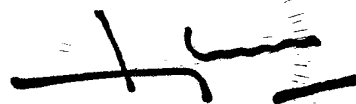


98.587



CIBA-GEIGY AG

"PROCESSO APERFEIÇOADO PARA A PREPARAÇÃO DE LENTES DE CONTACTO COLORIDAS

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo aperfeiçoado para a preparação de lentes de contacto coloridas sobre pelo menos uma parte da sua superfície, apresentando os passos de formação de uma solução de coloração tendo um corante reactivo e aplicando a solução de coloração a um material para lentes de contacto hidrogel polimérico. É essencialmente caracterizado por compreender a adição de uma quantidade eficaz de um sal quaternário de fosfónio à solução de coloração antes do passo de aplicação.

O presente invento relaciona-se com um aperfeiçoamento na coloração de lentes de contacto. Métodos que obtiveram êxito na coloração de lentes de contacto são indicados na Patente dos E.U.A. No. 4.468.229, Patente dos E.U.A. No. 4.663.975 e Patente dos E.U.A. No. 4.559.059, todas de Su, e a apresentação destas patentes é aqui incorporada como referência.

O presente invento relaciona-se com um aperfeiçoamento num processo para a preparação de lentes de contacto com coloração. Em particular, o invento refere-se a lentes de contacto compreendendo material de lentes polimérico em que os materiais corantes reactivos foram ligados covalentemente a unidades de monómero da estrutura polimérica. Este invento tem particular interesse no campo das lentes de contacto chamadas hidrofílicas ou "moles", habitualmente designadas como lentes de hidrogel.

Existem muitos métodos conhecidos para tingir ou dar coloração às lentes de contacto. Por exemplo, um agente de coloração, tal como corante ou pigmento, pode ser disperso num precursor de monómero ou matriz polimérica. Este método é tipicamente inadequado para utilização em lentes de contacto hidrofílicas, devido ao facto do agente de coloração se escoar a partir do plástico com a presença de água nas lentes.

Um outro método conhecido para a coloração das lentes consiste na impressão ou qualquer outra aplicação do agente colorante à superfície das lentes. Este método também é problemático, visto uma porção do agente se dissociar frequentemente das lentes quando a lente é colocada em água. A principal causa deste problema reside na insuficiente adesão física do agente de coloração à superfície. Para ultrapassar este problema, é necessário usar uma grande quantidade de agente no processo de coloração.

Surpreendentemente, a ligação de um corante reactivo ao material das lentes polimérico pode ser melhorada proporcionando uma quantidade eficaz de um sal quaternário de fosfónio durante o processo de coloração. Exemplos de sais quaternários de fosfónio aceitáveis incluem os haletos de tetra-(C₁-C₄-alquil)fosfónio, especialmente os sais brometo e cloreto. Verificou-se que a utilização desse catalisador resulta numa ligação melhorada do corante ao material das lentes, o que por seu lado vai diminuir o custo da produção dessas lentes com coloração e vai também proporcionar lentes tendo uma coloração melhorada. Verificou-se que o presente aperfeiçoamento é particularmente útil na ligação do corante clorotriazina ao material das lentes.

De acordo com o presente invento, um processo para a preparação de lentes de contacto com coloração em pelo menos uma porção da sua superfície pode ser melhorado pela presença de um catalisador sal de fosfónio quaternário na solução corante durante o processo de coloração.

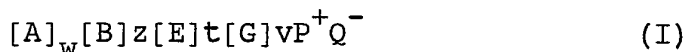
O invento dirige-se assim a uma melhoria num processo para a preparação de lentes de contacto, de preferência lentes de contacto moles, com coloração em pelo menos uma porção da sua superfície tendo os passos de formação de um solução de coloração compreendendo um corante reactivo e aplicação da referida solução de coloração a um material de lentes de contacto hidrogel polimérico, em que o aperfeiçoamento compreende a adição de uma quantidade eficaz de um sal fosfónio quaternário à referida solução de coloração antes do referido passo de aplicação, a lentes de contacto produzidas pelo referido processo e a uma solução para utilização no referido processo compreendendo quantidades eficazes de um corante reactivo e um sal de fosfónio quaternário.

É preferível que a solução de coloração tenha um pH de pelo menos 10 e/ou uma temperatura variando aproximadamente entre 30°C e 60°C quando aplicada às lentes. Enquanto que o pH aumentando é benéfico, o pH isoladamente, sem o composto de fosfônio quaternário tal como é requerido pelo invento, não levará à melhoria dos resultados desejados na coloração.

Numa apresentação preferida o referido processo compreende ainda os passos de manutenção da referida solução de coloração a uma temperatura variando entre aproximadamente 30°C e 60°C; adição do material das lentes de contacto à referida solução; remoção das referidas lentes de contacto da referida solução após um período de tempo préseleccionado; e remoção da solução não reagida do material das referidas lentes.

Na maior parte dos processos de coloração, tal como os indicados nas patentes atrás referidas de Su, uma solução de uma quantidade eficaz de um corante reactivo é ligada covalentemente às unidades monoméricas do material polimérico das lentes. Por exemplo, um técnico nesta especialidade pode colocar lentes de contacto préformadas numa solução de coloração. Num processo de coloração padronizado, as lentes de contacto são lavadas com água desionizada e colocadas num recipiente seco. Solução básica (típicamente uma solução (aquosa) a 10% de $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$) é adicionada ao recipiente, seguindo-se a solução de coloração. O recipiente é agitado num banho de agitação, sendo as lentes removidas. As lentes são lavadas com água desionizada e extraídas com solução (aquosa) de glicerina a 10% a 80°C durante duas horas. As lentes são de novo lavadas com água, sendo então armazenadas em solução salina. O catalisador sal de fosfônio quaternário do presente invento é de preferência proporcionado na solução de coloração antes da colocação do material das lentes nessa solução.

Pode-se utilizar um certo número de sais quaternários de fosfônio na técnica do presente invento, incluindo os da fórmula I



em que cada um de entre w, z, t e v é 0-4 e a soma de w+z+t+v é 4, Q⁻ um contraíção seleccionada de entre HSO₄⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, OH⁻, BF₄⁻, CH₃-C₆H₄-SO₃⁻, PF₆⁻, e H₂PO₄⁻, e A, B, E e G são seleccionados cada um deles de entre C₁₋₁₈alquilo, de preferência C₁₋₇alquilo, com maior preferência C₁₋₄alquilo; fenilo ou fenil-C₁₋₄alquilo, em que o anel fenilo é não substituído ou substituído por C₁₋₈alquilo, C₁₋₈alcoxi, halogénio, hidroxí, fenoxí, nitro, carboxí, acetamido, fenilo ou benzilo; ou cicloalquilo tendo 5-6 membros no anel; de tal modo que um composto da fórmula I é por exemplo, cloreto de tri-C₁₋₄alquilbenzilfosfónio, cloreto de trietilbenzilfosfónio, sulfato de tetraC₁₋₄alquilfosfónio hidrogénio, especialmente sulfato de tetrabutilfosfónio hidrogénio, cloreto de feniltriC₁₋₄alquilfosfónio, especialmente cloreto de benziltributilfosfónio, cloreto ou brometo de tetraC₁₋₄alquilfosfónio, especialmente cloreto ou brometo de tetrabutilfosfónio, e cloreto ou brometo de tetraetilfosfónio.

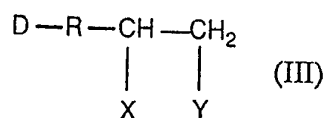
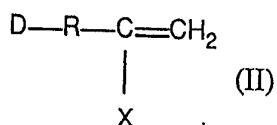
Os sais quaternários de fosfónio utilizados com a maior preferência no processo do invento são sais de tetra-(C₁-C₄-alquil)fosfónio. Os haletos são especialmente úteis, especialmente os sais brometo e cloreto.

Em geral, qualquer material polimérico apropriado para utilização na preparação de lentes de contacto pode ser utilizado no presente invento, na medida em que pelo menos um dos componentes monoméricos que formam o material contenha um grupo funcional exoesquelético que possa reagir com uma molécula de corante

reactivo. Exemplos desses grupos funcionais habitualmente presentes nos materiais das lentes de contacto são os grupos hidroxilo, amino, amido, tio e carboxi, e seus derivados funcionais. Monómeros tendo os grupos atrás referidos que são apropriados para utilização no invento incluem sem limitação: ésteres hidroxialquílicos de ácidos não saturados polimerizáveis, tais como acrílico, metacrílico, fumárico, maleico, etc.; ácidos não saturados, tais como acrílico, metacrílico, fumárico, maleico, etc.; Lactams N-vinílicos heterocíclicos, tais como N-vinil pirrolidona, etc.; amidas não cíclicas tais como N-(1,1-dimetil-3-oxobutil)-acrilamida; ésteres amino alquílicos de ácidos não saturados tais como 2-aminoetilacrilato, metacrilato, fumarato, ou maleato; ésteres mercapto alquílicos de ácidos não saturados tais como acrilato, metacrilato, fumarato ou maleato 2-mercaptoetílico. Particularmente apropriados como monómeros para este fim são ésteres hidroxialquílicos de ácidos não saturados polimerizáveis, tais como ácidos acrílico, metacrílico, itacónico, fumárico e maleico. Entre esses ésteres, metacrilato hidroxietílico (HEMA) tem sido usado bastante extensivamente.

Corantes reactivos úteis, de acordo com o presente invento, incluem os habitualmente referidos como "corantes reactivos que formam ligações éter". Estes corantes contêm grupos reactivos que reagem com celulose a fim de formar uma ligação éter e são geralmente descritos em Fiber-Reactive Dyes, Chapter VI, por W.F. Beech, SAF International, Inc., New York (1970), aqui incorporado como referência. A Patente dos E.U.A. No. 4.553.975 de Su também apresenta exemplos típicos de corantes comercializados que podem ser utilizados de acordo com o presente invento.

Entre os corantes reactivos preferidos capazes de ser usados de acordo com o presente invento encontram-se os que têm as fórmulas gerais II ou III



em que D é o radical de um corante orgânico; R é um grupo que atrai electrão orgânico divalente capaz de levar à retirada do electrão dos átomos de carbono aos quais está ligado directamente ou através de um sistema conjugado, activando assim o mesmo; X é hidrogénio ou halogénio, incluindo F, Cl e Br; e Y é um grupo separável; ou suas misturas.

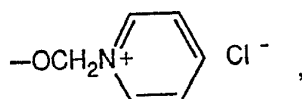
O radical D pode vantajosamente ser o radical de um corante azo, ftalocianina, azometina, nitro ou antraquinona.

O grupo -R- divalente é vantajosamente ligado directamente a um carbono nuclear aromático de D, ou está a ele ligado por meio de um grupo alifático tal como um grupo alquilenos, por exemplo um grupo alquilenos. Com a maior preferência, -R- encontra-se ligado directamente a um átomo de carbono nuclear de D.

Grupos R divalentes apropriados incluem -CO-, -SO₂-, -SO-, -NHCO-, -NHSO₂-, -SO₂NH-, etc. Com a maior preferência -R- é -SO₂-, -SO₂NH-, -CO- ou -NHCO-.

Quando X é halogênio, é com a maior preferência cloro ou bromo.

Grupos Y separáveis apropriados incluem -Cl, -Br, -OH, di-alquilo inferior amino,

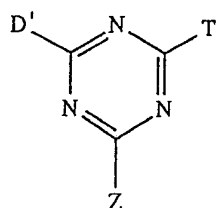


-SO₂-fenilo, -OSO₃⁻Z⁺ onde Z⁺ é um catião, -O-SO₃R₁ ou -OSO₂R₁ onde R₁ em cada caso é alquilo, aralquilo ou alcarilo. Um catião Z⁺ é de preferência o catião de um metal alcalino, por exemplo Na⁺.

Vantajosamente, quando R₁ é alquilo, é alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, de preferência alquilo com 1 a 4 carbonos, incluindo por exemplo, metilo, etilo, isopropilo, butilo, etc. Quando R₁ é alcarilo, é de preferência fenilo substituído por alquilo inferior, tal como toloilo ou xililo, e quando R₁ é aralquilo, é de preferência alquilo inferior enefenilo, tal como benzilo ou fenetilo.

"Inferior" sempre que aqui usado define grupos tendo até 7 átomos de carbono, de preferência até 4 átomos de carbono.

Também, a utilização de corantes halotriazina, especialmente corantes clorotriazina, tais como Cibacron^R Blue 3R comercializado por Ciba Geigy Corporation, é contemplada pelo presente invento. Estes têm tipicamente a fórmula



onde D' é um radical de um corante orgânico ligado directamente ao anel triazina ou através de um agente de ligação apropriado, T é uma porção solubilizadora, halogénio ou outro D', e Z é halogénio, de preferência fluoro, cloro, ou bromo, com maior preferência fluoro ou cloro, com a maior preferência cloro. Quando dois grupos halogénios estão presentes eles podem ser iguais entre si ou diferentes. Quando estão presentes dois grupos D', eles podem ser iguais entre si ou diferentes.

Os exemplos que se seguem irão ilustrar o presente invento. Estes exemplos devem ser considerados apenas como ilustrativos, sem qualquer limitação do âmbito do presente invento. Estes exemplos ilustram que o processo para a preparação de lentes de contacto com coloração sobre pelo menos uma porção da sua superfície pode ser aperfeiçoado pela adição de um sal de fosfónio quaternário à solução de coloração.

EXEMPLO 1: Dois grupos de 5 lentes de contacto Cibasoft^R HEMA (comercializadas por Ciba Vision Corporation) são submetidos a coloração. O primeiro grupo é colocado numa solução de coloração (pH 12,20) compreendendo 1 ml de 0,05% Cibracon^R Navy F-G (comercializado por Ciba Geigy Corporation), 1 ml de Na₃PO₄.12H₂O (10% aq.) e 0,1 ml de 5% brometo tetrabutílfosfónio (aq.). O segundo grupo é colocado numa solução de coloração idêntica exceptuando o facto de se omitir o brometo de tetrabutílfosfónio (pH 12,24). Ambos os grupos são colocados durante 30 minutos a 45°C na sua respectiva solução. Cada lente é então extraída com 10% de glicerina a 80°C durante 2 horas, sendo extraída de novo em água desionizada a 80°C durante 1 hora, e em seguida extraída em solução salina tamponada a 80°C durante 1 hora.

Os resultados da coloração são examinados visualmente e por espectro visível. A inspecção visual revela que as lentes que são submetidas a coloração numa solução contendo brometo de tetrabutílfosfónio como catalisador (Grupo I) têm uma cor azul consideravelmente mais escura do que as lentes submetidas a coloração não usando qualquer catalisador (Grupo II).

A transmissão das lentes coradas de acordo com o invento (Grupo I) é de 6%, enquanto que a transmissão das lentes de acordo com a técnica habitual (Grupo II) é de 50%.

Este exemplo ilustra que o processo para a preparação de lentes de contacto com coloração em pelo menos uma parte da sua superfície pode ser aperfeiçoado pela adição de um sal de

REIVINDICAÇÕES

1ª. - Processo aperfeiçoado para a preparação de lentes de contacto coloridas sobre pelo menos uma parte da sua superfície aperfeiçoado, apresentando os passos de formação de uma solução de coloração tendo um corante reactivo e aplicando a solução de coloração a um material para lentes de contacto hidrogel polimérico, caracterizado por compreender a adição de uma quantidade eficaz de um sal quaternário de fosfónio à referida solução de coloração antes do passo de aplicação.

2ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido sal de fosfónio quaternário ser um sal de tetra-(C₁-C₄-alquil)fosfónio.

3ª. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido sal de fosfónio quaternário ser um haleto de tetra-(C₁-C₄-alquil)fosfónio.

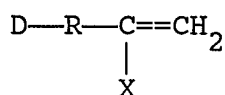
4ª. - Processo de acordo com a reivindicação 3, caracterizado por o referido sal de fosfónio quaternário ser um cloreto ou brometo de tetra-(C₁-C₄-alquil)fosfónio.

5ª. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o referidos sal de fosfónio quaternário ser um brometo de tetra-(C₁-C₄-alquil)fosfónio.

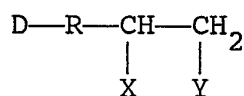
6ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1 caracterizado por compreender os passos de manter a referida solução de coloração a uma temperatura variando entre aproximadamente 30° e 60°C; adicionar o material das lentes de contacto à referida solução; remover o referido material das lentes de contacto da

referida solução após um período de tempo préseleccionado; e remover a solução não reagida do referido material das lentes.

7ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida solução de coloração compreender um corante reactivo da fórmula II ou III



(II)



(III)

em que D é o radical de um corante orgânico; R é um grupo que atrai electrão orgânico divalente capaz de levar à retirada do electrão dos átomos de carbono ao qual ele está ligado directamente ou através de um sistema conjugado, activando assim o mesmo; X é hidrogénio ou halogénio; e Y é um grupo separável; ou suas misturas.

8ª. - Processo de acordo com a reivindicação 6 caracterizado por a referida solução de coloração compreender um corante reactivo da fórmula II ou III tal como foi definido na reivindicação 7.

9ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizado por a referida solução de coloração compreender um corante halotriazina.

10ª. - Processo de acordo com a reivindicação 9, caracterizado por o referido corante halotriazina ser um corante clorotriazina.

11ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida solução de coloração tendo nele um

sal de fosfónio quaternário ter uma temperatura variando aproximadamente entre 30° e 60°C durante o referido passo de aplicação.

12ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por a referida solução de coloração tendo um sal de fosfónio quaternário ter um pH de pelo menos 10 durante o referido passo de aplicação.

13ª. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido material das lentes de contacto ser ou compreende metacrilato de hidroxietilo.

14ª. - Lentes de contacto caracterizada por serem produzidas por um processo que inclui o aperfeiçoamento da reivindicação 1.

15ª. - Solução para a coloração de lentes de contacto, caracterizada por compreender quantidades eficazes de um corante reactivo e um sal de fosfónio quaternário.

16ª. - Utilização da solução de acordo com a reivindicação 15 no processo de acordo com a reivindicação 1.

Lisboa, 6 de Agosto de 1991



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA