



(I O) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 92608 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 6)

C08F220/22 A

C08F251/00 B

G02B001/04 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1989.12.18	(73) <i>Titular(es):</i> CIBA-GEIGY AG. KLYBECKSTRASSE 141 4002 BALE CH
(30) <i>Prioridade:</i> 1988.12.19 DE 3842752	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1990.06.29	(72) <i>Inventor(es):</i> HORST SCHAFER DE NORBERT KLAUS DE GERHARD KOSSMEHL DE JURGEN VOLKHEIMER DE MADJID REZAII-DJAFARI DE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 05/95 1995.05.04	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROGÉIS BASEADOS EM MÓNOMEROS DE COMPOSTOS CONTENDO FLÚOR E DE SACARÍDEOS

(57) *Resumo:*

[Fig.]

72.608

MEMORIA DESCRITIVA

Resumo

O invento diz respeito a um processo para a preparação de um hidrogel que é um copolímero de uma mistura de um monómero polimerizável que contem

- a) 2-85%, em mol, de um monómero de vinilo hidrofóbico com, pelo menos três átomos de flúor,
- b) 2-80%, em mol, de um monómero de poli-hidroxi-vinilo

=====
CIBA-GEIGY AG.,

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE HIDROGEIS BASEADOS EM MONOMEROS DE COMPOSTOS CONTENDO FLUOR E DE SACARÍDEOS"



hidrofóbico em que os grupos hidróxido estão na forma protegida,

c) 2-70%, em mol, de um monómero de vinilo hidrofílico e;

d) com base na quantidade total de monómeros a)-c), 0-5%, em mol, de um agente de ligação cruzada,

em que, no hidrogel, os grupos hidroxilo dos segmentos formados pelos monómeros b) estão na forma livre ou protegida.

Estes hidrogéis podem ser utilizados, por exemplo, como lentes de contacto, lentes intra-oculares ou noutras áreas de aplicação em que sejam requeridas substâncias biologicamente toleradas.

O processo para a preparação dos referidos hidrogéis consiste em se proceder, de maneira adequada, a uma copolimerização por radicais.



Este invento diz respeito a novos hidrogéis, a processos para a sua preparação, a utilizações de hidrogéis, por exemplo como lentes de contacto, lentes intra-oculares ou noutras áreas de aplicação em que sejam requeridas substâncias biologicamente toleradas assim como os artigos anteriormente referidos, essencialmente formados pelos novos hidrogéis. Os novos hidrogéis distinguem-se pelas vantagens particulares relativas, por exemplo, à permeabilidade ao oxigénio, ao conteúdo em água e à estabilidade mecânica.

Sabe-se que os hidrogéis (polímeros de ligação cruzada com um escorregamento limitado em água) têm uma permeabilidade ao oxigénio que depende do conteúdo em água. Aquela aumenta com o aumento do teor em água. Para além disso é conhecido que os polímeros com unidades estruturais contendo flúor e aqueles que possuem uma estrutura baseada em polissiloxanos se distinguem pelas permeabilidades ao oxigénio particularmente elevadas. Contudo, o teor em água dos polímeros formados inteiramente ou predominantemente pelos dois últimos grupos de substâncias mencionados é baixo. A elevada permeabilidade ao oxigénio é normalmente conseguida nos polímeros conhecidos à custa de outras desvantagens sérias. Assim, os hidrogéis com um elevado conteúdo em água têm, habitualmente, baixa estabilidade mecânica como, por exemplo, resistência à ruptura. Os polímeros constituídos por silicones ou substâncias contendo flúor são altamente hidrófobos e, em consequência, pouco adequados para a utilização, por exemplo, como lentes de contacto.

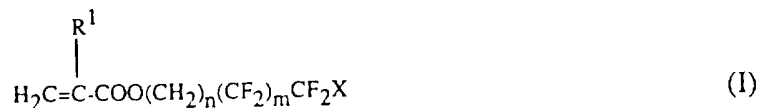
O presente invento fornece um remédio para isto ao revelar hidrogéis que, na sequência de uma escolha de substâncias apropriada, têm uma combinação de propriedades extremamente benéfica. Em particular a permeabilidade ao oxigénio pode ser influenciada tanto pelo con-

trolo do teor em flúor como pelo controlo do conteúdo em água, independentemente um do outro.

O invento diz respeito a um hidrogel que é um copolímero de uma mistura de monómeros polimerizáveis contendo

- a) 2-85% em mol de um monómero de vinilo hidrofóbico com pelo menos três átomos de flúor.
- b) 2-80% em mol de um monómero de poli-hidróxido de vinilo hidrofóbico.
- c) 2-70% em mol de um monómero de vinilo hidrófilo e,
- d) em função da quantidade total dos monómeros a)-c), 0-5% em mol de um agente de ligação cruzada em que, no hidrogel, os grupos hidroxilo dos segmentos formados pelos monómeros b) estão na forma livre ou protegida.

O monómero de vinilo hidrófobo com pelo menos 3 átomos de flúor a) é, em especial, seleccionado de entre compostos de fórmula I



em que R^1 é hidrogénio ou metilo, n é um número de 1 a 4, m é um número de 0 a 19, X é hidrogénio ou flúor; desde que, quando m fôr 0, X seja flúor; assim como de entre acrilato, de hexafluoroisopropilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo e 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno. É possível utilizar como monómero a) um dos monómeros atrás definidos ou uma mistura de diversos desses monómeros.

A proporção do monómero de vinilo a) na mistura de monómeros é de preferência 10-80% em mol sendo particularmente preferível 20-60% em mol e numa situação particular 30% em mol.

Os monómeros de fórmula I preferidos são aqueles em que R^1 é metilo, n é 1 ou 2, m é de 1 a 4 e X é flúor.

Exemplos de monómeros contendo flúor, com fórmula I, são metacrilato e acrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo (também designados respectivamente por metacrilato e acrilato de heptafluoropropil-metilo), metacrilato e acrilato de nonafluorobutil-metilo e -etilo, metacrilato e acrilato de C_6F_{13} -metilo e -etilo, metacrilato e acrilato de C_8F_{17} e $C_{10}F_{21}$ -metilo e -etilo. É dada especial preferência ao metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo (F_7BuMA).

O monómero b) de poli-hidróxido de vinilo cujos hidroxilo estão na forma protegida é um monómero de vinilo que é derivado de um sacarídeo ou de um álcool de açúcar. Tem, particularmente, quer a fórmula II



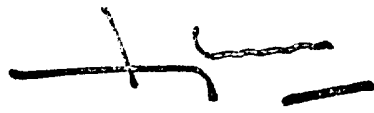
em que R^1 é hidrogênio ou metilo, e R^2 é um resíduo sacarídeo cujos grupos hidroxilo estão na forma protegida, quer a fórmula III



em que R^1 é hidrogênio o metilo, p é um número de 1 a 8 e em que os grupos hidroxilo estão na forma protegida. E possível utilizar como monômero b) um dos monômeros definidos atrás ou uma mistura de vários desses monômeros.

A proporção dos monômeros de vinilo b) na mistura de monômeros é de preferencia 10-70% em mol, sendo especialmente preferido 20-60% em mol, e num enquadramento particular 30% em mol.

Os resíduos sacarídeos R^2 nos monômeros de vinilo de fórmula II são de preferência resíduos de monossacarídeos que têm 4 a 6 átomos de carbono e cujos grupos hidroxilo estão na forma protegida. Exemplos de monossacarídeos deste tipo são eiturese, treose, arabinose, ribose, xilose, glucose, manose, galactose, frutose e



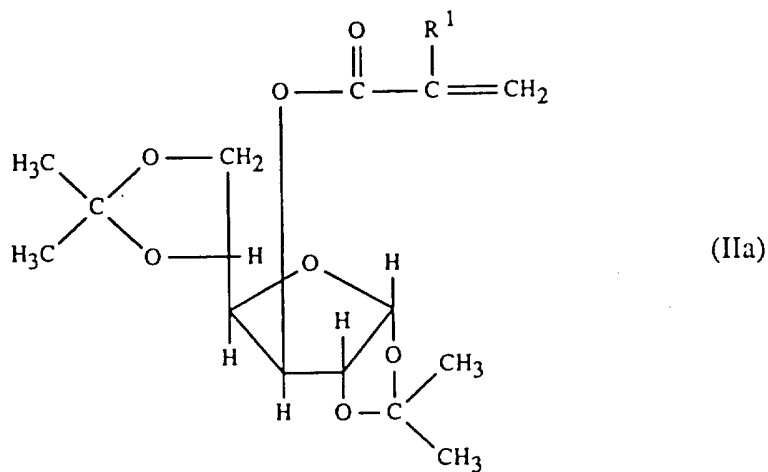
sorbose. A configuração destes resíduos de monossacarídeos, por exemplo como furanosídeo ou como piranosídeo, é irrelevante neste contexto.

No caso de um monômero de vinilo de fórmula III que seja derivado de um álcool de açúcar e em que os grupos hidroxilo estejam na forma protegida, p é de preferência um número de 2 a 4. Esta fórmula também abrange todos os isômeros de posição concebíveis.

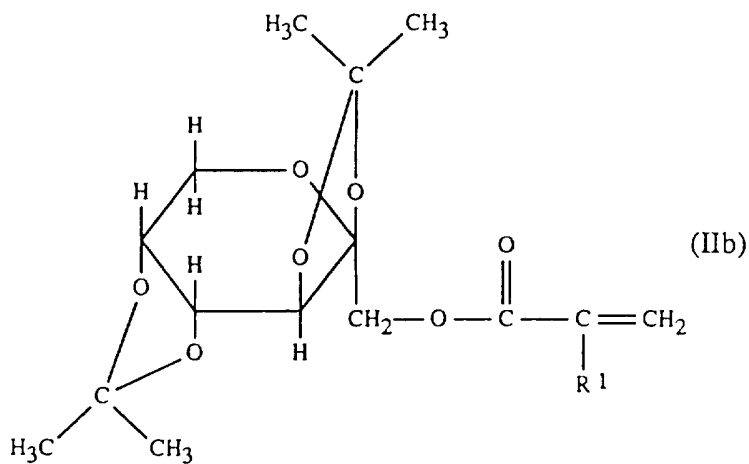
Exemplos de açúcares de álcool dos quais se derivam compostos de fórmula III são xilitol, adonitol, arabitól, sorbitol, manitol ou dulcitol.

Os grupos hidroxilo dos compostos de fórmulas II e III que estejam na forma protegida, estão de preferência protegidos aos pares como cetais instáveis após ácido, por exemplo e de preferência como produtos de adição com uma cetona. Dois grupos hidroxilo que sejam protegidos em conjunto como um cetal são, por exemplo, protegidos por meio de um grupo metileno de preferência substituído, como por alquilideno inferior, por exemplo isopropilideno, ciclo-alquilideno, por exemplo ciclo-hexilideno ou benzilideno.

Representantes de monômeros vinilo de fórmula II, particularmente preferidos, são 3-O-acrilóil-1,2;5,6-di-O-isopropilideno- α -D-(-)-glucofuranose(3-ADPGlu) de fórmula IIa ($R^1=H$),



1-0-metacrilóil-2,3;4,5-di-0-isopropilideno-β-D-(-)frutopiranoze(1-MDPFru) de fórmula IIb (R¹=metilo) e 1-0-acrilóil-2,3;4,5-di-0-isopropilideno-β-D-(-)frutopiranoze(1-ADPFru) de fórmula IIb (R¹=H),



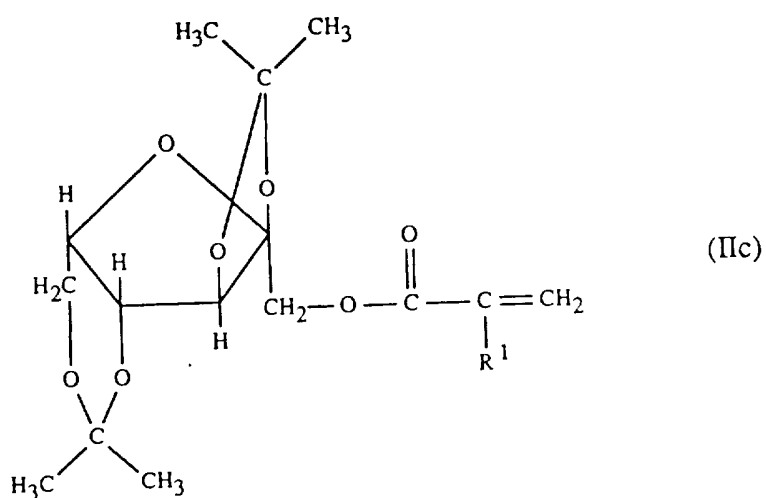
3-0-metacrilóil-di-0-isopropilideno-β-D-frutopiranoze(3-MDPFru) (isómero de IIb com R¹=metilo),

3-0-acrilóil-di-0-isopropilideno-β-D-frutopiranoze(3-ADPFru)

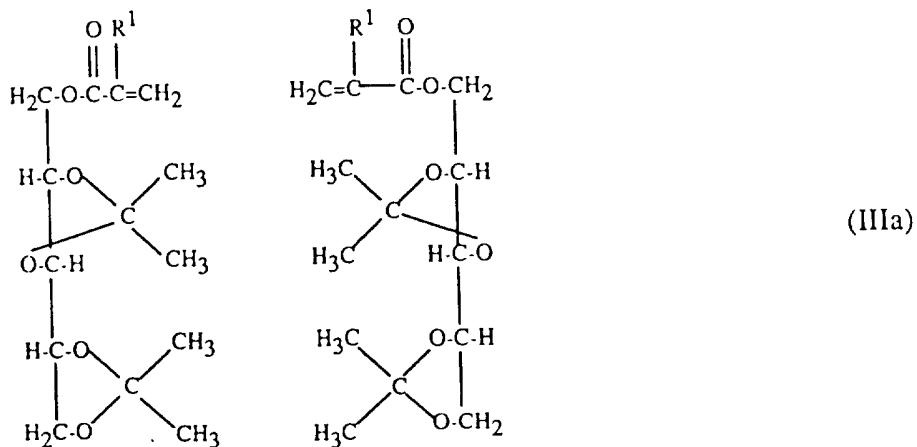
(isômero de IIb com $R^1=H$) assim como

1-0-metacrilóil-2,3;4,6-di-0-isopropilideno- α -L-(-)-sorbofuranose (1-MDPSorb) de fórmula IIc (R^1 =metilo) e

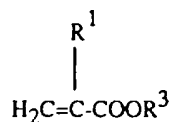
1-0-acrilóil-2,3;4,6-di-0-isopropilideno- α -L-(-)-sorbofuranose (1-ADPSorb) de fórmula IIc ($R^1=H$)



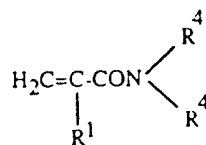
Representantes dos monômeros de vinilo da fórmula III particularmente preferidos são 5-0-metacrilóil-1,2;3,4-di-0-isopropilideno-DL-xilitol (S-MDPXi) (R^1 =metilo) e 5-0-acrilóil-1,2;3,4-di-0-isopropilideno-DL-xilitol (5-ADPXi) ($R^1=H$) de fórmula IIIa



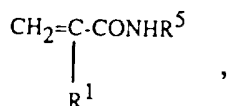
Os monómeros de vinilo hidrofílicos c) que podem ser utilizados de acordo com o invento são de preferência acrilatos e metacrilatos de fórmula:



em que R^1 é hidrogénio ou metilo e R^3 é um radical, hidrocarboneto que tem de 1 a 10 átomos de carbono e é substituído uma ou mais vezes por um grupo que confere solubilidade na água, como carboxilo, hidroxilo ou t-amino, por exemplo t-alquilamino inferior com 1 a 7 átomos de carbono por grupo alquilo inferior, um grupo óxido de polietileno tendo de 2 a 100 unidades repetidas, de preferência 2 a 40 unidades repetidas, ou por um sulfato, fosfato, sulfonato ou grupo fosfonato, como por exemplo um alquilo substituído apropriado, ciclo-alquilo ou radical fenilo ou uma combinação desses radicais, como fenil-alquilo ou alquil-ciclo-alquilo, assim como de acrilamidas ou metacrilamidas de fórmula

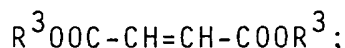


em que R^4 é hidrogénio ou alquilo C_1-C_4 ; acrilamidas e metacrilamidas de fórmula

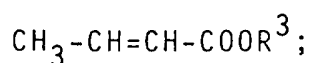




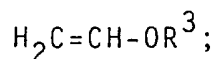
em que R⁵ tem o significado de R³ ou R⁴; maleatos e fumaratos de fórmula



crotonatos de fórmula



éteres vinílicos de fórmula



hetero-ciclos de cinco ou seis elementos com um ou dois átomos de azoto substituídos com vinilo, assim como N-vinil-lactamas como N-vinil-2-pirrolidona, e ácidos carboxílicos, ácido crotonico, ácido fumárico ou ácido cinâmico.

Exemplos preferidos são (met)acrilatos de alquilo C₂-C₄ substituídos com hidroxilo, N-vinil-lactamas com cinco ou seis elementos, (met)acrilamidas N,N-di-alquilo C₁-C₄ e ácidos carboxílicos com insaturação de vinilo e um total de 3 a 5 átomos de carbono.

A proporção do monômero de vinilo c) na mistura de monômeros é de preferência 10-60% em mol e particularmente preferida 20-40% em mol. Também é possível utilizar dos monômeros c) um dos monômeros definidos atrás, ou uma mistura de vários desses monômeros.

Os monómeros solúveis em água que podem ser utilizados incluem acrilato e metacrilato de 2-hidroxi-etilo 2- e 3-hidroxi-propilo, 2,3-di-hidroxi-propilo, poli-etoxi-etilo e poli-etoxi-propilo assim como as correspondentes acrilamidas e metacrilamidas, acrilamidas e metacrilamidas, N-metilacrilamida e -metacrilamida, bis-acetona-acrilamida, 2-hidroxi-etilacrilamida, dimetilacrilamida e metacrilamida, assim como acrilato e metacrilato de metilolacrilamida e -metacrilamida, N,N-dimetil- e N,N-diethyl-amino-etil assim como as correspondentes acrilamidas e metacrilamidas, metacrilato de N-t-butilaminoetil e -metacrilamida, 2- e 4-vinilpiridina, 4- e 2-metil-5-vinilpiridina, N-metil-4-vinilpiridina, 1-vinil- e 2-metil-1-vinil-imidazole, dimetil-alil-amina e metil-di-alil-amina, assim como para- e orto-amino-estireno, éter de dimetilamino-etil, N-vinilpirrolidona e metacrilato de 2-pirrolidino-etilo, ácido acrílico e metacrílico, ácido itacônico, ácido cinâmico, ácido crotonico, ácido fumárico, ácido maleico e os seus mono e di-ésteres de hidróxido de alquilo inferior como o fumarato, maleato e itaconato de 2-hidroxi-etilo e di-(2-hidroxi)-etilo, assim como fumarato de 3-hidroxi-propil butilo e fumaratos, maleatos e itaconatos de di-polialcoxi-alquilo, anidrido maleico, acrilato e metacrilato de sódio, ácido 2-metacrilatoiloxi-etil-sulfônico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, metacrilato de 2-fosfato-etilo, ácido vinilssulfonilo, vinilssulfonato de sódio, ácido p-estireno-sulfônico, p-estireno-sulfonato de sódio e ácido alil-sulfônico, N-vinilpirrolidona, N-vinilcaprolactama, assim como os derivados quaternizados dos monómeros catiónicos que se obtêm, por quaternização com agentes alquilantes selecionados, por exemplo hidrocarbonetos halogenados como iodeto de metilo, cloreto de benzilo ou cloreto de hexadecilo epóxidos como glicidol, epicloro-hidrinas ou óxido de etileno, ácido acrílico, sulfato de dimetilo, sulfato de metilo e propanosulfona.



Uma lista mais completa dos monómeros solúveis que podem ser utilizados no contexto deste invento encontra-se em: R.H. Yocum e E.B. Nyquist, Functional Monomers, volume 1, págs 424-440 (M.Dekker, N.Y. 1973).

Monómeros preferidos são metacrilato de 2-hidroxi-etil, N-vinil-2-pirrolidona, N,N-dimetil-acrilamida assim como ácido acrílico e metacrilico.

Os agentes de ligação cruzada são, particularmente, monómeros diolefinicos, por exemplo acrilato e metacrilato de alilo, diacrilatos e metacrilatos de etileno-glicol, dietileno-glicol, tri-etileno-glicol, tetra-etileno-glicol e, em geral, glicol de óxido de polietileno, diacrilatos e dimetacrilatos de 1,4-butanodiol e glicol de óxido de poli-n-butileno, diacrilatos e dimetacrilatos de propileno glicol e glicol de óxido de polipropileno, diacrilato e dimetacrilato de tiodietileno-glicol, diacrilato e dimetacrilato de di-(2-hidroxi-etil)sulfona, diacrilato e dimetacrilato de neopentil glicol, tri- e tetra-acrilato de tri-metil-propano, tri- e tetra-acrilato de di-vinil-benzeno, diacrilato ou metacrilato de di-vinil-éter, di-vinil-sulfona, di-silioxanil-bis-3-hidroxi-propilo e compostos afins. E dada preferência ao dimetacrilato de etileno-glicol.

O agente de ligação cruzada, quando presente, é de preferencia adicionado em quantidades de 0,01-1% em mol, sendo dada preferencia particular à quantidade de 0,2% em mol, em qualquer dos casos com base na quantidade total dos monómeros a) a c).

Os hidrogéis de acordo com este invento são gerados por copolimerização de radicais em bruto ou na presença de pequenas quantidades de solvente. A polimerização é levada a cabo de uma forma expedita a temperatura

elevada, de preferencia na presença de um iniciador que dê origem a radicais livres, por exemplo a uma temperatura de cerca de 30^oC a cerca de 150^oC. Estes iniciadores são de preferencia catalizadores peróxidos ou azo, com uma meia vida de, pelo menos, 20 minutos à temperatura de polimerização. Exemplos característicos de peróxidos que podem ser utilizados são o percarbonato de isopropilo, o peroctoato de t-butilo, o peróxido de benzoilo, peróxido de laurilo, peróxido de decanoilo, peróxido de acetilo, peróxido de ácido succínico, peróxido de metil-etil cetona, peróxi-acetato de t-butilo, peróxido de propionilo, peróxido de 2,4-diclorobenzoilo, peróxipivalato de t-butilo, peróxido de pelargonilo, 2,5-dimetil-2,5-bis-(2-etil-hexanoilperoxi)-hexano, peróxido de p-clorobenzoilo, peroxibutarato de t-butilo, ácido t-butil-peroximaleico, carbonato de t-butilperoxi-isopropilo e peróxido de bis(1-hidroxi-ciclo-hexilo).

Os azo compostos incluem 2,2-azo-bis-isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis-(2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1-azo-bis-(ciclo-hexanocarbonitrilo) e 2,2'-azo-bis-(2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo).

Também é possível neste contexto utilizar outros mecanismos para a formação de radicais livres, como a radiação, por exemplo, por raios X, feixes de electrões e radiação UV.

A quantidade de iniciador pode variar entre 0,002 e 1% em mol com base nos componentes a) a d), mas é preferível 0,03 a 0,3% em mol.

Os monómeros a polimerizar são purificados de uma forma expedita antes da polimerização, em especial para a remoção de inibidores com os quais estão estabilizados. Desta forma são, por exemplo, lavados com

soluções aquosas diluídas básicas como hidróxidos de metais alcalinos, por exemplo solução de hidróxido de sódio, e purificados por destilação sob condições de temperatura médias.

As misturas de polimerização são polimerizadas em escala laboratorial de um modo conhecido per se, por exemplo, num recipiente cilíndrico, por sujeição em seringas de plástico a um programa de temperatura em que a temperatura é elevada passa de 30°C até cerca de 100°C. Os passos podem ser, por exemplo, entre 5 e 10°C, permanecendo em cada temperatura de 1 a 5 horas. Intervalos de duas horas são, habituais, mas também é possível, manter cada valor de temperatura até 20 horas. Habitualmente o acondicionamento é levado a cabo a temperaturas de cerca de 100°C durante 5 a 20 horas na fase final.


Para a obtenção de hidrogéis de acordo com o invento, os copolímeros que podem ser obtidos como se descreveu anteriormente devem ser hidratados. Isto é levado a cabo de uma forma expedita por armazenamento em solução aquosa de cloreto de sódio tamponizada, que seja preferencialmente isotónica. Habitualmente, os polímeros são cortados em discos finos antes da hidratação.

Os grupos hidróxilos presentes nos segmentos formados pelos monómeros vinilo b) nos hidrogéis anteriormente descritos ainda se encontram na forma protegida, por exemplo como cetais isopropilideno. Os hidrogéis são, por isso, ainda relativamente hidrófobos. Podem ser convertidos em hidrogéis, de acordo com o invento, que contenham os grupos hidroxilo presentes nos segmentos formados pelos monómeros vinilo b) na forma livre, por eliminação dos grupos protectores. Isto pode ser levado a cabo por meio da introdução num meio ácido, como é geralmente sabido para a ruptura de acetal por exemplo de acordo com GB 2091750 (Tanaka et al.).

A eliminação dos grupos protectores faz com os segmentos formados pelos monómeros vinilo b) se tornem hidrofílicos ou altamente hidrófilicos. Desta forma é possível aumentar claramente a capacidade dos hidrogéis para absorver água. A permeabilidade ao oxigénio pode, também, depois da polimerização ser influenciada desta forma, com o conteúdo dos monómeros contendo flúor e outros constituintes permanecendo constante. Os hidrogéis de acordo com o invento têm por isso que resulta do facto da permeabilidade ao oxigénio poder ser controlada de duas formas independentes uma da outra: o conteúdo de monómeros vinilo a) por um lado e a hidrólise dos grupos protectores de hidróxilo no monómero vinilo b), por outrolado.

Outro aspecto surpreendente do invento é o facto dos monómeros hidrófilicos c) originarem com monómeros hidrófobos a) e o sacarídeo ou monómeros de álcool de açúcar, polimeros que de facto não tem separação de fase quer no estado não dilatado ou no estado dilatado (hidrogel) e são, por isso, opticamente claros. Isto deve-se ao facto dos monómeros a) formarem com os monómeros sacarídeos que se tornaram hidrófobos por acção por exemplo, dos grupos protectores isopropilideno e que são altamente hidrofílicos sem os correspondentes grupos protectores, uma solução clara que é capaz de retirar os monómeros hidrofílicos e).

Os hidrogéis de acordo com o invento têm muito boas permeabilidades ao oxigénio e, ao mesmo tempo, são hidrofílicos e, para além disso, mecanicamente estáveis, i.e. têm, por exemplo, uma alta resistência à ruptura e são por isso muito adequados como substâncias para lentes de contacto ou lentes intra-oculares, assim como para outras substâncias biologicamente toleradas, por exemplo, enxertos, bandagens do olho, sistemas transdérmicos ou outras formas de transportadores de medicamentos.



As lentes de contacto podem ser produzidas a partir dos referidos hidrogéis de um modo conhecido per se. Para este fim, as misturas a polimerizar são polimerizadas, por exemplo num recipiente cilíndrico e, após a remoção do recipiente, as barras resultantes são divididas em discos ou botões que podem ser processados mecânicamente em seguida. Em alternativa, a polimerização também pode ser efectuada em recipientes em forma de lente do modo a que se obtenham os polímeros directamente como corpos de lente não acabados.

A reacção é preferencialmente levada a cabo sob uma atmosfera inerte quando se processa em recipientes abertos. Sabe-se que o oxigénio inibe a polimerização e induz tempos de polimerização maiores. Se se utilizarem recipientes fechados para formar o polímero, os recipientes são compostos de substâncias inertes com baixa permeabilidade ao oxigénio e propriedades não aderentes. Exemplos de substâncias adequadas para os recipientes são politetrafluoroetileno, como Teflon^(R), borracha de silicone, polietileno, polipropileno e poliésteres como Mylar^(R). Quando se utiliza um agente libertador adequado, também é possível utilizar recipientes de vidro e metal.

Os monómeros que se utilizam são conhecidos, alguns deles podem ser comprados ou podem ser preparados por métodos conhecidos per se.

Os exemplos que se seguem explicam o tema do invento, mas sem limitar o seu âmbito aos limites dos exemplos. Quando se referem quantidades as percentagens são molares, excepto quando expressamente se referir o contrário. As temperaturas são apresentadas em graus Celsius.

As abreviaturas utilizadas têm os seguintes significados:

AIBN	azoisobutironitrilo
EGDM	dimetacrilato de etileno-glicol
F ₇ BuMA	metacrilato de heptafluoropropil-metilo
HEMA	metacrilato de 2-hidroxietilo
VP	vinilpirrolidona

No que se refere às abreviaturas para os monómeros b) utilizados, refiram-se as explicações ligadas às fórmulas II e III.

Informação geral:

F₇BuMA (Ventron GmbH)-estabilizado com hidroquinona-VP (Fluka)-estabilizado com N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina- e HEMA (Röhm GmbH)-estabilizado com hidroquinona, e éter monoetílico-são libertados de inibidores do monómero respectivo (quantidades de 100 ml) sendo lavados com 3x100 ml de uma solução de hidróxido de sódio 5% e 1x100 ml de água, seco sobre Na₂SO₄ e em seguida destilado sem inibidor enquanto se evita o sobreaquecimento devido ao banho de aquecimento. O primeiro destilado turvo (cerca de 10 ml) é desprezado. No caso de HEMA o conteúdo de EGDM no monómero inicial é determinado por cromatografia gasosa (na média de 0,14% em mol) é tomada em consideração. 1-MDPFru, 1-ADPFru, e 1-MDPSorb apenas se encontram disponíveis como xaropes, não se encontrando na forma cristalina. Devido à sua elevada viscosidade à temperatura ambiente é impossível levar a cabo pesagens tão vigorosas como necessário; por esta razão os monómeros são pesados a 50°C podendo, neste caso, o erro de medida ser reduzido para menos de 1 mg. Devido ao risco de polimerização a 50°C, os monómeros xaroposos livres

de inibidor são aquecidos em quantidades de cerca de 4 g em balões de 10 ml sobre uma placa aquecida a 50°C e pesados directamente num balão Erlenmeyer de 25 ml.

Exemplo 1:

Pesaram-se para um Erlenmeyer 4,555g de HEMA, 4,683 g de F₇BuMA, 1,749 g de 5-MDPX₄, 13,4 mg de EGDM e, finalmente 5,5 mg de AIBN. A mistura de polimerização foi então agitada a 20°C durante 1 hora até que todos os cristais na mistura se tenham dissolvido completamente. Após a obtenção de uma mistura líquida homogênea esta é introduzida em seringas de plástico de 10 ml (de Henke-Sass Wolf, Tuttlingen, substância: polietileno e polipropileno, ponto de fusão de cerca de 140°C, diâmetro interno:16 mm). O ar é expulso e os orifícios das seringas são selados por fusão e os êmbolos fixos com um fio. As seringas seladas deste modo são colocadas em banho de água, sendo tomado cuidado para que a superfície da água se encontre sempre num nível acima da superfície da mistura de monómeros na seringa. A polimerização é agora levada a cabo durante duas horas a cada temperatura 30°C, 40°C, 50°C, 60°C e 70°C. A post-polimerização das seringas com o seu conteúdo é então levado a cabo num forno de secagem a 80°C durante duas horas e então a 90°C durante 5 horas. Os polímeros resultantes são retirados das seringas e acondicionados a 90°C durante 8 horas. Obtem-se um polímero duro cilíndrico. A amostra de polímero é transparente, cristalina e incolor.

Exemplo 2-13

De uma forma análoga obtem-se polímeros incolores transparentes com as composições indicadas na Tabela 1a.

Tabela 1a: Composição das amostras de polímeros 1-13

Amos- tra No.	F ₇ BuMa		5-MDPXy		HEMA		EGDM		AIBN mg
	mol%	g	mol%	g	mol%	g	mol%	g	
1	30	4,683	10	1,749	60	4,555	0,2	0,0134	5,5
2	30	4,296	20	3,208	50	3,483	0,2	0,0138	5,5
3	30	3,968	30	4,445	40	2,573	0,2	0,0141	5,5
4	30	3,687	40	5,506	30	1,793	0,2	0,0144	5,5
5	30	3,442	50	6,427	20	1,116	0,2	0,0146	5,5
6	30	3,229	60	7,233	10	0,524	0,2	0,0148	5,5
7	30	3,040	70	7,945	0		0,2	0,0150	5,5
			5-ADPXy						
			mol%	g					
8	30	2,941	30	3,141	40	1,908	0,2	0,0104	4,0
			3-ADPGlu						
			mol%	g					
9	30	2,833	30	3,321	40	1,837	0,2	0,0101	4,0
			1-MDPFru						
			mol%	g					
10	30	2,781	30	3,406	40	1,804	0,2	0,0099	4,0
			1-ADPFru						
			mol%	g					
11	30	2,833	30	3,321	40	1,837	0,2	0,0101	4,0
			1-MDPSorb						
			mol%	g					
12	30	2,781	30	3,406	40	1,804	0,2	0,0099	4,0
			1-ADPSorb						
			mol%	g					
13	30	2,833	30	3,321	40	1,837	0,2	0,0101	4,0

Exemplos 14-36

Obtiveram-se polímeros incolores, transparentes e sem bolhas com as composições indicadas na

Tabela 1b de uma forma análoga ao do Exemplo 1, embora se tenha utilizado o seguinte programa de temperatura, diferente do Exemplo 1:

Polimerização durante 15 horas a 30°C, durante duas horas em cada um dos valores 40°C, 50°C, 60°C, durante 12 horas a 65°C, durante 2 horas a 70°C, durante 2 horas a 80°C, durante 12 horas a 85°C, durante 8 horas a 90°C e durante 12 horas a 98°C. Em seguida os polímeros resultantes foram retirados das seringas sendo o acondicionamento a 98°C levado a cabo durante 12 horas.

Tabela 1b: Composição das amostras de polímeros 14-36

Amostra No.	F ₇ BuMa		Monosaccharide		HEMA/VP		EGDM	
	mol%	g	mol%	g	mol%	g	mol%	g
			5-MDPXy		HEMA			
14	10	1,1193	70	8,777	20	1,0894	0,2	0,01374
15	20	2,266	60	7,614	20	1,103	0,2	0,01391
16	40	4,648	40	5,207	20	1,136	0,2	0,01426
17	50	5,885	30	3,955	20	1,145	0,2	0,01444
18	60	7,154	20	2,671	20	1,160	0,2	0,01463
19	70	8,459	10	1,353	20	1,175	0,2	0,01483
20	80	9,793	0	0,00	20	1,191	0,2	0,01502
			1-MDPFru					
21	10	1,042	70	8,931	20	1,0140	0,2	0,01245
22	20	2,128	60	7,818	20	1,039	0,2	0,01306
23	40	4,452	40	5,452	20	1,084	0,2	0,01365
24	50	5,695	30	4,184	20	1,108	0,2	0,01397
25	60	6,995	20	2,855	20	1,135	0,2	0,01431
26	70	8,3604	10	1,463	20	1,162	0,2	0,01466
27	80	9,793	0	0,00	20	1,191	0,2	0,01502
			3-MDPFru		VP			
28	20	2,1621	60	7,9309	20	0,896	0,2	0,013140
29	30	3,3134	50	6,758	20	0,916	0,2	0,01632
30	40	4,5164	40	5,5311	20	0,9360	0,2	0,01669
31	50	5,7784	30	4,2461	20	0,9671	0,2	0,01709
32	60	7,1029	20	2,8991	20	0,9813	0,2	0,017501
33	70	8,4911	10	1,4857	20	1,0056	0,2	0,017934
			3-ADPFru					
34	40	4,6155	40	5,411	20	0,9583	0,2	0,017060
35	50	5,8785	30	4,328	20	0,9742	0,2	0,017374
36	60	7,1829	20	2,807	20	0,9935	0,2	0,017700

Iniciador por amostra: 5,5 mg de AIBN

Exemplo 37 Hidratação dos discos de polímeros

Os polímeros dos exemplos 1-36 são contados em discos (diâmetro 11,5 a 12 mm, espessura: 0,152 a 0,271 mm) e polidos. O diâmetro D_p , a espessura d_p e o peso G_p dos discos são determinados. D_p é determinado com uma lente com divisões de medição e d_p é determinado com parafuso micrométrico. Os discos de polímero obtidos desta forma são guardados em "solução de cloreto de sódio isotônica tamponizada" aquosa (300mosmol; pH 7,2; 3,04 g de $Na_2HPO_4 \cdot xH_2O$, 0,84 g de $NaHPO_4 \cdot xH_2O$ e 8,00g de NaCl por l de solução), que é renovada 2X. Todos os discos de polímero surgem cristalinos e transparentes e são duros após a hidratação.

Exemplo 38 Hidrólise dos discos de polímero

Com base no método de Tanaka et al, (GB 2091750) os discos de polímero do exemplo 37 são guardados numa solução aquosa de ácido fórmico a 50%, a 20°C, durante 30 minutos e em seguida durante 2 horas a 50°C em ácido hidroclico 6N para eliminar os grupos protectores isopropilideno. Depois da hidrólise os discos são colocados numa solução aquosa de carbonato de sódio a 2%, durante 15 minutos a 20°C e armazenados "numa solução isotônica tamponizada de cloreto de sódio" (como no exemplo 37) à temperatura ambiente durante 10 dias, sendo a solução renovada 2X. Excepto o disco do No.8, todos os discos são de cristal transparente e incolor. Com excepção dos polímeros 1,2,9,10 e 12, que são duros, os outros discos de polímero são de substâncias macias.



A eliminação dos grupos protectores de isopropilideno e assim a libertação dos grupos OH das moléculas de sacarídeos por HCl 6N a 20°C foi estudada em pormenor. A questão de saber se, sob as condições referidas, a ruptura da ligação de éster, por meio da qual a unidade de sacarídeo está ligada à estrutura do polímero, se verifica, também foi examinada desse modo.

Sabe-se [T. Tanaka, Spektrum der Wissenschaft 78 (Março 1981)] que os hidrogéis que contem grupos carboxilo têm um conteúdo em água mais elevado e maior expansão linear quando transferidos de uma solução aquosa salina para água destilada. Deste modo, os valores do conteúdo em água e a expansão linear devem aumentar quando os discos de polímero são transferidos da "solução isotónica de cloreto de sódio tamponizada" para água destilada. Para além disto, o espectro IR destas amostras (lavadas sem sal e em seguida secas) deveriam ter absorção para carboxilo e, possivelmente também, para os grupos carboxilato se a ruptura do éster tivesse tomado lugar até uma extensão considerável (sensibilidade da espectroscopia IR) durante a eliminação dos grupos protectores.

As amostras nos. 8,9,11 e 13 apresentam um aumento na expansão linear e nas absorções IR típicas dos grupos carboxilo na região de 2500 a 2700 cm^{-1} e a 1570 cm^{-1} , ao passo que a banda a 3000 cm^{-1} não pode ser avaliada com segurança devido à forte banda CH_2 a 2490 cm^{-1} e à muito forte e larga banda de OH a 3400 cm^{-1} . Para as amostras de polímeros 1-7, 10 e 12 não se encontrou nem um aumento na expansão linear nem a ocorrência de bandas IR características dos grupos carboxilo ou carboxilato.

A conclusão a extrair daqui é que uma ruptura de éster deste tipo ocorre com ésteres acrílicos com unidades sacarídeo, enquanto esta ruptura não se observa



no caso dos metacrilatos sob as condições de hidrólise aqui utilizadas.

Exemplo 39 Conteúdo em água e expansão linear dos discos de polímero hidratado (não hidrolizado)

Examinaram-se discos de polímero não hidrolizado das amostras anteriores para determinação do seu conteúdo em água (H) a 35^oC após a expansão em "solução isotônica de cloreto de sódio tamponizada" e da sua expansão linear (LE). Os valores determinados estão compilados na Tabela 2. Tanto o conteúdo em água e a expansão linear são na globalidade muito baixos para as amostras de polímeros 1-7, e diminuem à medida que a proporção de F₇BuMA e o 5-MDPX_y aumenta, o que é atribuído à natureza hidrófoba destes dois monómeros. O mesmo se aplica às amostras de polímeros 8-13 em que o conteúdo em água é inferior a 2% em todos os casos e a expansão linear é virtualmente zero.

Tabela 2

Exemplo de Polímero	H [%] a 35°C	LE [%] a 35°C
1	7	3
2	4	1
3	3	<1
4	2	<1
5	1	<1
6	<1	<1
7	<1	<1
8-13	<2	~0
14	17,33	
15	2,19	
16	1,83	
17	1,45	
18	1,25	
19	0,83	
20	0,62	
21	-	
22	1,92	
23	1,49	
24	1,04	
25	0,98	
26	0,92	
27	0,61	
28	2,39	
29	1,50	
30	1,42	
31	1,40	
32	1,20	
33	1,58	
34	1,32	
35	1,23	
36	1,54	

Exemplo 40 Conteúdo em água e expansão linear das amostras de polímero hidrolizado e expandido

A Tabela 3 que a seguir se apresenta mostra os valores do conteúdo em água e da expansão linear de amostras de polímero hidrolizado em que os grupos protectores isopropilideno nas unidades 5-MDPX (ou unidades análogas) estão eliminados. As amostras de polímero com

conteúdos de VP comparáveis em lugar de 5-MDPX_y têm valores de conteúdo em água e expansão linear inferiores. Os valores de conteúdo em água de lentes W38 e WCE, comercialmente disponíveis, também são apresentados.

Tabela 3

Exemplo de Polímero	H [%] a 35°C	LE [%] a 35°C
1	20	7
2	31	12
3	42	17,5
4	50	23,0
5	54	27,0
6	57	29,5
7	59	30,0
8	45	20,0
9	40	
10	25	
11	42	17,0
12	35	
13	45	19,0
14	79,2	62,6
15	66,4	40,7
16	40,4	16,9
17	24,3	5,1
18	14,3	2,7
19	4,4	1,7
20	1,6	0,0
21	89,0	48,7
22	66,9	28,7
23	27,6	0,9
24	15,0	0,9
25	12,4	0,0
26	6,5	0,0
27	1,6	0,0
28	67,5	21,4
29	52,5	12,2
30	30,9	4,2
31	10,0	1,3
32	5,1	0,8
33	6,2	0,8
34	48,0	12,2
35	27,8	5,5
36	10,4	5,0
W38	38	
WCE	57	

Exemplo 41 Determinação da permeabilidade ao oxigénio

A medida é efectuada com um Createch Permeometer, modelo 201 [1032 Neilson St., Califórnia 94706), com um ânodo de Ag e um cátodo de Pt, pelo método de J.Fatt [Am. J. Optom. and Physiol. Optics, 48, 545 (1971)] a 35°C. Os eléctrodos são colocados num recipiente de Plexiglass. A humidade durante as medições é acima de 90%.

Na Tabela 4a estão indicados os valores da permeabilidade para o oxigénio dos discos de polímero, hidratado e hidrolisado, nos 1-13, expressos como coeficiente de permeação P_{O_2} , transmissibilidade T_{O_2} é fluxo de oxigénio J_{O_2} . Para comparação incluem-se os valores de dois hidrogéis comercialmente disponíveis (W 38 = PoliHEMA com ligação cruzada com EGDM, WCE=copolímero de VP e metacrilato de metilo, ambos Titmus Eurocon GmbH).

A Tabela 4b contem P_{O_2} , T_{O_2} e J_{O_2} para as amostras de polímero hidratado nos. 14-20, 22, 23 e 29-36. As uniades sacarídeo nestas amostras de polímero hidratado (com conteúdos em água que estão geralmente abaixo de 2%, ver Tab. 2) estão na forma hidrófoba com grupos protectores isopropilideno e contribuem apenas ligeiramente para a permeabilidade ao oxigénio.

A Tabela 4c contem os valores da permeabilidade ao oxigénio para as amostras de polímero nos. 14-36 (hidrogéis).

Tabela 4a

Polímero do Exemplo No.		$P_{O_2} \cdot 10^{-11}$	$T_{O_2} \cdot 10^{-9}$	J_{O_2}
Hidratado	Hidrolizado	$\left[\frac{\text{ml (O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm (Hg)}} \right]$	$\left[\frac{\text{ml (O}_2)}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mm (Hg)}} \right]$	$\left[\frac{\mu\text{l (O}_2)}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right]$
1		4,2	1,1	0,6
4		3,8	1,3	0,7
5		3,4	1,2	0,7
	1	6,8	2,6	1,5
	2	11,9	5,5	3,1
	3	17,9	7,3	4,1
	4	22,8	8,4	4,7
	5	26,4	9,3	5,2
	6	28,5	11,9	6,6
	7	32,0	13,9	7,8
	8	20,9	8,1	4,5
	9	18,1	7,9	4,4
	10	9,3	4,4	2,5
	11	17,3	9,7	5,4
	12	16,1	6,7	3,7
	13	20,1	9,1	5,1
W38		8,3	4,4	2,5
WCE		22,9	10,9	6,1

Tabela 4b

Amostra No.	$P_{O_2} \cdot 10^{-11}$ $\left[\frac{\text{ml (O}_2) \cdot \text{cm}^2}{\text{ml} \cdot \text{s} \cdot \text{mm (Hg)}} \right]$	$T_{O_2} \cdot 10^{-9}$ $\left[\frac{\text{ml (O}_2)}{\text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{mm (Hg)}} \right]$	J_{O_2} $\left[\frac{\mu\text{l (O}_2)}{\text{cm}^2 \cdot \text{h}} \right]$
14	5,11	3,01	1,68
15	8,34	3,9	2,18
16	12,68	5,03	2,80
17	11,86	6,27	3,48
18	14,93	8,03	4,48
19	30,10	13,44	7,50
20	43,13	26,30	14,67
22	4,95	2,66	1,48
23	7,79	4,28	2,39
29	6,12	3,5	1,95
30	8,17	5,79	3,23
31	12,31	6,35	3,54
32	18,51	9,85	4,49
33	24,67	13,78	7,69
34	8,12	4,08	2,27
35	11,80	6,02	3,36
36	15,96	9,73	5,43

Tabela 4c

Amostra No.	$P_{O_2} \cdot 10^{-11}$ [$\frac{ml(O_2) \cdot cm^2}{ml \cdot s \cdot mm(Hg)}$]	$T_{O_2} \cdot 10^{-9}$ [$\frac{ml(O_2)}{cm^2 \cdot s \cdot mm(Hg)}$]	J_{O_2} [$\frac{\mu l(O_2)}{cm^2 \cdot h}$]
14	41,15	19,23	10,73
15	32,01	14,04	7,83
16	22,67	7,29	4,07
17	16,4	6,84	3,82
18	16,85	7,02	3,92
19	20,2	8,92	9,98
20	29,8	16,3	9,09
21	40	29,85	16,66
22	32,08	13,77	7,68
23	14,99	7,31	4,08
24c	(12,37)	(4,78)	(2,72)
25c	(15,6)	(7,04)	(3,93)
26c	(21,7)	(12,6)	(7,03)
27	29,8	16,3	9,09
28	26,09	11,7	6,53
29	21,32	11,34	6,32
30	11,11	7,17	4,00
31	12,57	6,7	3,73
32	18,05	9,35	5,21
33	27,53	14,27	7,96
34	13,5	11,34	6,32
35	19,9	9,9	5,52
36	22	13,67	7,62

Amostras C: hidrolisada apenas durante 2 horas

Exemplo 42 Dureza a indentação de bola

Os discos de polímeros de alguns dos exemplos anteriores são convertidos em amostras cilíndricas (diâmetro 130 mm, espessura 4,0 mm) por torneamento e polimento. A dureza K de reentrância por bola determina-se com um

aparelho Zwick a 23°C. Os discos dos cilindros das amostras 2-7 fragmentaram durante a medição. Os valores de K dos discos de polímero testados estão compilados na Tabela 5.

Tabela 5

Polímero do Exemplo No.	K[N/mm ²]	
	após 30 s	após 60 s
1		119
14*	-	-
15*	127,6	122,0
16*	112,6	106,3
17	112,6	106,3
18	101,5	97,0
19	84,6	79,8
20	81,5	77,3
21	182,0	174,0
22	173,5	166,4
23	153,1	147,2
24	143,0	136,7
25	124,0	112,6
26	96,0	92,3
27	81,5	77,3
28*	-	159,5
29*	-	153,1
30*	-	147,2
31**	132,0	127,6
32	127,6	112,6
33	106,3	100,7
34	127,6	123,5
35	116,0	109,4
36	103,5	98,2

* Amostras partidas: 14 antes da medição
15 e 16 após a medição
28 a 30 passados 60 s

** Uma fenda no meio após a medição.

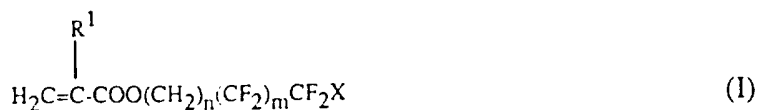
REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo para a preparação de um hidrogel que é um copolímero de uma mistura de monómeros polimerizáveis que contem

- a) 2-85%, em mol, de um monómero de vinilo hidrofóbico com, pelo menos três átomos de flúor,
- b) 2-80%, em mol, de um monómero de poli-hidroxi-vinilo hidrofóbico em que os grupos hidróxido estão na forma protegida,
- c) 2-70%, em mol, de um monómero de vinilo hidrofílico e,
- d) com base na quantidade total de monómeros a)-c), 0-5%, em mol, de um agente de ligação cruzada,

em que, no hidrogel, os grupos hidroxilo dos segmentos formados pelos monómeros b) estão na forma livre ou protegida, caracterizado por se proceder a uma copolimerização por radicais.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero de vinilo a) ser seleccionado de entre compostos de formula I



em que R^1 é hidrogénio ou metilo n , é um número de 1 a 4, m é um número de 0 a 19, X é hidrogénio ou flúor; desde que X seja flúor quando m fôr 0; assim como de entre acrilato de hexafluoroisopropilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo e 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero poli-hidroxi-vinilo b), em que os grupos hidroxilo estão na forma protegida, ser um monómero vinilo derivado de um sacarídeo ou de um álcool de açúcar, e ter quer a fórmula II

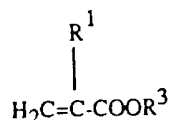


em que R^1 é hidrogénio ou metilo e R^2 é um residuo de sacarídeo em que os grupos hidroxilo estão na forma protegida, quer a fórmula III

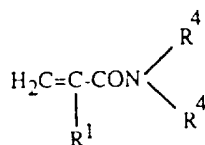


em que R^1 é hidrogénio ou metilo, p é um número de 1 a 8 e em que os grupos hidroxilo estão na forma protegida.

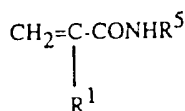
4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero vinílico c) ser seleccionado de entre acrilatos e metacrilatos de fórmula::



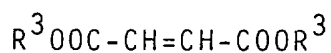
em que R¹ é hidrogénio ou metilo e R³ é um radical hidrocarboneto com 1 a 10 átomos de carbono, sendo substituído uma ou mais vezes por um grupo que confere solubilidade na água, como carboxilo, hidroxilo ou terc-amino, um grupo óxido de polietileno com 2-100 uniades que se repetem, ou por um grupo sulfato, fosfato, sulfonato ou fosfonato, assim como entre acrilamidas e metacrilamidas de fórmula



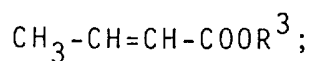
em que R⁴ é hidrogénio ou alquilo C₁-C₄; acrilamidas e metacrilamidas de fórmula



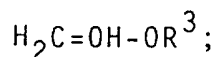
em que R⁵ tem o significado de R³ ou R⁴; maleatos e fumaratos de fórmula



crotonatos de fórmula

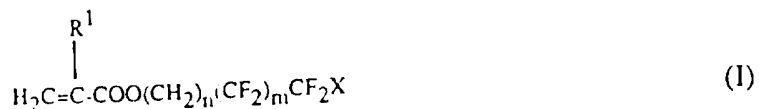


éteres vinílicos de fórmula



hetero-ciclos de cinco ou seis elementos, substituídos com vinilo, com um ou dois átomos de azoto, particularmente N-vinil-lactamas com 4-6 átomos de carbono, e ácidos carboxílicos com insaturação vinílica e um total de 3-10 átomos de carbono.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero vinílico a) ser seleccionado de entre os compostos de fórmula I



em que R^1 é hidrogénio ou metilo, n é um número de 1 a 4, m é um número de 0 a 19, X é hidrogénio ou flúor; desde que X seja flúor quando m fôr 0; ou de entre acrilato de hexafluoropropilo, metacrilato de hexafluoroisopropilo e 2,3,4,5,6-pentafluoroestireno,

o monómero de poli-hidróxido-vinilo b) cujos grupos hidróxilo estão na forma protegida, ser um monómero vinilo que é derivado de um sacarídeo ou de um álcool de açúcar, e tem, quer a fórmula II

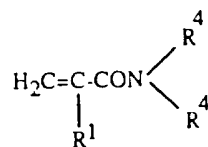


em que R^1 é hidrogénio ou metilo e R^2 é um residuo de sacarídeo cujos grupos hidróxilo estão na forma protegida, que a fórmula III

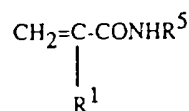


em que R^1 é hidrogénio ou metilo, p é um número de 1 a 18 e em que os grupos hidroxilo estão na forma protegida. e o monómero de vinilo c) ser seleccionada de entre acrilatos e metacrilatos de fórmula:

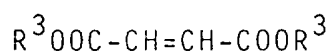
~~Handwritten scribbles~~



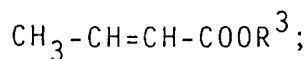
em que R⁴ é hidrogénio ou alquilo C₁-C₄; acrilamidas e metacrilamidas de fórmula



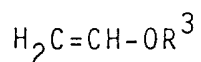
em que R⁵ tem o significado atribuido a R³ ou R⁴; maleatos e fumaratos de fórmula



crotonatos de fórmula



ésteres de vinilicos de fórmula



e N-vinil-lactamas.



6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os grupos hidróxilo dos segmentos formados pelos monómeros b) estarem na forma protegida ou parcialmente na forma protegida.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por os grupos hidróxilo dos segmentos formados pelos monómeros b) estarem na forma livre.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a mistura de monómeros conter

10-80%, em mol, de monómeros de vinilo a)

10-70% em mol, de monómeros de vinilo b) e

10-60%, em mol, de monómeros de vinilo c).

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 8, em que a mistura de monómeros contem

20-60%, em mol, de monómeros de vinilo a)

20-60%, em mol, de monómeros de vinilo b) e

20-40%, em mol, de monómeros de vinilo c).

10ª. - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por a mistura de monómeros conter 30% em mol, de monómeros de vinilo a) e/ou 30%, em mol, de monómeros de vinilo b).

11ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 2 ou 5, caracterizado por o monómero de vinilo a) ter a fórmula I em que R¹ é metilo, n é 1 ou 2, m é 1 a 4 e Y é flúor.

12ª. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o monómero de vinilo a) ser metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo.

13ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 3 ou 5, caracterizado por o monómero de vinilo b) ser um composto de fórmula II em que R² é seleccionado de entre os residuos dos monossacarídeos eritrose, treose, arabinose, ribose, xilose, glucose, manose, galactose, frutose e sorbose.

14ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 3 ou 5, caracterizado por o monómero de vinilo b) ser um composto de fórmula III que é derivado de um álcool de açúcar seleccionado de entre xilitol, adonitol, arabitol, sorbitol, manitol e dulcitol.

15ª. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 13 ou 14, caracterizado por o monómero de vinilo b) ser seleccionado de entre:

3-0-acrilóil-1,2;5,6-di-0-isopropilideno- α -D-(-)-glucofuranose (3-ADPGlu),

1-0-metacrilóil-2,3;4,5-di-0-isopropilideno- β -D-(-)-frutopirranose (1-MDPFru),

1-0-acrilóil-2,3;4,5-di-0-isopropilideno- β -D-(-)frutopirranose (1-ADPFru),

3-0-metacrilóil-di-0-isopropilideno- β -D-frutopiranoze
(3-MDPFru),

3-0-acrilóil-di-0-isopropilideno- β -D-frutopiranoze
(3-ADPFru),

1-0-metacrilóil-2,3;4,6-di-0-isopropilideno- α -L-(-)-sorbo-
furanose (1-MDPSorb),

1-0-acrilóil-2,3;4,6-di-0-isopropilideno- α -L-(-)sorbo-
furanose (1-ADPSorb),

5-0-metacrilóil-1,2;3,4-di-0-isopropilideno-DL-xilitol
(5-MDPXi) e

5-0-acrilóil-1,2;3,4-di-0-isopropilideno-DL-xilitol
(5-ADPXi).

16^a. - Processo de acordo com qualquer das reivindicações 1 ou 4, caracterizado por monómero de vinilo c) ser seleccionado de entre (met)acrilatos de alquilo C₂-C₄ substituido com hidroxilo, N-vinil-lactamas com cinco a sete elementos, N,N-di-alquil C₁-C₄-(met)acrilamidas e ácidos arboxílicos com insaturação vinilica e um total de 3 a 5 átomos de carbono.

17^a. - Processo de acordo com a reivindicação 16, caracterizado por o monómero de vinilo c) ser seleccionado de entre metacrilato de 2-hidroxi-etilo, N-vinil-2-pirrolidona, N,N-dimetilacrilamida assim como de entre ácido acrilico e metacrilico.

18ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero de vinilo a) ser metacrilato de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo, o monómero de vinilo b) ser seleccionado de entre

2-0-acrilóil-1,2;5,6-di-0-isopropilideno- α -D (-)-glucofuranose (3-ADPGlu),

1-0-metacrilóil-2,3;4,5-di-0-isopropilideno- β -D-(-)-frutopirranose (1-MDPFru),

1-0-acrilóil-2,3;4,5-di-0-isopropilideno- β -D-(-)frutopirranose (1-ADPFru),

3-0-metacrilóil-di-0-isopropilideno- β -D-frutopirranose (3-MDPFru),

3-0-acrilóil-di-0-isopropilideno- β -D-frutopirranose (3-ADPFru),
1-0-metacrilóil-2,3;4,6-di-0-isopropilideno- α -L-(-)sorbofuranose (1-MDPSorb),

1-0-acrilóil-2,3;4,6-di-0-isopropilideno- α -L-(-)sorbofuranose (1-ADPSorb),

5-0-metacrilóil-1,2;3,4-di-0-isopropilideno-DL-xilitol (5-MDPXi) e

5-0-acrilóil-1,2;3,4-di-0-isopropilideno-DL-xilitol (5-ADPXi).

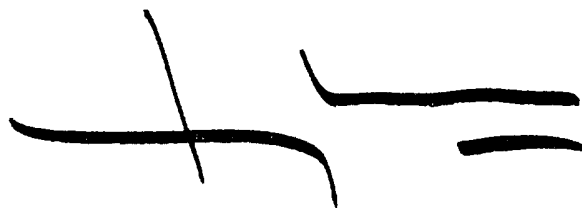
e o monómero de vinilo c) ser seleccionado de entre metacrilato de 2-hidroxi-etilo e N-vinil-2-pirrolidona.

19ª. - Processo de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por a preparação de um hidrogel como se definiu por copolimerização de radicais e hidrólise ácida dos grupos protectores de hidroxilo.

20ª. - Lente de contacto ou lente intraocular, caracterizada por ser obtida a partir de um hidrogel preparado de acordo com a reivindicação 1.

21ª. - Processo para a produção de uma lente de contacto constituída essencialmente por um hidrogel de acordo com a reivindicação 1, caracterizada por se proceder à copolimerização por radicais e subsequente processamento mecânico de uma forma conhecida per se.

Lisboa, 18 de Dezembro de 1989



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDEN, 10-A, 1.º
1200 LISBOA