso/peso)					
	3S	3T	3U	3V	3W	3X
BDDA	1,8	1,5	1,5	2,0	2,0	2,0
AIBN	0,49	0,52	0,50	0,53	0,55	0,51

Os extraíveis em % calcularam-se do seguinte modo:

$$\text{Extraíveis em \%} = \frac{(\text{peso não extraído} - \text{peso extraído})}{\text{peso não extraído}} \times 100$$

O conteúdo de água em equilíbrio (CAE) foi medido colocando um bloco em 20 ml de água desionizada num frasco de cintilação e aquecendo-o num banho de água a 35°C durante um mínimo de 20 horas. O bloco secou-se em papel absorvente com papel para lentes e o conteúdo de água em % foi calculado do seguinte modo:

$$\text{Conteúdo de água em \%} = \frac{(\text{peso húmido} - \text{peso seco})}{\text{peso húmido}} \times 100$$

Os valores do índice de refração das amostras hidratadas foram medidos utilizando um refractómetro de Bausch & Lomb (nº de catálogo 33.46.10) a 35°C. O grau de formação de brilhos foi avaliado equilibrando amostras em água a 45°C seguido de arrefecimento a 23°C e posterior exame utilizando um microscópio óptico. As amostras colocaram-se primeiro em frascos de cintilação de 20 ml que continham água desionizada e aqueceram-se a 45°C durante um mínimo de 20 horas. Examinou-se a secção transversal completa (~200 mm<sup>2</sup>) das amostras para a formação de brilhos, aproximadamente 1 a 2 horas após arrefecimento até temperatura ambiente utilizando um microscópio Olympus BX60 fornecido com objectivos de 10X e 20X. As amostras também foram inspeccionadas visualmente para que o embaciamento após o ensaio de ΔT e todas as amostras permanecessem transparentes.

O índice de refração (I.R.), os extraíveis em %, o conteúdo de água em equilíbrio (CAE) e os resultados de brilho se apresentam no quadro 5.

QUADRO 5

Exemplo n°	I.R.	Extraíveis em %	CAE	Concentração relativa de brilhos
3A	1,554	2,2	----	Muito pouca
3B	1,558	2,6	0,8	0
3C	1,556	2,5	0,8	0
3D	1,559	3,1	0,8	0
3E	1,553	2,8	0,5	0
3F	1,553	3,8	1,0	Muito pouca
3G	1,547	1,6	0,6	Muito pouca
3H	1,547	1,7	0,9	0
3I	1,547	1,8	0,6	0
3J	1,547	1,8	0,9	0
3K	1,547	1,9	0,8	0
3L	1,546	1,6	1,0	0
3M	1,547	0,8	0,7	0
3N	1,542	2,3	2,0	0
3O	1,547	1,8	1,0	Muito pouca
3P	1,548	2,5	1,1	Muito pouca
3Q	1,547	2,6	1,1	Muito pouca
3R	1,546	1,8	1,0	Muito pouca
3S	1,545	1,7	1,9	Muito pouca
3T	1,550	1,9	0,6	Muito pouca
3U	1,553	2,2	0,8	0
3V	1,547	1,5	1,9	Muito pouca
3W	1,549	1,4	1,5	Muito pouca
3X	1,550	1,9	1,2	Muito pouca

Os resultados dos Exemplos 3A a 3X demonstram que podem alterar-se as componentes da mistura de reacção e as

suas quantidades. Todos os materiais eram transparentes e mostraram baixo embaciamento.

Os valores de índice de refração (I.R.) dos Exemplos 3A a 3F e 3U que continham BzA foram superiores a 1,55, enquanto os valores de I.R. dos Exemplos 3G a 3X, excluindo 3U, que continham PEA foram ligeiramente inferiores e entre 1,54 e 1,55.

Os conteúdos de água em equilíbrio (CAE) foram geralmente de 1 % ou menos quando adicionado 5 por cento em peso da componente hidrófila funcionalizada. O CAE foi até 2 % no Exemplo 3N que continha 8 por cento em peso da componente hidrófila funcionalizada.

Em todos os exemplos foi possível observar de zero a muito poucos brilhos por bloco inteiro utilizando objectivos de aumento 10X ou 20X (de forma que o aumento global fosse 50 - 200X). A observação de brilhos foi rara e observaram-se principalmente ao longo dos bordos.

Os materiais dos Exemplos 3A a 3X analisaram-se para determinar as suas propriedades de resistência. Os resultados apresentam-se no Quadro 6, de seguida.

QUADRO 6

Exemplo n°	Tensão à rotura (MPa)	Esforço à rotura (%)	Módulo de Young (MPa)	Módulo secante a 25 % (MPa)	Módulo secante a 100 % (MPa)
3A	9,2	163	37,8	6,6	3,6
3B	9,8	211	55,1	8,9	3,5
3C	10,4	216	61,5	9,4	3,6
3D	10,4	151	119	15,2	6,4
3E	9,0	168	27,5	5,3	3,2
3F	8,1	163	17,8	3,8	2,5
3G	7,7	156	59,5	9,9	4,3
3H	7,2	170	34,6	6,3	3,1

Exemplo n°	Tensão à rotura (MPa)	Esforço à rotura (%)	Módulo de Young (MPa)	Módulo secante a 25 % (MPa)	Módulo secante a 100 % (MPa)
3I	6,3	153	24,2	5,0	2,9
3J	6,1	147	27,0	5,3	2,9
3K	7,6	200	53,8	9,1	3,4
3L	9,2	145	48,1	9,2	4,8
3M	7,4	140	27,3	5,5	3,5
3N	4,4	140	7,4	2,4	1,9
3O	8,2	160	20,1	4,5	2,8
3P	6,6	136	24,9	5,3	3,5
3Q	7,3	151	22,3	4,9	3,0
3R	7,1	153	19,6	4,3	2,7
3S	6,7	152	16,2	3,9	2,6
3T	7,1	145	20,0	4,6	3,1
3U	8,7	140	46,5	9,3	4,8
3V	8,3	137	37,2	7,6	4,5
3W	9,5	91	113	24,4	----
3X	6,3	137	19,8	4,5	3,2

#### **Exemplo 4**

Terg15S3-MA. Dissolveram-se 10,0 g (28,3 mmol baseado em n° de OH = 158,6 mg de KOH/g) de Tergitol 15-S-3 (Dow/Union Carbide) em 100 ml de piridina anidra. Adicionaram-se 20 mg de MEHQ e 50 µl de dilaurato de dibutilestanho 0,3 M (Aldrich, Milwaukee, WI) em tolueno seguido de 8,7 g (56,4 mmol) de anidrido metacrílico (Alfa Aesar, 94 %). A mistura de reacção foi aquecida a 50°C durante 20 horas e o líquido resultante dissolveu-se em 500 ml de cloreto de metileno e lavou-se com HCl 0,2 N (3 x 500 ml), NaHCO<sub>3</sub> 0,2 M (3 x 500 ml), salmoura e água. A fase orgânica secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o produto foi isolado

como um líquido ligeiramente amarelo (8 g, rendimento de 67 %).

#### **Exemplo 5**

Terg15S7-MA. Dissolveram-se 10,0 g (18,55 mmol baseado em n° de OH = 104,1 mg de KOH/g) de Tergitol 15-S-3 (Dow/Union Carbide) em 100 ml de piridina anidra. Adicionaram-se 20 mg de MEHQ e 50 µl de dilaurato de dibutilestanho 0,3 M (Aldrich, Milwaukee, WI) em tolueno seguido de 7,2 g (47 mmol) de anidrido metacrílico (Alfa Aesar, 94 %). A mistura de reacção foi aquecida a 50°C durante 20 horas e o líquido resultante dissolveu-se em 500 ml de cloreto de metileno e lavou-se com HCl 0,2 N (3 x 500 ml), NaHCO<sub>3</sub> 0,2 M (3 x 500 ml), salmoura e água. A fase orgânica secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o produto foi isolado como um líquido ligeiramente amarelo (5 g, rendimento de 44 %).

#### **Exemplo 6**

Terg15S3-TMI. Dissolveram-se 4,97 g (14,0 mmol baseado em n° de OH = 158,6 mg de KOH/g) de Tergitol 15-S-3 (Dow/Union Carbide) em 30 ml de clorofórmio. Adicionaram-se 20 mg de MEHQ e 20 mg de dilaurato de dibutilestanho (Aldrich, Milwaukee, WI) seguido de 2,96 g (14,7 mmol) de isocianato de 3-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbenzilo (Aldrich). A mistura de reacção foi aquecida a 60°C durante 16 horas e o líquido resultante dissolveu-se em 300 ml de cloreto de metileno e lavou-se com HCl 0,2 N (3 x 500 ml), NaHCO<sub>3</sub> 0,2 M (3 x 300 ml), salmoura e água. A fase orgânica secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e o solvente foi eliminado mediante evaporação rotatória dando um líquido ligeiramente amarelo (5 g, 64 %). Dados em 13117-27

#### **Exemplo 7**

Terg15S7-TMI. Dissolveram-se 4,97 g (9,22 mmol baseado em n° de OH = 104,1 mg de KOH/g) de Tergitol 15-S-7

(Dow/Union Carbide) em 30 ml de clorofórmio. Adicionaram-se 20 mg de MEHQ e 20 mg de dilaurato de dibutilestanho (Aldrich, Milwaukee, WI) seguido de 2,06 g (10,2 mmol) de isocianato de 3-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbenzilo (Aldrich). A mistura de reacção aqueceu-se a 60°C durante 16 horas e o líquido resultante dissolveu-se em 300 ml de cloreto de metileno e lavou-se com HCl 0,2 N (3 x 500 ml), NaHCO<sub>3</sub> 0,2 M (3 x 300 ml), salmoura e água. A fase orgânica secou-se com Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> anidro e solvente foi eliminado mediante evaporação rotatória dando um líquido ligeiramente amarelo (3,5 g, 51 %). Dados em 13117-28

#### **Exemplo 8**

Terg15S15-TMI. Dissolveram-se 5,0 g (5,7 mmol baseado em n° de OH = 64,4 mg de KOH/g) de Tergitol 15-S-15 (Dow/Union Carbide) em THF (100 ml). Adicionaram-se 20 mg de MEHQ e 20 mg de dilaurato de dibutilestanho (Aldrich, Milwaukee, WI) seguido de 1,13 g (5,61 mmol) de isocianato de 3-isopropenil-alfa,alfa-dimetilbenzilo (Aldrich). A mistura de reacção aqueceu-se a 60°C durante 16 horas e o solvente foi eliminado mediante evaporação rotatória dando um líquido ligeiramente amarelo. Dados em 13117-29

#### **Exemplo 9**

Materiais para lentes utilizando etoxilatos de alquilo de baixo peso molecular

Os componentes de reacção enumeradas no Quadro 7 misturaram-se e curaram-se como se descreve previamente. Utilizaram-se maiores concentrações de etoxilato de alquilo relativamente aos Quadros 1 a 4 devido ao peso molecular relativamente menor e a menores conteúdos de PEG de etoxilatos de alquilo nos Exemplos 4 a 8. Isto permite a incorporação de maiores quantidades dos etoxilatos de alquilo funcionalizados, enquanto ainda se mantêm os

conteúdos de água em equilíbrio de aproximadamente 1,5 % ou menos como é apresentado no Quadro 8.

Os resultados dos Exemplos 9C a 9G que contêm entre 3 e 12 % em peso de Terg15S15-TMI, como é apresentado no Quadro 7, demonstram que diminuir o conteúdo de etoxilato de alquilo abaixo de aproximadamente 8 % em peso produz o aparecimento de brilhos e embaciamento perceptível. Os resultados dos Exemplos 9A apresentam que uma incorporação relativamente alta de aproximadamente 15 % em peso de Terg15S3-TMI, o etoxilato de alquilo de menor peso molecular, produz amostras transparentes, mas não é eliminada a formação de brilhos.

QUADRO 7

Componente	Exemplo						
	(% peso/peso)						
	9A	9B	9C	9D	9E	9F	9G
Exemplo 6	14,7	0	0	0	0	0	0
Exemplo 7	0	13,2	0	0	0	0	0
Exemplo 8	0	0	11,8	9,9	7,8	5,7	3,2
PEA	55,3	56,3	57,1	58,5	59,9	61,3	63,0
PEMA	25,5	26,0	26,4	27,0	27,7	28,3	29,1
BDDA	3,0	3,0	3,1	2,9	3,0	3,0	3,1
OMTP	1,5	1,6	1,6	1,6	1,7	1,7	1,7
AIBN	0,43	0,47	0,44	0,45	0,47	0,48	0,51

QUADRO 8

Exemplo n°	I.R.	Extraíveis en %	CAE	Aspecto da amostra após o ensaio de brilhos	Concentração de brilhos relativa
9A	1,542	2,7	0,5	transparente	muita
9B	1,543	2,8	0,7	transparente	pouca
9C	1,546	6,1	0,9	transparente	0

Exemplo n°	I.R.	Extraíveis en %	CAE	Aspecto da amostra após o ensaio de brilhos	Concentração de brilhos relativa
9D	1,545	5,4	0,8	transparente	0
9E	1,550	4,0	0,6	ligeiramente embaciada	----
9F	1,549	4,1	0,6	ligeiramente embaciada	muita
9G	1,551	2,5	0,9	ligeiramente embaciada	muita

A presente invenção descreveu-se mediante referência a determinadas formas de realizações preferidas; no entanto, deve entender-se que se pode realizar noutras formas ou variações específicas da mesma sem se afastar das suas características especiais ou essenciais. Por isso, considera-se que as realizações descritas anteriormente são ilustrativas em todos os aspectos e não são restritivas, estando o âmbito da invenção indicado pelas reivindicações anexas em lugar de pela anterior descrição.

**DOCUMENTOS REFERIDOS NA DESCRIÇÃO**

Esta lista de documentos referidos pelo autor do presente pedido de patente foi elaborada apenas para informação do leitor. Não é parte integrante do documento de patente europeia. Não obstante o cuidado na sua elaboração, o IEP não assume qualquer responsabilidade por eventuais erros ou omissões.

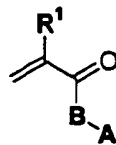
**Documentos de patente referidos na descrição**

- **US 5290892 A [0004] [0024]**
- **US 5331073 A [0005] [0024]**
- **US 5693095 A [0006] [0014]**
- **WO 2006138213 A [0008]**
- **WO 2006138188 A [0009]**
- **WO 2006019404 A [0010]**
- **US 20040131849 A [00011]**
- **WO 2004007579 A [0012]**
- **US 6528602 A [0014]**
- **US 6653422 A [0014]**
- **US 6353069 A [0014]**
- **US 5470932 A [0030] [0031]**

**REIVINDICAÇÕES**

1. Um material polimérico para dispositivos oftálmicos ou otorrinolaringológicos que compreende

a) 75 a 97 % (peso/peso) de um monômero de acrilato ou metacrilato monofuncional de fórmula [1]:



[1]

em que

B = O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>, NH(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub> ou NCH<sub>3</sub>(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>;

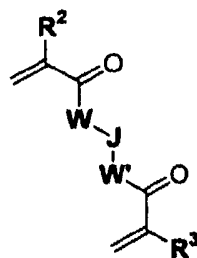
R<sup>1</sup> = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>OH;

n = 0-12;

A = C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> ou O(CH<sub>2</sub>)<sub>m</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, em que o grupo C<sub>6</sub>H<sub>5</sub> está opcionalmente substituído com -(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H, -O(CH<sub>2</sub>)<sub>n</sub>H, -CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, F, Cl, Br ou I; e

m = 0-22;

b) 0,5 a 3 % (peso/peso) de um monômero de reticulação de acrilato ou metacrilato disfuncional de fórmula [2]:



[2]

em que

R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> independentemente = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub> ou CH<sub>2</sub>OH;

W, W' independentemente =  $O(CH_2)_d$ ,  $NH(CH_2)_d$ ,  $NCH_3(CH_2)_d$ ,  
 $O(CH_2)_dC_6H_4$ ,  $O(CH_2CH_2O)_dCH_2$ ,  $O(CH_2CH_2CH_2O)_dCH_2$ ,  
 $O(CH_2CH_2CH_2CH_2O)_dCH_2$ , ou nada;

J =  $(CH_2)_a$ ,  $O(CH_2CH_2O)_b$ , O, ou nada, na condição de que  
 se W e W' = nada, então  $J \neq$  nada;

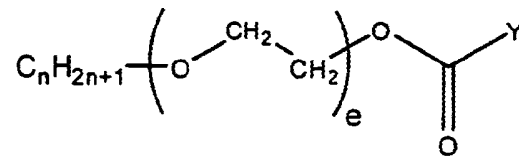
d = 0 - 12;

a = 1 - 12; e

b = 1 - 24;

e

c) 1 a 20 % (peso/peso) de um monômero de etoxilato de  
 alquilo de fórmula [3]:

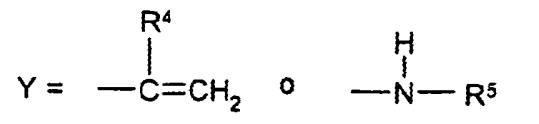


[3]

em que:

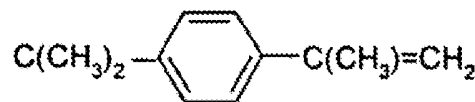
n = 12, 13 ou 14;

e = 1 - 100;



$R^4$  = H,  $CH_3$ ,  $CH_2CH_3$ ,  $CH_2OH$ ; e

$R^5$  =  $CH_2CH_2OC(=O)C(CH_3)=CH_2$  ou



2. O material polimérico para dispositivos da  
 reivindicação 1, em que

B =  $O(CH_2)_n$ ;

$R^1$  = H ou  $CH_3$ ;

$$n = 1 - 4; e$$

$$A = C_6H_5.$$

3. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que

$$R^2, R^3 \text{ são independentemente } = H \text{ ou } CH_3;$$

$$W, W' \text{ são independentemente } = O(CH_2)_d, O(CH_2)_dC_6H_4, \text{ ou nada};$$

$$J = O(CH_2CH_2O)_b \text{ ou nada, na condição de que se } W \text{ e } W' = \text{nada, então } J \neq \text{nada};$$

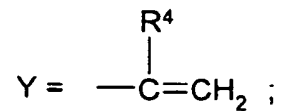
$$d = 0 - 6; e$$

$$b = 1 - 10.$$

4. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que:

$$n = 12, 13 \text{ ou } 14;$$

$$e = 8 - 50;$$



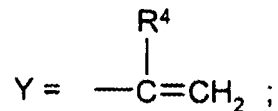
e

$$R^4 = H \text{ ou } CH_3.$$

5. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 4, em que:

$$n = 13;$$

$$e = 15 - 40;$$



e

$$R^4 = H \text{ ou } CH_3.$$

6. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que o monómero de fórmula [1] é seleccionado do grupo que consiste em metacrilato de benzilo; metacrilato de 2-feniletilo; metacrilato de 3-fenilpropilo; metacrilato de 4-fenilbutilo; metacrilato de 5-fenilpentilo; metacrilato de 2-fenoxietilo; metacrilato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo; metacrilato de 2-benziloxietilo; metacrilato de 2-(2-(benziloxi)etoxi)etilo; metacrilato de 3-benziloxipropilo; acrilato de benzilo; acrilato de 2-feniletilo; acrilato de 3-fenilpropilo; acrilato de 4-fenilbutilo; acrilato de 5-fenilpentilo; acrilato de 2-fenoxietilo; acrilato de 2-(2-fenoxietoxi)etilo; acrilato de 2-benziloxietilo; acrilato de 2-(2-(benziloxi)etoxi)etilo; e acrilato de 3-benziloxipropilo.

7. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que o monómero de fórmula [2] é seleccionado do grupo que consiste em dimetacrilato de etilenglicol; dimetacrilato de dietilenglicol; dimetacrilato de trietilenglicol; dimetacrilato de 1,6-hexanodiol; dimetacrilato de 1,4-butanodiol; dimetacrilato de 1,4-benzenodimetanol; diacrilato de etilenglicol; diacrilato de dietilenglicol; diacrilato de trietilenglicol; diacrilato de 1,6-hexanodiol; diacrilato de 1,4-butanodiol; e diacrilato de 1,4-benzenodimetanol.

8. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que a quantidade de monómero [1] é 80 a 95 % (peso/peso).

9. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que a quantidade de monómero [2] é 0,5 a 3 % (peso/peso).

10. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1, em que a quantidade de monómero [3] é 1 a 15 % (peso/peso).

11. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 10, em que a quantidade de monómero [3] é 1 a 10 % (peso/peso).

12. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 1 que compreende ainda um componente seleccionado do grupo que consiste em absorventes de UV polimerizáveis e corantes polimerizáveis.

13. O material polimérico para dispositivos da reivindicação 12 que compreende 0,1 - 5 % (peso/peso) de um absorvente de UV polimerizável e 0,01 - 0,5 % (peso/peso) de um corante polimerizável.

14. Procedimento para preparar um material polimérico para dispositivos oftálmicos ou otorrinolaringológicos de acordo com a reivindicação 1, em que os componentes [1], [2] e [3] se combinam juntamente com qualquer componente adicional opcional e se polimerizam utilizando um iniciador de radicais para iniciar a polimerização mediante a acção de calor ou de radiação.

15. Um dispositivo oftálmico ou otorrinolaringológico que compreende o material para dispositivos da reivindicação 1, em que o dispositivo oftálmico ou otorrinolaringológico se

selecciona do grupo que consiste em lentes intra-oculares; lentes de contacto; queratoprótese; implantes ou anéis de córnea; tubos transtimpânicos de ventilação; e implantes nasais.

16. O dispositivo oftálmico ou otorrinolaringológico da reivindicação 15, em que o dispositivo oftálmico ou otorrinolaringológico é uma lente intra-ocular.