



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 343 358**

51 Int. Cl.:  
**G02B 1/04** (2006.01)  
**C08F 290/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05713104 .7**  
96 Fecha de presentación : **07.02.2005**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1769271**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.04.2007**

54 Título: **Materiales para dispositivos oftálmicos y otorrinolaringológicos.**

30 Prioridad: **16.07.2004 US 892689**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.07.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.07.2010**

73 Titular/es: **Alcon, Inc.**  
**Bösch 69**  
**6331 Hünenberg, CH**

72 Inventor/es: **Schlueter, Douglas, C.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 343 358 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Materiales para dispositivos oftálmicos y otorrinolaringológicos.

5 **Campo de la invención**

Esta invención está dirigida a materiales mejorados para dispositivos oftálmicos y otorrinolaringológicos. En particular, esta invención se refiere a materiales acrílicos blandos, de alto índice de refracción, para dispositivos que tienen una resistencia mecánica mejorada.

10 **Antecedentes de la invención**

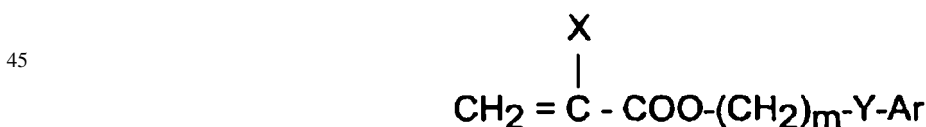
Con los recientes avances en la cirugía de cataratas con incisión pequeña, se ha puesto un énfasis creciente en el desarrollo de materiales blandos, plegables, adecuados para uso en lentes artificiales. En general, estos materiales caen en una de las tres categorías siguientes: hidrogeles, siliconas y acrílicos.

En general, los materiales hidrogeles tienen un índice de refracción relativamente bajo, lo que hace que sean menos deseables que otros materiales a causa de la necesidad de lentes ópticas más gruesas para alcanzar una capacidad de refracción dada. Generalmente, los materiales de silicona tienen un índice de refracción más alto que los hidrogeles, pero tienden a desplegarse explosivamente después de ponerlos en el ojo en una posición plegada. El despliegue explosivo potencialmente puede dañar el endotelio de la córnea y/o romper la cápsula natural de la lente. Los materiales acrílicos son deseables porque típicamente tienen un índice de refracción alto y se despliegan más lentamente o de forma más controlable que los materiales de silicona.

La patente U.S. n.º. 5.290.892 describe materiales acrílicos de un alto índice de refracción adecuados para uso en un material de lente intraocular ("LIO"). Estos materiales acrílicos contienen, como componentes principales, dos monómeros acrílicos. Las LIO hechas con estos materiales acrílicos se pueden enrollar o plegar para su inserción a través de incisiones pequeñas.

La patente U.S. n.º. 5.331.073 describe también materiales acrílicos blandos para LIO. Estos materiales contienen como componentes principales dos monómeros acrílicos definidos por las propiedades de sus respectivos homopolímeros. El primer monómero se define como uno cuyo homopolímero tiene un índice de refracción de aproximadamente 1,50 como mínimo. El segundo monómero se define como uno cuyo homopolímero tiene una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 22°C. Estos materiales para LIO también contienen un componente reticulador. Además, estos materiales pueden contener opcionalmente un cuarto constituyente, diferente de los tres primeros constituyentes, que deriva de un monómero hidrófilo. Preferiblemente, estos materiales tienen un total de menos de aproximadamente 15% en peso de un componente hidrófilo.

La patente U.S. n.º. 5.693.095 describe materiales plegables, de alto índice de refracción, para lentes oftálmicas, que contienen como mínimo aproximadamente 90% en peso de sólo dos componentes principales: un monómero arilacrílico hidrófobo y un monómero hidrófilo. El monómero arilacrílico hidrófobo tiene la fórmula



50 en la que:

X es H o CH<sub>3</sub>,

m es 0-6,

55 Y es nada, O, S o NR, siendo R 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>, y

Ar es cualquier anillo aromático que puede estar no sustituido o sustituido con CH<sub>3</sub>, C<sub>6</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> o CH<sub>2</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>.

Los materiales para lentes descritos en la patente U.S. n.º. 5.693.095 preferiblemente tienen una temperatura de transición vítrea ("T<sub>v</sub>") entre aproximadamente -20°C y +25°C.

65 Las lentes intraoculares plegables se pueden plegar e insertar a través de una incisión pequeña. En general, un material más blando se puede deformar en una cuantía mayor, de manera que se puede insertar a través de una incisión crecientemente menor. Típicamente, los materiales acrílicos o metacrílicos blandos no tienen una apropiada

combinación de resistencia y flexibilidad para permitir que se puedan insertar las LIO a través de una incisión tan pequeña como la requerida para las lentes de silicona. Las propiedades mecánicas de los elastómeros de silicona se han mejorado por adición de una carga inorgánica, típicamente sílice tratada en la superficie. La sílice tratada en la superficie también mejora las propiedades mecánicas de cauchos acrílicos blandos, pero reduce la claridad óptica del producto acabado. Se necesitan materiales con una carga alternativa que tengan un índice de refracción más próximo al del caucho acrílico blando.

Es conocido que la adición de cargas reforzadoras a polímeros blandos mejora la resistencia a tracción y la resistencia al desgarre. El refuerzo rigidiza el polímero y mejora su tenacidad por restringir la libertad local de movimiento de las cadenas de polímero y refuerza la estructura por introducir una red de puntos de fijación débiles. La capacidad reforzadora de una carga particular depende de sus características (por ejemplo, tamaño y química de la superficie), el tipo de elastómero que se usa y la cantidad de carga presente. Entre las cargas reforzadoras convencionales figuran cargas de negro de carbón y de silicato, en las que el tamaño de partícula (para una superficie específica máxima) y la mojabilidad (para la fuerza de cohesión) son de una importancia prioritaria. Generalmente no se requiere un enlace químico covalente entre la matriz y la carga para tener un refuerzo eficaz. Para una aplicación y revisión recientes, véase Boonstra, *Role of particulate fillers in elastomer reinforcement: a review*, Eur. Polymer, 1979, 20, 691; y Gu y otros, *Preparation of high strength and optically transparent silicone rubbers*, Eur. Polym. J. 1998, 34, 1727.

La patente U.S. n.º. 5.708.094 describe composiciones basadas en polibutadieno para lentes de contacto. Las composiciones se hacen de un producto de la polimerización de una mezcla de monómeros que comprende compuestos de polibutadieno rematados terminalmente con un grupo etilénicamente insaturado polimerizable. Estos compuestos de polibutadieno terminalmente rematados se combinan con monómeros convencionales de lentes de contacto.

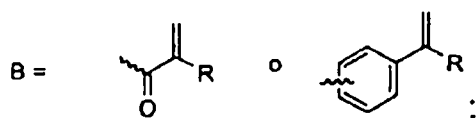
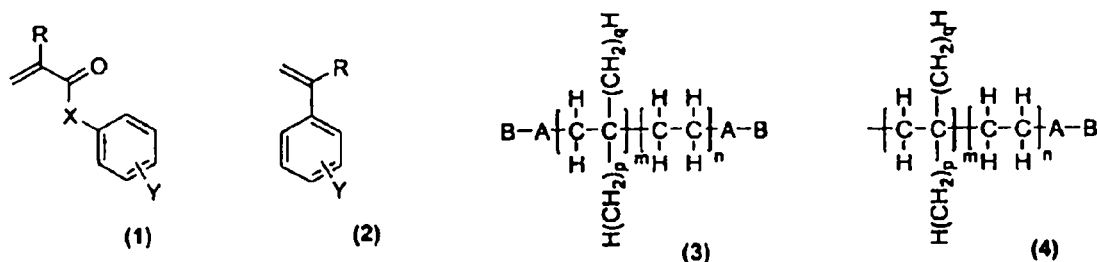
### Sumario de la invención

Se han descubierto materiales acrílicos blandos, plegables, mejorados para dispositivos acrílicos, que son particularmente adecuados para uso en lentes LIO, pero que también son útiles para otros dispositivos oftálmicos y otorrinolaringológicos tales como lentes de contacto, queratoprótesis, anillos o implantes corneales, tubos de ventilación otológica e implantes nasales. Estos materiales polímeros contienen dominios alifáticos y aromáticos separados por microfases. La presencia de dominios separados por microfases mejora la resistencia e influye sobre las propiedades de superficie de los materiales polímeros.

### Descripción detallada de la invención

A no ser que se indique lo contrario, todas las cantidades de componentes se presentan en porcentajes ponderales, % en peso (p/p).

Los materiales para los dispositivos de la presente invención son materiales polímeros autorreforzados. Los materiales se pueden producir por polimerización de (a) un monómero acrilato o metacrilato aromático (1) o monómero estirénico (2) con (b) un macromonomero difuncional (3) que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de como mínimo 3000 y una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) inferior a 0°C. Opcionalmente, los materiales contienen un macromonomero monofuncional (4) que tiene un  $M_n$  de como mínimo 1000.



R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

X = O(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>,

## ES 2 343 358 T3

w = 0-6,

Y = (CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>H, H, Br, Cl o F,

5 b = 0-12,

p = 0-22,

10 q = 0-22,

A = O, NH, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O y

m, n = fracción molar de comonomero siendo m < 1 y n = 1-m.

15 Los monómeros de fórmula (1) preferidos son aquellos en los que R = CH<sub>3</sub>, w = 1-5 e Y = H. Los monómeros de fórmula (2) preferidos son aquellos en los que R = H e Y = H.

20 Los monómeros de las fórmulas (3) y (4) preferidos son aquellos en los que A = O o OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O; B = C(O)C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>, p = 2 y q = 0, o p = q = 1 y m = 0,33-0,50.

25 Los monómeros de las fórmulas (1) y (2) son conocidos y se pueden obtener por procedimientos conocidos, Véase, por ejemplo, Patentes U.S. n.º. 5.331.073 y n.º. 5.290.892. Hay disponibles comercialmente muchos monómeros de fórmulas (1) y (2) de varias fuentes.

30 Los macromonómeros de las fórmulas (3) y (4) se pueden obtener enlazando por covalencia un grupo polimerizable a un grupo funcional terminal de una poliolefina lineal saturada. Por ejemplo, poliisobutileno, copolímeros de etileno-butileno o polibutadieno hidrogenado que contienen grupos hidroxilo terminales que están terminalmente rematados en uno o ambos extremos terminales de la cadena con un grupo acrilato, metacrilato o estirénico. Los remates terminales se unen covalentemente por procedimientos conocidos, por ejemplo, esterificación con cloruro de metacrilato o reacción con un isocianato para formar un enlace carbamato.

35 El material copolímero para dispositivos de la presente invención contiene 20-70% del(los) monómero(s) de fórmula (1) o (2) y 80-30% del monómero de fórmula (3). El material para dispositivos opcionalmente contiene uno o varios ingredientes adicionales seleccionados entre el grupo constituido por un macromonómero monofuncional de fórmula (4), un absorbente de UV polimerizable y un colorante polimerizable. Si está presente, el macromonómero monofuncional de fórmula (4) preferiblemente está presente en una cantidad de hasta 80% y, muy preferiblemente, de 0,1-40%. Preferiblemente, el material para dispositivos de la presente invención no contiene otros ingredientes aparte de los monómeros de fórmulas (1) y (2), los macromonómeros de fórmulas (3) y (4) y absorbentes de UV y colorantes polimerizables. Por ejemplo, el material para dispositivos de la presente invención no contiene un agente de reticulación convencional distinto, tal como dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, metacrilato de alilo, dimetacrilato de 1,3-propanodiol, dimetacrilato de 2,3-propanodiol, dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol y los correspondientes acrilatos.

45 Con el fin de formar el material para dispositivos de la presente invención, los ingredientes seleccionados se combinan y polimerizan usando un iniciador de radicales para iniciar la polimerización por la acción de calor o irradiación.

50 Entre los iniciadores de polimerización adecuados figuran iniciadores térmicos y fotoiniciadores. Entre los iniciadores térmicos preferidos figuran iniciadores peroxídicos de radicales libres, tales como (peroxi-2-etil)hexanoato de t-butilo y peroxidicarbonato de di-(t-butilciclohexilo) (adquirible comercialmente como Perkadox<sup>®</sup> 16, de Akzo Chemicals Inc., Chicago, Illinois). En particular en casos en los que los materiales de la presente invención no contienen un cromóforo absorbente de luz azul, entre los fotoiniciadores preferidos figuran iniciadores óxido de benzoilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetil-benzoildifenil-fosfina, adquirible comercialmente como Lucirin<sup>®</sup> TPO, de BASF Corporation (Charlotte, North Carolina). Típicamente, los iniciadores están presentes en una cantidad de aproximadamente 5% (en peso) o menos.

60 El material para dispositivos de la presente invención opcionalmente contiene absorbentes de UV reactivos o colorantes reactivos. Un absorbente de UV reactivo preferido es 2-(2'-hidroxi-3'-metil-5'-metilfenil)benzotriazol, adquirible comercialmente como o-Methallyl Tinuvin P ("oMTP"), de Polysciences, Inc., Warrington, Pensilvania,. Los absorbentes de UV típicamente están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,1-5% en peso. Entre los compuestos absorbentes de luz azul reactivos adecuados figuran los descritos en la patente U.S. n.º. 5.470.932. Los absorbentes de luz azul típicamente están presentes en una cantidad de aproximadamente 0,01-0,5% (en peso). Cuando se usan para hacer lentes LIO, los materiales para dispositivos de la presente invención preferiblemente contienen un absorbente de UV reactivo y un colorante reactivo.

65 La combinación particular de los ingredientes descritos antes y la identidad y cantidad de cualesquier componentes adicionales están determinadas por las propiedades que se deseen del material para dispositivos acabado. En una

## ES 2 343 358 T3

realización preferente, los materiales para dispositivos de la presente invención se usan para hacer lentes LIO que tienen un diámetro óptico de 5,5 o 6 mm que se han diseñado para ser comprimidos o estirados e insertados a través de incisiones quirúrgicas de un tamaño de 2 mm o menos.

- 5 Preferiblemente, el material para dispositivos tiene un índice de refracción en estado seco de como mínimo aproximadamente 1,47, medido con un refractómetro de Abbe a 589 nm (fuente de luz de Na) y a 25°C. Los dispositivos ópticos hechos con materiales que tienen un índice de refracción menor que 1,47 necesariamente son más gruesos que los dispositivos ópticos de la misma fuerza que se hacen con materiales que tienen un índice de refracción más alto. Como tales, las lentes LIO hechas con materiales de propiedades mecánicas comparables y un índice de refracción inferior a aproximadamente 1,47 requieren para ser implantadas unas incisiones mayores.

- 15 Los materiales separados por microfases presentarán dos temperaturas de transición vítrea (“ $T_v$ ”). Cada una de las fases continua y no continua presentará una  $T_v$ . La  $T_v$  de la fase continua determinará las propiedades de flexibilidad del material y las características de plegado y despliegue, y preferiblemente es inferior a aproximadamente +25°C y, más preferiblemente, inferior a aproximadamente -20°C. La  $T_v$  de la fase no continua tiene un impacto menor sobre la flexibilidad de los materiales que la de la fase continua. La  $T_v$  se mide por calorimetría diferencial de barrido a 10°C/min y generalmente se determina en el punto medio de la transición de la curva de flujo de calor.

- 20 Preferiblemente, el material para dispositivos de la presente invención tiene un alargamiento de como mínimo 200%, más preferiblemente entre 300 y 800%, y un módulo de Young de menos de 6,0 MPa, más preferiblemente de menos de 5,0 MPa. Estas propiedades indican que una lente hecha de tal material generalmente se plegará fácilmente y no se agrietará, desgarrará o se escindirá cuando se pliegue. Las propiedades a tracción se determinan en probetas de ensayo a tracción de forma de pesa con una longitud total de 20 mm, la longitud en la zona de mordazas de 4,88 mm, anchura global de 2,49 mm, anchura de 0,803 mm en la sección estrecha, un radio de curvatura de 8,83 mm y un espesor de 0,9 mm. El ensayo se realiza con muestras en condiciones de laboratorio normales de 23+2°C y 50+5% de humedad relativa usando una máquina de ensayo Instron modelo 4400 con celda de carga de 50 N. La distancia entre mordazas es de 14 mm y la velocidad de la cruceta es de 500 mm/min, tensándose la probeta hasta rotura. El alargamiento (deformación) se da como fracción del desplazamiento a la rotura de la distancia entre mordazas original (“alargamiento”). El módulo se calcula como la pendiente instantánea de la curva tensión-deformación al 0% de deformación (“módulo de Young”) y 100% de deformación (“módulo al 100%”). La tensión (“tensión”) se calcula como la carga máxima de la muestra, típicamente la carga a la que rompe la muestra, suponiendo que la superficie inicial permanece constante. La resistencia al desgarre se midió en probetas con ángulo de 90° no entalladas (Molde C) según ASTM D264-91, *Procedimiento estándar para la resistencia al desgarre de caucho vulcanizado convencional y elastómeros termoplásticos*. Las probetas tenían una longitud total de 20 mm, una distancia entre puntos de 9,0 mm y un espesor de 0,9 mm. El ensayo se realizó con muestras en condiciones estándar de laboratorio de 23+2°C usando una máquina de ensayo Instron modelo 4400 con celda de carga de 50 N. La distancia entre mordazas era de 9,0 mm y la velocidad de la cruceta era de 500 mm/min, tensándose la probeta hasta rotura. La resistencia al desgarre (“resistencia al desgarre”) se calculó a partir de la fuerza máxima obtenida durante el ensayo dividida por el espesor de la muestra.

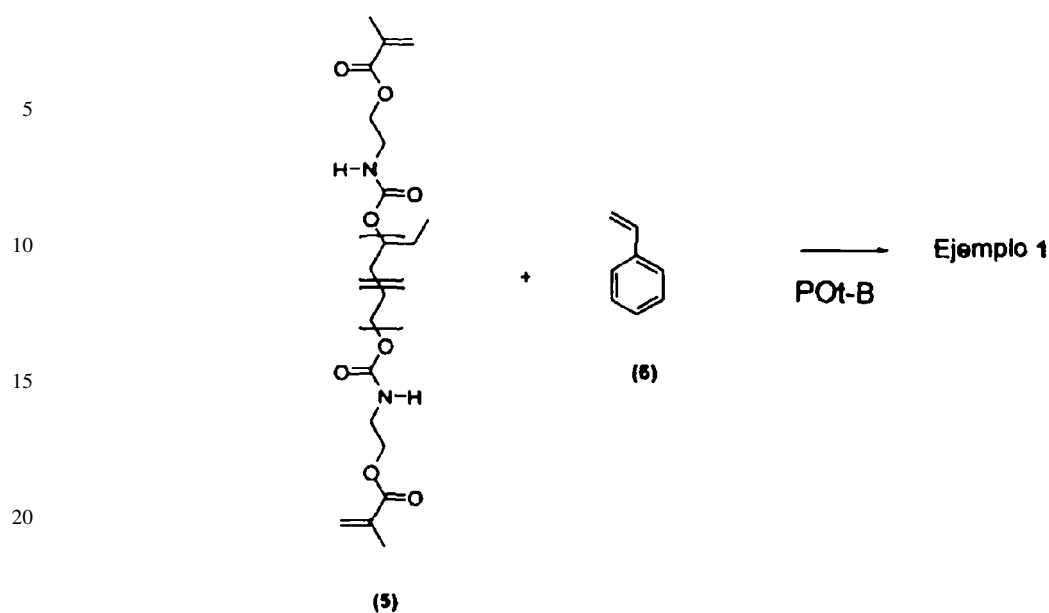
- 40 Las LIO construidas con los materiales de la presente invención pueden ser de un diseño cualquiera, capaces de ser estiradas o comprimidas a una sección transversal pequeña que puede pasar a través de una incisión de 2 mm. Por ejemplo, las LIO pueden tener un diseño denominado de una pieza o de un diseño multipieza, y comprender componentes ópticos y hápticos. El componente óptico es la parte que actúa como lente y los componentes hápticos están unidos al óptico y son como brazos que mantienen el óptico en su sitio adecuado en el ojo. Los componentes óptico y hápticos pueden ser de un mismo material o de diferentes materiales. Se denomina una lente multipieza porque los componentes óptico y háptico(s) se hacen separadamente y luego se unen los hápticos al óptico. En una lente de una sola pieza, el componente óptico y los hápticos se forman a partir de una sola pieza de material. Dependiendo del material, luego se cortan los hápticos o se obtienen del material por fresado para producir la LIO.

- 50 Además de las LIO, los materiales de la presente invención son también adecuados para uso como otros dispositivos oftálmicos y otorrinolaringológicos tales como lentes de contacto, queratoprótesis, implantes o anillos corneales, tubos de ventilación otológica e implantes nasales.

- 55 Seguidamente se ilustrará más la invención con los ejemplos que se presentan, que tienen carácter ilustrativo y no limitativo.

### Ejemplo 1

- 60 Se cargó un vial de vidrio con 1,6731 g del macrómero difuncional [5] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 3400 y una relación molar de etileno/butileno de aproximadamente 2,2:1, 0,4519 g de estireno [6] y 0,0386 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POT-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso a vacío para eliminar aire atrapado de la mezcla de monómeros. El molde lleno se volvió a poner a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 110°C durante 18,5 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En las Tablas 1 y 3 se dan propiedades de tracción y térmicas representativas.



#### Ejemplo 2

30 Se cargó un vial de vidrio con 1,7056 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 0,6813 g de metacrilato de bencilo (MABz) y 0,0424 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 1 se dan propiedades de tracción representativas.

#### Ejemplo 3

40 Se cargó un vial de vidrio con 1,6919 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 0,6812 g de metacrilato de 2-feniletilo (MA2-PE) y 0,0445 de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 1 se dan propiedades de tracción representativas.

#### Ejemplo 4

50 Se cargó un vial de vidrio con 1,7952 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 0,7545 g de metacrilato de 3-fenilpropilo (MA3-PP) y 0,0438 de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 1 se dan propiedades de tracción representativas.

#### Ejemplo 5

65 Se cargó un vial de vidrio con 2,1456 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 0,8809 g de metacrilato de 4-fenilbutilo (MA4-PB) y 0,0463 de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso

## ES 2 343 358 T3

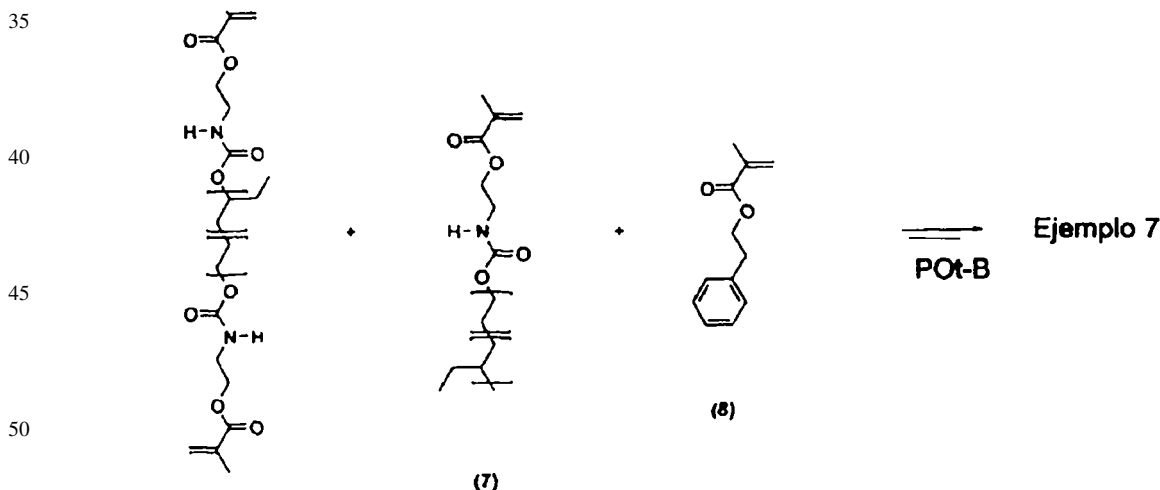
luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 1 se dan propiedades de tracción representativas.

### Ejemplo 6

Se cargó un vial de vidrio con 2,2465 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 0,9138 g de metacrilato de 5-fenilpentilo (MA5-PP) y 0,0504 de peroxi-t-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado se hizo con una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 1 se dan propiedades de tracción representativas.

### Ejemplo 7

Se cargó un vial de vidrio con 2,4039 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 0,4182 g del macrómero monofuncional [7] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de 4200 y una relación molar de etileno/butileno de 2:1, 1,0140 g de metacrilato de 2-feniletilo (MA2-PE) [8], y 0,0710 de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 2 se dan propiedades de tracción y térmicas representativas.



### Ejemplo 8

Se cargó un vial de vidrio con 1,2705 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 1,2706 g del mismo macrómero monofuncional [7] usado en el Ejemplo 7, 0,8818 g de metacrilato de 2-feniletilo (MA2-PE) y 0,0640 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 2 se dan propiedades de tracción representativas.

## ES 2 343 358 T3

### Ejemplo 9

Se cargó un vial de vidrio con 0,2008 g del mismo macrómero difuncional [5] usado en el Ejemplo 1, 2,4000 g del mismo macrómero monofuncional [7] usado en el Ejemplo 7, 0,8667 g de metacrilato de 2-feniletilo (MA2-PE) y 0,0686 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 70°C durante 1 h y luego a 110°C durante 2 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 2 se dan propiedades de tracción representativas.

### Ejemplo 10

Se cargó un vial de vidrio con 0,9598 g de macrómero difuncional [5] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 3400 y una relación molar de etileno/butileno de aproximadamente 2,2:1, 0,5749 g de estireno [6] y 0,0783 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 110°C durante 17,9 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 3 se dan propiedades de tracción representativas.

### Ejemplo 11

Se cargó un vial de vidrio con 2,9179 g del macrómero difuncional [5] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 3400 y una relación molar de etileno/butileno de aproximadamente 2,2:1, 1,3259 g de estireno [6] y 0,0924 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 110°C durante 17,9 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad excelentes y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 3 se dan propiedades de tracción y térmicas representativas.

### Ejemplo 12

Se cargó un vial de vidrio con 2,5226 g del macrómero difuncional [5] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 3400 y una relación molar de etileno/butileno de aproximadamente 2,2:1, 1,4144 g de estireno [6] y 0,0798 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 110°C durante 17,1 h. El material resultante presentaba una claridad excelente y una flexibilidad aceptable y el curado produjo una contracción mínima. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 3 se dan propiedades de tracción y térmicas representativas.

### Ejemplo 13

Se cargó un vial de vidrio con 2,3026 g del macrómero difuncional [5] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 3400 y una relación molar de etileno/butileno de aproximadamente 2,2:1, 1,6158 g de estireno [6] y 0,0866 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 110°C durante 17,1 h. El material resultante presentaba una claridad excelente y una flexibilidad limitada en comparación con los materiales de los Ejemplos 1-12, y curó con una mínima contracción. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 3 se dan propiedades de tracción y térmicas representativas.

## ES 2 343 358 T3

### Ejemplo 14

Se cargó un vial de vidrio con 1,9912 g del macrómero difuncional [5] que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de aproximadamente 3400 y una relación molar de etileno/butileno de aproximadamente 2,2:1, 1,7096 g de estireno [6] y 0,0735 g de peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (POt-B). La mezcla de monómeros se mezcló íntimamente y se vertió en un molde de polipropileno. El conjunto de molde abierto se puso luego a vacío para eliminar el aire atrapado por la mezcla de monómeros. Se dejó el molde nuevamente a la presión ambiente, luego se cerró y se curó a 110°C durante 17,1 h. El material resultante presentaba una claridad y una flexibilidad adecuadas y curó con una mínima contracción. El polímero curado se sometió a extracción en acetona a reflujo durante 3 h. Se decantó la acetona y el producto se enjuagó con acetona fresca y luego se secó en vacío a 60°C durante 3 h. En la Tabla 3 se dan propiedades de tracción y térmicas representativas.

TABLA 1

| Ejemplo                                  | 1        | 2      | 3       | 4       | 5       | 6       |
|--|----------|--------|---------|---------|---------|---------|
| Monómero de fórmula [1] o [2]            | Estireno | MABz   | MA 2-PE | MA 3-PP | MA 4-PB | MA 5-PP |
| Monómero de fórmula [1] o [2], % en peso | 21,3     | 28,5   | 28,7    | 29,6    | 29,1    | 28,9    |
| Macrómero difuncional de fórmula[3]:     | 78,7     | 71,5   | 71,3    | 70,4    | 70,9    | 71,1    |
| Macrómero [5], % en peso                 |          |        |         |         |         |         |
| POt-B                                    | 1,8      | 1,8    | 1,9     | 1,7     | 1,5     | 1,6     |
| Tensión, MPa                             | 2,972    | 5,443  | 3,725   | 2,090   | 1,678   | 1,625   |
| Alargamiento, %                          | 403      | 279    | 313     | 301     | 278     | 266     |
| Módulo de Young, MPa                     | 1,419    | 5,356  | 2,848   | 1,297   | 1,036   | 1,026   |
| Módulo al 100%, MPa                      | 1,019    | 2,887  | 1,913   | 0,840   | 0,685   | 0,708   |
| Resistencia al desgarre, N/mm            | 3,497    | 5,594  | 4,143   | 2,244   | 1,506   | 1,510   |
| $T_v$ , °C                               | -53,14   | -56,40 | -56,8   | -57,3   | -55,5   | -56,5   |

MABz: metacrilato de bencilo

MA 2-PE: metacrilato de 2-feniletilo

MA 3-PP: metacrilato de 3-fenilpropilo

MA 4-PB: metacrilato de 4-fenilbutilo

MA 5-PP: metacrilato de 5-fenilpentilo

POt-B: peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo

# ES 2 343 358 T3

TABLA 2

| Ejemplo  | 7       | 8       | 9       |
|--|---------|---------|---------|
| Monómero de fórmula [1]  | MA 2-PE | MA 2-PE | MA 2-PE |
| Monómero de fórmula [1], % en peso                             | 26,4    | 25,8    | 25,0    |
| Macrómero difuncional de fórmula [3]: Macrómero [5], % en peso | 62,7    | 37,1    | 5,8     |
| Macrómero monofuncional fórmula [4]: Macrómero [7] % en peso   | 10,9    | 37,1    | 69,2    |
| POT-B  | 1,9     | 1,9     | 2,0     |
| Tensión, MPa   | 3,995   | 3,557   | 1,433   |
| Alargamiento, %  | 323     | 433     | 523     |
| Módulo de Young, MPa   | 2,877   | 1,646   | 0,452   |
| Módulo al 100%, MPa  | 1,924   | 1,189   | 0,368   |
| Resistencia al desgarre, N/mm                                  | 4,548   | 3,839   | 1,484   |
| Índice de refracción,  | 1,480   | 1,480   | 1,479   |
| T <sub>v</sub> , °C  | -58,22  | -59,26  | -59,35  |

MA2-PE: metacrilato de 2-feniletilo

POT-B: peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo

TABLA 3

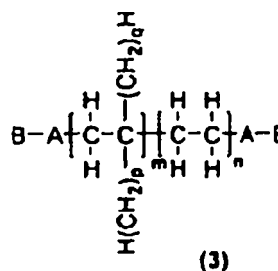
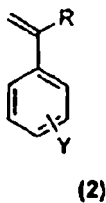
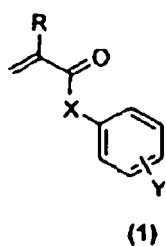
| Ejemplo  | 10    | 1      | 11     | 12     | 13     | 14     |
|--|-------|--------|--------|--------|--------|--------|
| Estireno [6], % en peso  | 16,3  | 21,3   | 31,2   | 35,9   | 41,2   | 46,2   |
| Macrómero difuncional de fórmula [3]: Macrómero [5], % en peso | 83,7  | 78,7   | 68,8   | 64,1   | 58,8   | 53,8   |
| Tensión, MPa   | 2,513 | 2,972  | 6,575  | 8,445  | 10,416 | 13,905 |
| Alargamiento, %  | 382   | 403    | 629    | 674    | 682    | 684    |
| Módulo de Young, MPa   | 1,104 | 1,419  | 3,110  | 4,835  | 7,805  | 17,152 |
| Módulo al 100%, MPa  | 0,798 | 1,019  | 2,048  | 2,734  | 3,984  | 5,900  |
| Resistencia al desgarre, N/mm                                  | 2,488 | 3,497  | 5,594  | 7,076  | 9,103  | 12,529 |
| Índice de refracción, 25°C                                     | 1,485 | 1,485  | 1,508  | 1,512  | 1,517  | 1,525  |
| T <sub>v</sub> , °C  | -53,4 | -54,14 | -52,77 | -51,27 | -49,30 | -50,34 |

Esta invención se ha descrito haciendo referencia a ciertas realizaciones preferentes; ha de entenderse, sin embargo, que la invención puede realizarse en otras de sus formas o variaciones sin desviarse de sus características especiales o esenciales. Por tanto, las realizaciones descritas antes se han de considerar en todo como ilustrativas y no restrictivas; estando definido el alcance de la invención por las reivindicaciones anexas más bien que por la descripción anterior.

REIVINDICACIONES

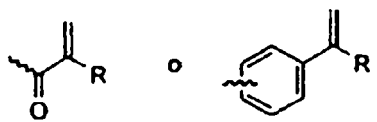
1. Un material polímero para dispositivos oftálmicos u otorrinolaringológicos que comprende:

- (a) un monómero seleccionado entre el grupo constituido por un monómero acrilato o metacrilato aromático de fórmula (1) y un monómero estirénico de fórmula (2), y
- (b) un macromonómero difuncional de fórmula (3) que tiene un peso molecular numérico medio ( $M_n$ ) de menos de 3000 y una temperatura de transición vítrea ( $T_v$ ) inferior a 0°C



en las que

B =



R = H, CH<sub>3</sub>, CH<sub>2</sub>CH<sub>3</sub>,

X = O(CH<sub>2</sub>)<sub>w</sub>,

w = 0-6,

Y = (CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>H, O(CH<sub>2</sub>)<sub>b</sub>H, H, Br, Cl o F,

b = 0-12,

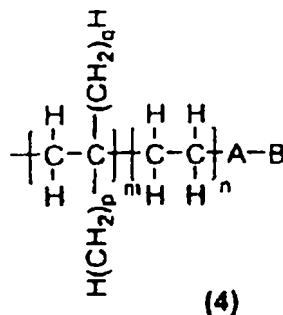
p = 0-22,

q = 0-22,

A = O, NH, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O y

m, n = fracción molar de comonómero siendo m < 1 y n = 1-m.

2. El material para dispositivos de la reivindicación 1, material para dispositivos que además comprende un macromonómero monofuncional de fórmula (4) que tiene un peso molecular numérico medio de como mínimo 1000:



## ES 2 343 358 T3

en la que

B =

5



10

A = O, NH, OCH<sub>2</sub>, OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O, OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O y

15

p = 0-22,

q = 0-22 y

m, n = fracción molar de comonomero siendo m < 1 y n = 1-m.

20

3. El material para dispositivos de la reivindicación 1, en el que en la fórmula (1) R = CH<sub>3</sub>, w = 1-5, e Y = H, y en la fórmula (2) R = H e Y = H.

25

4. El material para dispositivos de la reivindicación 1, en el que en la fórmula (3) A = O o OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O; B = C(O)C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>; p = 2 y q = 0, o p = q = 1 y m = 0,33-0,50.

5. El material para dispositivos de la reivindicación 2, en el que en la fórmula (4) A = O o OC(O)NHCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>O; B = C(O)C(=CH<sub>2</sub>)CH<sub>3</sub>; p = 2 y q = 0, o p = q = 1 y m = 0,33-0,50.

30

6. El material para dispositivos de la reivindicación 1, material para dispositivos que comprende:

(a) 20-70% en peso de un monómero seleccionado entre el grupo constituido por un monómero aromático acrilato o metacrilato de fórmula (1) y un monómero estirénico de fórmula (2), y

35

(b) 80-30% en peso de un macromonómero difuncional de fórmula (3).

40

7. El material para dispositivos de la reivindicación 2, material para dispositivos que comprende hasta 80% en peso del macromonómero monofuncional de fórmula (4).

8. El material para dispositivos de la reivindicación 7, material para dispositivos que comprende 0,1-40% en peso del macromonómero monofuncional de fórmula (4).

45

9. El material para dispositivos de la reivindicación 1, material para dispositivos que además comprende un ingrediente seleccionado entre el grupo constituido por un absorbente de UV polimerizable y un colorante polimerizable.

10. El material para dispositivos de la reivindicación 1, material para dispositivos que tiene una T<sub>v</sub> de la fase continua inferior a 25°C.

50

11. El material para dispositivos de la reivindicación 10, material para dispositivos que tiene una T<sub>v</sub> de la fase continua inferior a -20°C.

12. El material para dispositivos de la reivindicación 1, material para dispositivos que tiene un alargamiento entre 300 y 800% y un módulo de Young inferior a 6,0 MPa.

55

13. El material para dispositivos de la reivindicación 12, material para dispositivos que tiene un módulo de Young inferior a 5,0 MPa.

60

14. Un dispositivo oftálmico u otorrinolaringológico que comprende el material de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15. El dispositivo oftálmico u otorrinolaringológico de la reivindicación 14, dispositivo que se selecciona entre el grupo constituido por lentes intraoculares, lentes de contacto, queratoprótesis, implantes corneales, anillos corneales, tubos de ventilación otológica e implantes nasales.

65