



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 600 16 580 T2** 2005.09.15

(12) **Übersetzung der europäischen Patentschrift**

(97) **EP 1 171 410 B1**

(21) Deutsches Aktenzeichen: **600 16 580.9**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/GB00/00765**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **00 907 783.5**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 00/63149**

(86) PCT-Anmeldetag: **03.03.2000**

(87) Veröffentlichungstag
der PCT-Anmeldung: **26.10.2000**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.01.2002**

(97) Veröffentlichungstag
der Patenterteilung beim EPA: **08.12.2004**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **15.09.2005**

(51) Int Cl.7: **C07C 67/297**

C07C 69/54, C08F 120/20, G02B 1/04

(30) Unionspriorität:

9908806 16.04.1999 GB

(73) Patentinhaber:

**CooperVision International Holding Co. LP, St
Michael, BB**

(74) Vertreter:

**Dr. Weber, Dipl.-Phys. Seiffert, Dr. Lieke, 65183
Wiesbaden**

(84) Benannte Vertragsstaaten:

**AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT,
LI, LU, MC, NL, PT, SE**

(72) Erfinder:

**HOLSTOCK, C., Barry, Surbiton, Surrey KT6 4AL,
GB; GLASBEY, Owen, Trevor, Camberley, Surrey
GU15 4AG, GB**

(54) Bezeichnung: **VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DIOLS**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingelegt, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

Verfahren zur Herstellung eines Diols

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung eines Diols. Das Diol kann anschließend als ein Monomer für die Herstellung einer Polymereinrichtung oder als eine hämokompatible Beschichtung, als medizinische Einrichtung, als wasserlösliches Polymermaterial, Anstrichmittel, als Überzugsmaterial in Wasser gelöst oder als eine Augeneinrichtung (wie eine Kontaktlinse) verwendet werden.

[0002] Polymere aus polymerisierbaren Monomeren haben weit verbreitete Verwendung. Beispielsweise werden Polymere als Additive für Beschichtungen, wie Anstrichmittel und Klebstoffe verwendet. Polymere werden auch zur Herstellung von Linsen, wie Kontaktlinsen, verwendet.

[0003] Polymere werden durch Polymerisieren einer oder mehrerer Typen von polymerisierbaren Monomeren hergestellt, wie durch Emulsions-Polymerisation, Lösungs-Polymerisation, Suspensions-Polymerisation oder Masse-Polymerisation. Das oder die Monomer(en) können in Gegenwart fakultativer Bestandteile, wie irgendeines der folgenden, polymerisiert werden: Emulgatoren, Stabilisatoren, oberflächenaktive Mittel, Initiatoren (wie Fotoinitiatoren), Inhibitoren, Dispergiermittel, Oxidiermittel, Reduziermittel, Viskositätsmodifiziermittel, Katalysatoren, Bindemittel, Aktivatoren, Beschleuniger, Klebrigmacher, Weichmacher, Verseifungsmittel, Kettenübertragungsmittel, oberflächenaktive Stoffe, Füllstoffe, Färbemittel, Metallsalze und Lösungsmittel.

[0004] Es gibt zahlreiche Literaturstellen für die Polymerisation polymerisierbarer Monomere. Beispielsweise kann man einige technische Lehren in „Emulsion Polymerization: Theory and Practice“ von D. C. Blackley, (veröffentlicht von Wiley in 1975) und „Emulsion Polymerization“ von F. A. Bovey et al. (veröffentlicht von Interscience Publishers 1965). Beispielsweise kann ein Polymer aus Monomeren, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Styrol, Butadien, Ethylenvinylacetat, Vinylester, C₉-, C₁₀- und C₁₁-Tertiärmonocarbonsäuren, Vinylchlorid, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidin, Vinylidenchlorid, Acrylnitril, Chloropren, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure hergestellt werden.

[0005] Beispiele weiterer Techniken für die Polymerisation polymerisierbarer Monomere kann man in „Vinyl- und verwandte Polymere“ von C. E. Schildknecht (New York: John Wiley & Sons 1952) und „Monomere Acrylester“ von E. N. Riddle (New York: Reinhold Publishing Corp. 1954) und A. G. Alexander/J. Oil Colour Chemists' Association [1962], 45, 12) sowie G. G. Greth und J. E. Wilson (J. Appl. Polymer Sci. [1961] 5, 135) finden.

[0006] In jüngerer Vergangenheit kann man eine technische Lehre bezüglich Polymerisationsmethoden in EP-A-0 622 378, EP-A-0 634 428, EP-A-0 632 622, EP-A-0 635 522, EP-A-0 633 273, EP-A-0 632 157, EP-A-0 630 908, EP-A-0 630 641, EP-A-0 628 614, EP-A-0 628 610, EP-A-0 622 449, EP-A-0 626 430 und EP-A-0 625 529 finden.

[0007] Wie oben erwähnt, ist eine spezielle Anwendung von Polymeren die Herstellung von Linsen, besonders von Kontaktlinsen oder Intraokularlinsen. Beispiele der technischen Lehre für die Herstellung von Kontaktlinsen kann man in der EP-A-0 359 539 finden, die ein Verfahren zur Bildung einer weichen Kontaktlinse beschreibt. Andere Dokumente, welche die Herstellung von Kontaktlinsen beschreiben, schließen die WO-A-9502617 ein, die eine Kontaktlinse beschreibt, welche aus einem Vinylpolymer mit Phosphoniumgruppen hergestellt wurde, die JP-A-06313009, die eine Kontaktlinse beschreibt, welche aus einem Polymer mit einer terminalen Phosphorylcholingruppe hergestellt wurde, die WO-A-9429756, die eine gasdurchlässige Okularlinse beschreibt, die aus einem Block-Copolymer und einer zweiten Polymerkomponente aufgebaut ist, die WO-A-9409042, die eine Kontaktlinse beschreibt, welche Polymer und einen UV-absorbierenden Bestandteil umfaßt, und die WO-A-9211407, die eine getönte Kontaktlinse beschreibt, welche ein Polymer und einen Farbstoff umfaßt, worin die Linse durch Einarbeitung eines Farbstoffs in ein hydrophiles Polymer hergestellt wird, während das Polymer gebildet wird. Weitere Dokumente beschreiben die Herstellung von Kontaktlinsen und dergleichen aus polymerisierbaren Monomeren, welche die EP-A-0 574 352, EP-A-0 439 894, EP-A-0 378 611 und EP-A-0 424 520 einschließen.

[0008] Obwohl Polymere ziemlich leicht aus polymerisierbaren Monomeren herstellbar sind, kann ein Problem darin bestehen, geeignete Monomere in einer zufriedenstellend reinen Form zuverlässig und billig zu bekommen. In dieser Hinsicht werden viele erwünschte polymerisierbare Monomere mit Verunreinigungen geliefert. Diese Verunreinigungen können schädlich für das Endprodukt sein und somit müssen sie vor der Polyme-

risationsreaktion unter Bildung des erwünschten Polymers entfernt werden.

[0009] Verunreinigungen, die besonders problematisch sind, sind Verbindungen, die als Vernetzer während der Polymerisation des Monomers wirken. Das Vorhandensein von Vernetzern verhindert und/oder hemmt die Bildung geradkettiger Polymere. Außerdem kann das Vorhandensein von Vernetzern in einem Monomer das Löslichmachen von herausgebildeten Polymeren verhindern.

[0010] Ein anderes Beispiel eines solchen Monomers ist Glycerylmethacrylat (GMA), welches ein bevorzugtes Monomer für die Herstellung von Kontaktlinsen ist. Beispiele von Dokumenten, welche die Verwendung eines solchen Monomers erwähnen, schließen die US-A-5,236,969, JP-A-04335007, GB-A-2,180,243 und EP-A-0 100 381 ein. Es gibt zwei größere Probleme mit GMA. Erstens variieren die Verunreinigungen oftmals von Ansatz zu Ansatz und machen es so schwierig, ren die Verunreinigungen oftmals von Ansatz zu Ansatz und machen es so schwierig, ein Standardreinigungsprogramm aufzustellen. Zweitens ist GMA ein sehr teures Monomer.

[0011] Es gab Versuche, GMA aus anderen Monomeren, wie Isopropylidenglycerylmethacrylat (IPGMA) herzustellen. Ein solches Verfahren zur Herstellung von GMA ist der US-A-4,056,496 beschrieben, worin das Verfahren eine Reaktion von IPGMA mit Schwefelsäure und Hydrochinon während 16 Stunden beschrieben ist.

[0012] Ein anderes Verfahren zur Herstellung von GMA, das auch in der US-A-4,056,496 erwähnt ist, schließt die Hydrolyse von Glycidylmethacrylat (GYMA) durch Behandlung von GYMA mit konzentrierter Schwefelsäure während 6 Tagen ein (M. F. Refojo [1965] Journal of Polymer Science 9, Seiten 3161–3170). Dieses Verfahren ist besonders unvorteilhaft, da die Zugabe von Mineralsäure zu GMA zur Bildung von Glyceryldimethacrylat, das ein Vernetzer ist, und verschiedenen anderen Dimethacrylaten führt.

[0013] Die Destillation von GMA zur Herstellung von gereinigtem GMA wird auch in der Technik praktiziert. Die Destillation ist jedoch schwierig und kostspielig. GMA ist hochsiedend, und daher sind die Kosten der Destillation hoch. Die Destillation ergibt typischerweise Verlust von 15 bis 20% des zu reinigenden Produkts. Außerdem kann GMA während der Destillation polymerisieren und wertvolles Monomer verlieren. Weiterhin ist die Anlage, die erforderlich sein kann, um die Destillation durchzuführen, zum Beispiel ein Verdampfer mit fallendem Film, teuer.

[0014] Selbstverständlich sind diese bekannten Methoden sehr arbeitsaufwendig und schließen die Verwendung gefährlicher Chemikalien, einschließlich toxischer Chemikalien und entflammbarer Lösungsmittel sowie gefährliche Verfahrensstufen ein.

[0015] Weitere Methoden zum Stand der Technik zur Herstellung von GMA-Polymeren sind in der U S-4,338,419, FR 8 207 595, WO99/0841 und Ezriev et al., Wyankomol. Soedin, Ser. B, 20 (10), 777-9, Hild, Makromol. Chem. 177, 1947–1973 (1976) und Beinert et al.: Die Makromolekulare Chemie, 175, 2069–2077 (1974) offenbart.

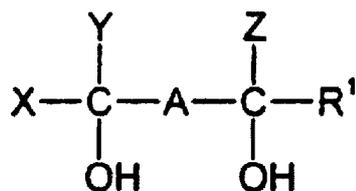
[0016] Die US-A-5,532,289 beschreibt ein Verfahren zur Bildung einer weichen Kontaktlinse. Entsprechend den Ansprüchen dieses Patents wird die Linse aus einem Copolymer geformt, das im wesentlichen aus 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (d.h. Glycerylmethacrylat [GMA]) und 2-Hydroxyethylmethacrylat besteht. Hydroxyethylmethacrylat wird manchmal als HEMA bezeichnet. Das Verfahren der UA-A-5,532,289 erfordert eine Vordestillationsstufe, in welcher GMA destilliert wird. Somit ist das Verfahren der UA-A-5,532,289 arbeitsaufwendig und kostspielig.

[0017] Die WO98/07055 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Okulareinrichtung (wie einer Kontaktlinse), die im wesentlichen aus GMA und HEMA besteht. Das Verfahren besteht aus den folgenden Stufen: a) Copolymerisieren eines zweiten Monomers und eines ersten Monomers, das daran geheftet eine Modifiziermittelgruppe trägt, um so ein erstes Polymer zu bilden, das mit der Modifiziergruppe verbunden ist, und b) Modifizierung der Gesamtheit oder von etwas der Modifiziergruppe, die mit dem ersten Polymer verbunden ist, um ein zweites Polymer zu bilden, das von dem ersten verschieden ist, um dabei die Okulareinrichtung zu bilden, die im wesentlichen aus GMA und HEMA besteht.

[0018] Die vorliegende Erfindung bemüht sich, die mit den bekannten Verfahren zur Herstellung von mit Polymeren verbundenen Probleme zu lösen.

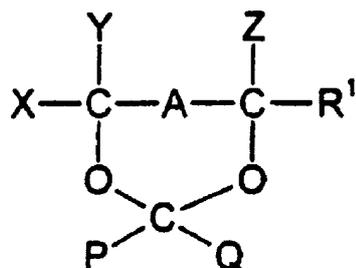
[0019] Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung bekommt man ein Verfahren zur Herstellung

eines polymerisierbaren Monomers der Formel I



(I)

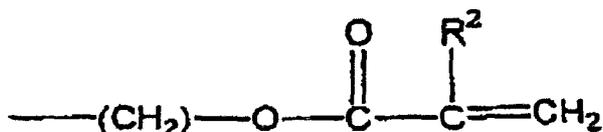
das die Stufe umfaßt, in denen man eine Verbindung der Formel II



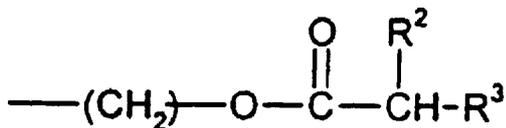
(II)

mit einer immobilisierten Säure in Berührung bringt,

worin X, Y, Z, P und Q unabhängig voneinander aus einer Hydrocarbylgruppe oder Wasserstoff ausgewählt sind, A(CH₂)_n ist, worin n 0 oder 1 ist und worin R¹ eine Gruppe der Formel



ist, worin R² unter H, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt wird oder R¹ eine Gruppe der Formel III ist,



(III)

worin R² unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und R³ unter ungesättigtem C₂₋₅-Alkyl ausgewählt ist.

[0020] Die vorliegende Erfindung kann eine Reihe von Vorteilen liefern.

[0021] Die vorliegende Erfindung hat den Vorteil, daß die Anwesenheit von Verunreinigungen, die als Vernetzer während der Polymerisation des Monomers wirken, vermindert oder vermieden wird. So liefert die vorliegende Erfindung ein Monomer, das zur Polymerisation in der Lage ist und dabei ein geradkettiges Polymer ohne Notwendigkeit, das Monomer vor der Polymerisation zu reinigen, bildet. Im Gegensatz dazu wird, wenn Monomer, zum Beispiel GMA, gemäß dem Stand der Technik verwendet wird, die Vernetzerkonzentration oftmals bereits zu hoch, um weitere Zugaben ohne Verschlechterung der mechanischen Eigenschaften des Endpolymers, wie eine Linse, zu bekommen. Dieser Vorteil der vorliegenden Erfindung wird bei der Polymerisation von GMA demonstriert. Das resultierende Polymer kann einfach in einem geeigneten Lösungsmittel, wie Wasser, aufgelöst werden.

[0022] Nach einem weiteren Aspekt wird das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung für die Herstellung einer Zusammensetzung bereitgestellt, die ein polymerisierbares Monomer der Formel I umfaßt.

[0023] Bei einer bevorzugten Ausführungsform des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung ist die Säure

eine starke Säure. Unter dem Begriff „starke Säure“ versteht man eine Säure mit einem pKa von weniger als 3.

[0024] Bei einem bevorzugten Aspekt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung wird die Säure auf einem Ionentauscherharz immobilisiert. Stärker bevorzugt ist die Säure eine starke Säure, die auf einem Anionenaustauscherharz fixiert ist. Noch stärker bevorzugt ist das Ionentauscherharz in Amberlyst 15, erhältlich bei Röhm and Haas, USA.

[0025] Der Begriff „Hydrocarbylgruppe“, wie er hier verwendet wird, bedeutet wenigstens ein C und H, und diese können gegebenenfalls einen oder mehrere andere geeignete Substituenten umfassen. Beispiele solcher Substituenten können folgende einschließen: Halogen-, Alkoxy-, Nitro-, Hydroxy-, Carboxyl-, Epoxy-, Acryl-, Kohlenwasserstoff-, N-Acyl- oder zyklische Gruppen usw. Zusätzlich zu der Möglichkeit der Substituenten, eine zyklische Gruppe zu sein, kann eine Kombination von Substituenten eine zyklische Gruppe bilden. Wenn die Hydrocarbylgruppe mehr als ein C erfaßt, dann brauchen jene Kohlenstoffatome nicht notwendigerweise miteinander verbunden zu sein. Beispielsweise können wenigstens zwei der Kohlenstoffatome über ein geeignetes Element oder eine solche Gruppe miteinander verbunden sein. So kann die Hydrocarbylgruppe Heteroatome enthalten. Geeignete Heteroatome liegen für den Fachmann auf der Hand und sind beispielsweise Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff.

[0026] Vorzugsweise ist die Hydrocarbylgruppe eine lineare oder verzweigtkettige Gruppe. Die verzweigtkettige Gruppe kann ein oder mehrere Verzweigungen enthalten.

[0027] Nach einem Aspekt kann die lineare oder eine verzweigte Hydrocarbylgruppe 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

[0028] Die lineare oder verzweigte Hydrocarbylgruppe kann gesättigt oder ungesättigt sein. Bei einem Aspekt kann die lineare oder eine verzweigtkettige Hydrocarbylgruppe gesättigt sein.

[0029] Vorzugsweise umfaßt die Hydrocarbylgruppe ein Alkylgrundgerüst. Das Grundgerüst kann durch eine oder mehrere Nicht-Alkylgruppen unterbrochen sein. Die Nicht-Alkylgruppen können unter Estern, Ethern und Kombinationen hiervon ausgewählt werden.

[0030] Nach einem Aspekt kann das Alkylgrundgerüst 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

[0031] Das Alkylgrundgerüst kann eine oder mehrere Alkylgruppen enthalten, die von dem Alkylgrundgerüst abzweigen. Nach einem Aspekt kann jeder Alkylverzweigung 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

[0032] Die Hydrocarbylgruppe kann eine zyklische Gruppe sein. In dieser Beziehung kann die Hydrocarbylgruppe eine einfache Ringgruppe oder eine polyzyklische Gruppe sein. Hier enthält der Begriff „polyzyklisch“ verschmolzene und nicht-verschmolzene Ringstrukturen, einschließlich Kombinationen derselben.

[0033] Wenigstens eine der zyklischen Gruppen der polyzyklischen Gruppe kann eine heterozyklische Gruppe (ein Heterozyklus) oder eine nicht-heterozyklische Gruppe sein.

[0034] Die zyklische Gruppe oder wenigstens eine der zyklischen Gruppen der polyzyklischen Gruppe kann eine gesättigte Ringstruktur oder eine ungesättigte Ringstruktur (wie eine Arylgruppe) sein.

[0035] Die Hydrocarbylgruppe kann ein oder mehrere C-, H-, O-, Si-, N-, P-Atome, Halogengruppen (einschließlich Cl, Br, und I), S und P enthalten. Nach dem bevorzugten Aspekt, wonach die Hydrocarbylgruppe ein Alkylgrundgerüst umfaßt, kann das Alkylgrundgerüst durch eine oder mehrere von irgendeinem oder mehreren der Atome C, N, O, Si, N, P, Halogen (einschließlich Cl, Br und I), S und P unterbrochen sein.

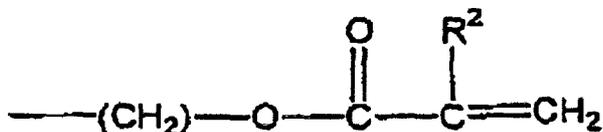
[0036] Vorzugsweise ist die Hydrocarbylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe.

[0037] Hier bedeutet der Begriff „Kohlenwasserstoffgruppe“ irgendeine Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkynylgruppe, eine Acylgruppe, wobei diese Gruppen linear, verzweigt oder zyklisch sein können, oder eine Arylgruppe. Der Begriff Kohlenwasserstoff enthält auch jene Gruppen, worin sie gegebenenfalls substituiert waren. Wenn der Kohlenwasserstoff eine verzweigtkettige Struktur mit Substituenten daran ist, kann die Substitution

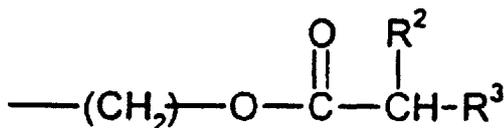
an jedem des Kohlenwasserstoffgrundgerüsts oder an der Verzweigung stehen, alternativ können die Substitutionen an dem Kohlenwasserstoffgrundgerüst und an der Verzweigung sein.

[0038] Die Kohlenwasserstoffgruppe kann 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome haben.

[0039] Wie oben erwähnt, ist R¹ eine Gruppe der Formel

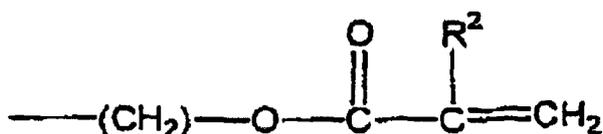


worin R² unter N, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist, oder R¹ eine Gruppe der Formel III ist



(III)

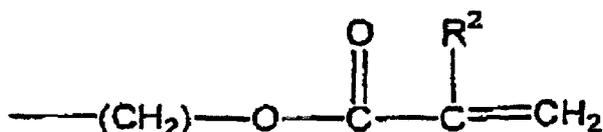
worin R² aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist und R³ aus einer ungesättigten C_{2,5}-Alkylgruppe ausgewählt ist. Bei einer sehr bevorzugten Ausführungsform ist R¹ eine Gruppe der Formel



worin R² CH₃ ist.

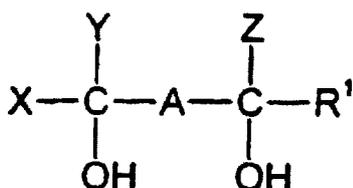
[0040] Vorzugsweise sind X, Y, P und Q der Formel in der vorliegenden Fassung unabhängig aus einer Hydrocarbylgruppe und Wasserstoff ausgewählt. Vorzugsweise ist die Hydrocarbylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe. Stärker bevorzugt ist die Hydrocarbylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Noch stärker bevorzugt, ist die Hydrocarbylgruppe unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt.

[0041] Bei einer sehr bevorzugten Ausführungsform ist X H, Y N, Z N, n = O, P ist CH₃, Q ist CH₃ und R¹ ist eine Gruppe der Formel



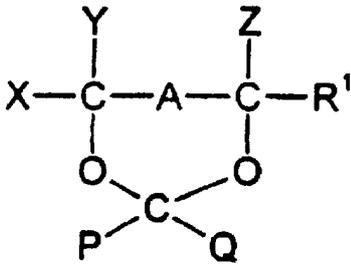
worin R² CH₃ ist.

[0042] So liefert bei einem äußerst bevorzugten Aspekt die vorliegende Erfindung ein Verfahren für die Herstellung eines polymerisierbaren Monomers der Formel I



(I)

und enthält die Stufe, in der man eine Verbindung der Formel II



(II)

mit einer immobilisierten Säure in Berührung bringt, worin

X ist H,

Y ist H,

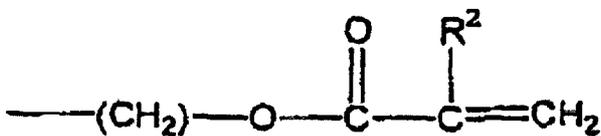
Z ist H,

A ist $(\text{CH}_2)_0$

P ist CH_3 ,

Q ist CH_3

und worin R^1 eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin R^2 CH_3 ist.

[0043] Mit anderen Worten, bei einem stark bevorzugten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung von Glycerylmethacrylat (GMA) mit der Stufe, in der man (2,2-1,3-Dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK) mit einer immobilisierten Säure behandelt.

[0044] In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren weiterhin die Bereitstellung eines Mittels, um die immobilisierte Säure zu enthalten, die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Berührung zu bringen und ein Gas durch die immobilisierte Säure zu leiten.

[0045] Vorzugsweise enthält das Gas Sauerstoff. Stärker bevorzugt ist das Gas Luft.

[0046] Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Abwesenheit einer organischen Säure in Berührung gebracht.

[0047] Vorzugsweise ist die Einrichtung, um die immobilisierte Säure zu enthalten ein Wirbelschichtreaktor.

[0048] Bei einem weiteren bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren ein Extrahieren des Gases aus der Einrichtung zur Aufrechterhaltung der immobilisierten Säure, nachdem das Gas durch die immobilisierte Säure hindurchgegangen ist. Das extrahierte Gas kann ein Reaktionsprodukt des Kontaktes der Verbindung der Formel II mit der immobilisierten Säure enthalten. Das Reaktionsprodukt kann die Formel $\text{P-C}(\text{O})\text{-Q}$ sein. Durch Entfernung des Reaktionsprodukts wird das Gleichgewicht $|\leftrightarrow| + \text{P-C}(\text{O})\text{-Q}$ zu I gedrückt. So wird die Umwandlungsrate und/oder Gesamtumwandlung von I erhöht. Eine im wesentlichen quantitative Umwandlung kann erhalten werden.

[0049] Bei einem bevorzugten Aspekt umfaßt das Verfahren der vorliegenden Erfindung die Stufe eines Polymerisierens des polymerisierbaren Monomers der Formel I. Jede typische, geeignete Polymerisationsmethode kann angewendet werden. Die bevorzugte Methode ist Polymerisation mit freien Radikalen, durch Wärme oder UV initiiert.

[0050] Gemäß einem bevorzugten Aspekt umfaßt das Verfahren nach der vorliegenden Erfindung weiterhin die Stufe eines Polymerisierens des polymerisierbaren Monomers der Formel I, um eine medizinische Vorrichtung, insbesondere eine Okulareinrichtung, wie eine Kontaktlinse, zu bekommen.

[0051] Die vorliegende Erfindung ist sehr vorteilhaft für die Herstellung von Okulareinrichtungen, wie Kontakt-

linsen (sowohl harte als auch weiche Kontaktlinsen), intraokulare Linsen, Intraokularlinsen und Interocornea-Implantate sowie Prothesen und Hydrogelgegenstände. In dieser Hinsicht ermöglicht die vorliegende Erfindung nicht nur die leichtere Herstellung der Okulareinrichtungen, sondern erlaubt auch eine größere Auswahl von möglichen Vernetzungsgraden und/oder -geschwindigkeiten, stärkere Kontrolle über jede der Eigenschaften Schrumpfung, Dimensionsbeständigkeit, Quellung, Wasserempfindlichkeit, Hydrophobizität oder Hydrophilizität oder Kombinationen hiervon in dem resultierenden Polymer.

[0052] Die medizinische Einrichtung und/oder das polymerisierbare Monomer und/oder die polymerisierbare Zusammensetzung kann auch herkömmliche zusätzliche Komponenten umfassen, wie ein oder mehrere Emulgatoren, Stabilisatoren, oberflächenaktive Mittel, Initiatoren (wie Fotoinitiatoren), Inhibitoren, Dispergiermittel, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel, Viskositätsmodifizierungsmittel, Katalysatoren, Bindemittel, Aktivatoren, Beschleunigungsmittel, klebrigmachende Stoffe, Weichmacher, Verseifungsmittel, Kettenübertragungsmittel, Vernetzungsmittel, Detergenzien, Füllstoffe, Farbstoffe, Metallsalze und Lösungsmittel.

[0053] Beispielhalber können die Detergenzien und Dispergiermittel Salze von Fettkolophonium und Naphthensäuren, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd niedrigen Molekulargewichts, Carboxylpolymere und -copolymere des geeigneten hydrophil-lipophilen Gleichgewichts, höhere Alkylsulfate, wie Natriumlaurylsulfat, Alkylarylsulfonate, wie Dodecylbenzolsulfonat, Natrium- oder Kalium-Isopropylbenzolsulfonate oder Isopropyl-naphthalinsulfonate, Sulfosuccinate, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, höhere Alkalimetallalkylsulfosuccinate, zum Beispiel Natriumoctylsulfosuccinat, Natrium-N-Methyl-N-palmitoyltaurat, Natriumoleylisethionat, Alkalisalze von Alkylarylpolyoxyethanolsulfaten oder -sulfonaten, zum Beispiel Natrium-tp-octylphenoxypolyoxyethylsulfat mit 1 bis 5 Oxyethyleneinheiten. Typische Polymerisationsinhibitoren, die verwendet werden können, schließen Hydrochinon, Monomethylether, Benzochinon, Phenothiazin und Methylenblau ein.

[0054] Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Farbstoff aus der Gruppe ausgewählt, die aus 2-Hydroxybenzophenon, Oxidiazolen, Salicylsäure, Resorcinolmonobenzoat, Benzotriazol, vorzugsweise 2H-Benzotriazol, Benzothiazoloazin, vorzugsweise 2N-Benzothiazoloazin, α -Cyano- β -phenylzimtsäure, Polyalkypiperidin und Derivate hiervon.

[0055] Vorzugsweise wird der Farbstoff unter Benzotriazol, insbesondere 2H-benzotriazol und Derivaten hiervon ausgewählt.

[0056] Die Zusammensetzung und/oder medizinische Einrichtung der vorliegenden Erfindung kann ein oder mehrere zusätzliche Co-Monomere umfassen. Beispiele der einen oder mehreren zusätzlichen Co-Monomeren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen ein (Alkyl- und Cycloalkyl-)acrylate, (Alkyl- und Cycloalkyl-)methacrylate, polymerisierbare olefinische Säuren, die freie Radikale bilden, einschließlich Alkoxy-, Alkylphenoxy-, Alkylphenoxy-(polyethylenoxid)-, Vinylester, Amin-substituierte (einschließlich quarternäre Ammoniumsalze hiervon) Nitril-, Halogen-, Hydroxy- und Säure-substituierte (beispielsweise Phospho- oder Sulfo-) Derivate hiervon und andere geeignete ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Reste einschließlich Kombinationen hiervon. Vorzugsweise enthalten die Alkyl- und Cycloalkylgruppen bis zu 20 Kohlenstoffatome, zum Beispiel (C_1 - C_2 -Alkyl- und C_1 bis C_{20} -Cycloalkyl-) Acrylate und (C_1 - C_{20} -Alkyl- und C_1 - C_{20} Cycloalkyl-)methacrylat. In weiteren Einzelheiten enthalten typische Co-Monomere eines der folgenden Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Isooctylacrylat, Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Eicosylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cycloheptylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Hydroxymethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Cycloheptylmethacrylat, Octylmethacrylat, Isooctylmethacrylat, Nonylmethacrylat, Decylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Eicosylmethacrylat, Dodecylacrylat, Pentadecylacrylat, Cetylacrylat, Stearylacrylat, Eicosylacrylat, Isodecylacrylat, Vinylstearat, Nonylphenoxy-(ethylenoxid)₁₋₂₀-acrylat, Octadecen-, Hexadecen-, Tetradecen-, Dodecen-, Dodecylmethacrylat, Pentadecylmethacrylat, Cethylmethacrylat, Stearyl-methacrylat, Eicosylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Nonylphenoxy-(ethylenoxid)₁₋₂₀-methacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäureanhydrid, Crotonsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ethylen-Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylamid, Methacrylamid, Methacrylamid-2-cyanoethylacrylat, 2-Cyanoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, t-Butylaminoethylmethacrylat, Glycidilacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycerylacrylat, Glycerylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidin, Siloxane, Silane und Gemische hiervon. Andere polymerisierbare Monomere sind in den US-A-2,879,178,

US-A-3,037,006, US-A-3,502,637, US-A-3,037,969 und US-A-3,497,485 beschrieben.

[0057] Bevorzugte Co-Monomere schließen irgendwelche der folgenden ein: Glycerylmethacrylat (GMA), 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-yl)-methacrylat (GMAK), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methacrylsäure, Acrylsäure, GYMA, N-Vinylpyrrolidon, Alkylmethacrylat (wie C₁₋₂₀-Alkylmethacrylate, stärker bevorzugt C₁₋₁₅-Alkylmethacrylate, noch stärker bevorzugt C₁₋₁₀-Alkylmethacrylate, weiter bevorzugt C₁₋₅-Alkylmethacrylate, wie Methacrylat), Alkylacrylate, (wie C₁₋₂₀-Alkylacrylate, stärker bevorzugt C₁₋₅-Alkylacrylate, weiter bevorzugt C₁₋₁₀-Alkylacrylate, besonders bevorzugt C₁₋₁₅-Alkylacrylate, wie Methacrylat), Arylmethacrylate, Arylacrylate, Diacetonarylamide, Arylamide, Methacrylamide, N-Alkylacrylamide, (wie C₁₋₂₀-N-Alkylacrylamid, stärker bevorzugt C₁₋₁₅-N-Alkylarylamide, weiter bevorzugt C₁₋₁₀-N-Alkylacrylamid, noch weiter bevorzugt C₁₋₅-N-Alkylacrylamid, wie Methacrylamid), N-Alkylmethacrylamid (wie C₁₋₂₀-N-Alkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C₁₋₁₅-N-Alkylmethacrylamid, weiter bevorzugt C₁₋₁₀-N-Alkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C₁₋₅-N-Alkylmethacrylamid, wie Methacrylamid), Vinylacetat, Vinylester, Styrol, andere substituierte Olefine, N-Dialkylacrylamid (wie C₁₋₂₀-Dialkylacrylamid, mehr bevorzugt C₁₋₁₅-Dialkylacrylamid, stärker bevorzugt C₁₋₁₀-N-Dialkylacrylamid, weiter bevorzugt C₁₋₅-N-Dialkylacrylamid, wie N,N-Dimethylacrylamid), N-Dialkylmethacrylamid (wie C₁₋₂₀-N-Dialkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C₁₋₁₅-N-Dialkylmethacrylamid, weiter bevorzugt C₁₋₁₀-N-Dialkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C₁₋₅-N-Dialkylmethacrylamid, wie N,N-Dimethylmethacrylamid), 3-Methacryloxypropyl-tris-(trimethylsilylsiloxy)-silane (TRIS-Monomer), Fluor-substituierte Alkyl- und Arylacrylate und -methacrylate (vorzugsweise solche, worin das Alkyl C₁₋₂₀-Alkyl, besonders bevorzugt C₁₋₁₅-Alkyl, noch stärker bevorzugt C₁₋₁₀-Alkyl- und noch weiter bevorzugt C₁₋₅-Alkyl ist) und Kombinationen hiervon.

[0058] Stärker bevorzugte Comonomere schließen irgendeins unter Glycerylmethacrylat (GMA), (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK), 2-Hydroxyethylmethacrylat (2-HEMA), Methacrylsäure und Acrylsäure oder Kombinationen hiervon ein.

[0059] Die Listen von Co-Monomeren enthalten auch substituierte Derivate jener Monomere, wie halogenierte Monomere, besonders fluorierte Monomerderivate und Acetal- und Ketalderivate.

[0060] Das polymerisierbare Monomer in der Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung und die einen oder weiteren Co-Monomere können so ausgewählt werden, daß die Zusammensetzung und/oder Okulareinrichtung nach der vorliegenden Erfindung im wesentlichen aus GMA und HEMA besteht.

[0061] Bei einem bevorzugten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung auch eine Okulareinrichtung (wie beispielsweise eine Kontaktlinse), die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten wird, wobei die Okulareinrichtung HEMA in Mengen von 80 bis 20%, GMA in Mengen von 10 bis 80 Gew.-% und gegebenenfalls ein vernetzendes polymerisiertes Monomer in einer Menge von 5% oder weniger umfaßt und worin die Okulareinrichtung weniger als 0,01 % Methacrylsäure enthält.

[0062] Nach einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der Formel II ein Derivat von GMA, wie (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK). GMAK kann unter Befolgung der technischen Lehre von Mori et al. ([1994] Makromoleküle 27, Seiten 35–39) und Oguchi et al. Polym. Eng. Sci. ([1990] 30, Seite 449) hergestellt werden. Dieses bevorzugte Verfahren nach der vorliegenden Erfindung ist auch von besonderem Interesse, da GMAK leicht aus billigen, handelsüblichen Materialien synthetisiert werden kann und in reinem Zustand, d.h. frei von den Substanzen, die normalerweise in gewerblichem GMA enthalten sind, besonders Vernetzungssubstanzen, hergestellt werden kann.

[0063] So ist bei einem Aspekt der vorliegenden Erfindung die Verbindung der Formel II ein Polymer oder Teil eines Polymers. Wie oben erklärt, ist jedoch die Verbindung der Formel II bevorzugt ein Monomer.

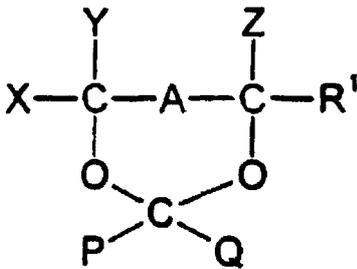
[0064] Ein gemäß der vorliegenden Erfindung hergestelltes Polymer kann als Knöpfe oder in einer Form gegossene oder im Schleudergußverfahren hergestellte Linsen erhalten werden.

[0065] Wenn eine Verbindung der Formel II mit einer immobilisierten Säure in Berührung gebracht wird, um ein polymerisierbares Monomer der Formel I zu bekommen, kann eine Säure durch die Reaktion gebildet werden. Beispielsweise, wenn (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK) mit immobilisierter Säure in Berührung gebracht wird, um GMA zu bekommen, wird in kleinen Mengen Methacrylsäure gebildet. Bei einer bevorzugten Ausführung der vorliegenden Erfindung wird die Säure nicht anschließend neutralisiert. Bei einer alternativ bevorzugten Ausführungsform, bei der die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung liefert, welche ein polymerisierbares Monomer der Formel I ergibt, umfaßt das Verfahren weiterhin die Stufe

eines Polymerisierens des polymerisierbaren Monomers der Formel I mit der Maßgabe, daß die polymerisierbare Monomierzusammensetzung nicht vor der Polymerisation neutralisiert wird. In bevorzugten Aspekten der vorliegenden Erfindung ist die Säure Methacrylsäure oder Acrylsäure.

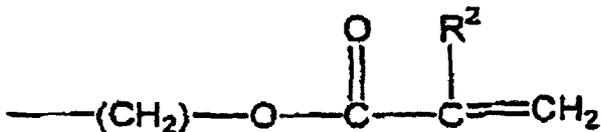
[0066] Das Weglassen der Neutralisation einer Säure vermeidet und/oder reduziert die Bildung von Vernetzer. Beispielsweise bei dem Aspekt der vorliegenden Erfindung, der oben beschrieben ist und worin GMAK mit einer immobilisierten Säure unter Bildung von GMA in Berührung gebracht wird, wird, wenn Methacrylsäure in der GMA umfassenden Zusammensetzung enthalten ist, neutralisiert, Glycerindimethacrylat wird gebildet (DGMA). Glycerindimethacrylat ist ein Vernetzer.

[0067] Somit ist ein weiterer Aspekt der, daß die vorliegende Erfindung ein Verfahren zur Herstellung eines Polymers liefert, das die Stufen umfaßt, bei denen man: (i) eine Verbindung der Formel II

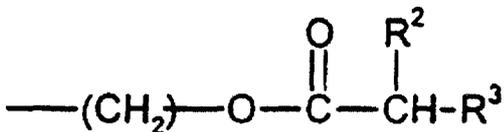


(II)

mit einer immobilisierten Säure, worin X, Y, Z, P und Q unabhängig voneinander aus einer Hydrocarbylgruppe oder Wasserstoff ausgewählt werden, $\text{A}(\text{CH}_2)_n$ ist, worin n 0 oder 1 ist und worin R^1 eine Gruppe der Formel

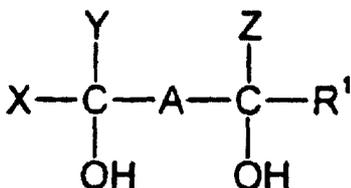


ist, worin R^2 unter N, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist oder R^1 eine Gruppe der Formel III ist



(III)

worin R^2 unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt sind und R^3 unter ungesättigten C_{2-5} -Alkylgruppen ausgewählt wird, derart in Berührung bringt, daß ein polymerisierbares Monomer der Formel I erhalten wird



(I)

und (ii) das polymerisierbare Monomer der Formel I mit der Maßgabe polymerisiert, daß in der polymerisierbaren Zusammensetzung vorhandene Säure nicht vor der Polymerisation neutralisiert wird.

[0068] Die Erfindung wird nun lediglich beispielhalber unter Bezugnahme auf die begleitende Zeichnung beschrieben, worin

[0069] [Fig. 1](#) ein Reaktionsschema eines bevorzugten Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung zeigt.

Beispiele

1. Umwandlung von GMAK in Glycerinmethacrylat (GMA)

[0070] Das Verfahren schließt die durch Säure katalysierte Hydrolyse des Ketals (GMAK) mit einem starken sauren Kationenaustauscherharz ein.

Verwendete Reagenzien

GMAK (mit Wasser gewaschen)	2000 ml
Entionisiertes Wasser	640 ml
Amberlyst 15 (feucht), Kationenaustauscherharz	20 g

[0071] GMAK wurde durch Umesterung von Methylmethacrylat und Solketal (2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan) hergestellt erhalten.

[0072] Vor Verwendung wurde das Amberlyst 15 (feucht) wiederholt mit entionisiertem Wasser gewaschen, um saure Verunreinigungen zu entfernen.

[0073] Vor der Verwendung wurde GMAK mit seinem eigenen Volumen an entionisiertem Wasser gewaschen, um Solketal zu entfernen. Wenn das GMAK eine hohe Konzentration an Solketal enthält, wird die Trennung schwierig. In diesem Fall wird Zugabe von weiterem entionisiertem Wasser leichtere Trennung bewirken.

[0074] Die Reagenzien werden in eine 3-Liter-Braunglasflasche gegeben, und ein langsamer Strom (6 l/min.) von filtrierter Luft wird durch das Gemisch 48 Stunden hindurchgeleitet.

[0075] Das Kationenaustauscherharz wird dann unter Verwendung eines Buchner-Trichters und -Kolbens abfiltriert. In dieser Stufe enthält das GMA typischerweise 20 bis 22% Wasser und 0,1% Methacrylsäure.

[0076] Das Filtrat wird zu einer 2-Literbraunglasflasche überführt, und ein rascher Strom von trockener, gefilterter Luft wird hindurchgeführt, um den Wassergehalt auf < 2% zu reduzieren. 50 ppm MeHQ werden in dem resultierenden Monomer aufgelöst, welches einen Methacrylsäuregehalt von < 0,1% hat.

2. Gießformen

[0077] 10 g GMA (hergestellt in Beispiel 1) wurden mit 10 g HEMA vermengt. Azoisobutyronitril (AIBN) (0,2%) wurde in dem Gemisch aufgelöst, welches dann filtriert wurde. Das Gemisch wurde in Polypropylenformen eingeführt, die zusammenmontiert waren, und 30 Minuten auf 102°C erhitzt. Die gehärteten Linsen wurden ausgestoßen und in Kochsalzlösung äquilibriumiert. Die resultierenden Hydrogellinsen hatten einen Wassergehalt von 60%.

3. Drehgießen

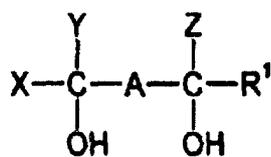
[0078] 10g GMA (hergestellt in Beispiel 1) wurden mit 10 g HEMA vermengt. Benzoinmethylether (0,2%) wurde in dem Gemisch aufgelöst, welches dann filtriert wurde. Das Gemisch wurde in PVC-Formen gefüllt, die für das Drehgießen gestaltet waren. Nach dem Durchgang durch eine UV-Lampenbank wurden die gehärteten Linsen aus den Formen entfernt, indem sie warmem Wasser ausgesetzt wurden, und dann in Kochsalzlösung äquilibriumiert.

4. Knöpfe

[0079] 10g GMA (hergestellt in Beispiel 1) wurden mit 10 g HEMA vermischt. Isopropyl-Perdicarbonat (0,1%) wurde in dem Gemisch gelöst, welches dann filtriert wurde. Das Gemisch wurde in Polypropylen-Knopfformen eingefüllt, die dicht verschlossen und in ein Wasserbad eingetaucht wurden. Nach 16 Stunden bei 32°C wurden die klaren farblosen Knöpfe ausgestoßen und auf 120°C 1 Stunde erhitzt, und man ließ mit einer Geschwindigkeit von 17°C/h auf 50°C abkühlen. Die Linsen wurden von den Knöpfen abgeschnitten und in Kochsalzlösung äquilibriumiert.

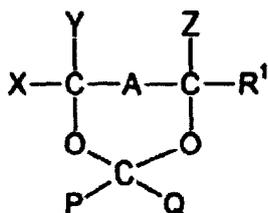
Patentansprüche

1. Verfahren zur Herstellung eines polymerisierbaren Monomers der Formel I



(I)

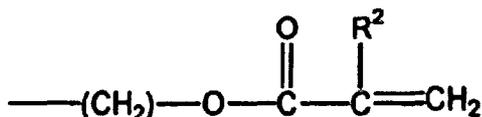
mit den Stufen, in denen man eine Verbindung der Formel II



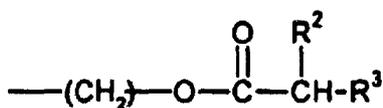
(II)

mit einer immobilisierten Säure in Kontakt bringt,

wobei X, Y, Z, P und Q unabhängig voneinander unter einer Hydrocarbylgruppe oder Wasserstoff ausgewählt sind, A (CH₂)_n ist, wobei n 0 oder 1 ist, und wobei R¹ eine Gruppe der Formel



ist, wobei R² unter N, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist, oder R¹ eine Gruppe der Formel III



(III)

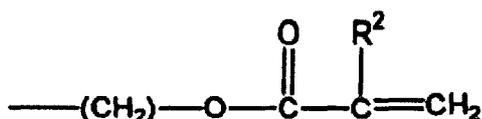
ist, wobei R² unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist und R³ unter einem ungesättigten C₂₋₅-Alkyl ausgewählt ist.

2. Verfahren nach Anspruch 1, wobei die Säure eine starke Säure ist.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, wobei die Säure an einem Ionenaustauscherharz immobilisiert ist.

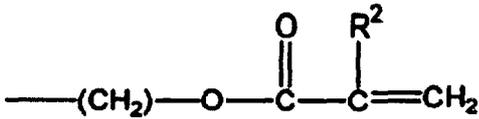
4. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei X und Y unabhängig voneinander unter Kohlenwasserstoffgruppen mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff ausgewählt sind.

5. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei R¹ eine Gruppe der Formel



ist, wobei R² CH₃ ist.

6. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei X N ist, Y H ist, Z N ist, P CH₃ ist, Q CH₃ ist, n = 0 und R¹ eine Gruppe der Formel



ist, in welcher R^2 CH_3 ist.

7. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, welches umfaßt, daß man eine Einrichtung bereitstellt, welche die immobilisierte Säure enthält, die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Kontakt bringt und ein Gas durch die immobilisierte Säure hindurchleitet.

8. Verfahren nach Anspruch 7, wobei das Gas Luft ist.

9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, wobei die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Abwesenheit eines organischen Lösungsmittels in Kontakt gebracht wird.

10. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 9, wobei die Einrichtung, welche die immobilisierte Säure enthält, einen Wirbelschichtreaktor umfaßt.

11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, wobei das Verfahren umfaßt, daß man das Gas von der Einrichtung, welche die immobilisierte Säure enthält, abzieht, nachdem das Gas durch die immobilisierte Säure hindurchgeleitet wurde.

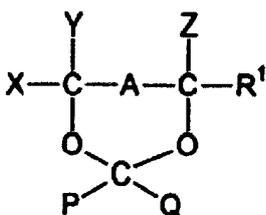
12. Verfahren nach einem der vorangegangenen Ansprüche, wobei das Verfahren weiterhin die Stufe umfaßt, bei der man das polymerisierbare Monomer der Formel I polymerisiert.

13. Verfahren nach Anspruch 12, wobei Säure, die bei dem Verfahren gebildet wird, vor der Polymerisation nicht neutralisiert wird.

14. Verfahren nach Anspruch 13, wobei die gebildete Säure unter Methacrylsäure und Acrylsäure ausgewählt ist.

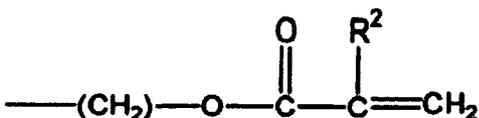
15. Verfahren nach Anspruch 12, 13 oder 14, welches weiterhin umfaßt, daß man aus dem Polymer eine Okularvorrichtung herstellt.

16. Verfahren zur Herstellung eines Polymers mit den Stufen, in denen man
(i) eine Verbindung der Formel II

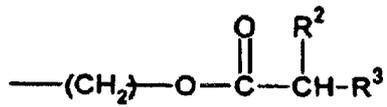


(II)

mit einer immobilisierten Säure in Kontakt bringt,
wobei X, Y, Z, P und Q unabhängig voneinander unter einer Hydrocarbylgruppe oder Wasserstoff ausgewählt sind, A $(\text{CH}_2)_n$ ist, wobei n 0 oder 1 ist, und wobei R^1 eine Gruppe der Formel



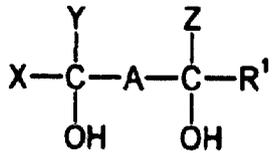
ist, wobei R^2 unter N, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist, oder R^1 eine Gruppe der Formel III



(III)

ist, wobei R² unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist und R³ unter einem ungesättigten C₂₋₅-Alkyl ausgewählt ist,

so daß ein polymerisierbares Monomer der Formel I bereitgestellt wird



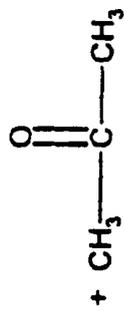
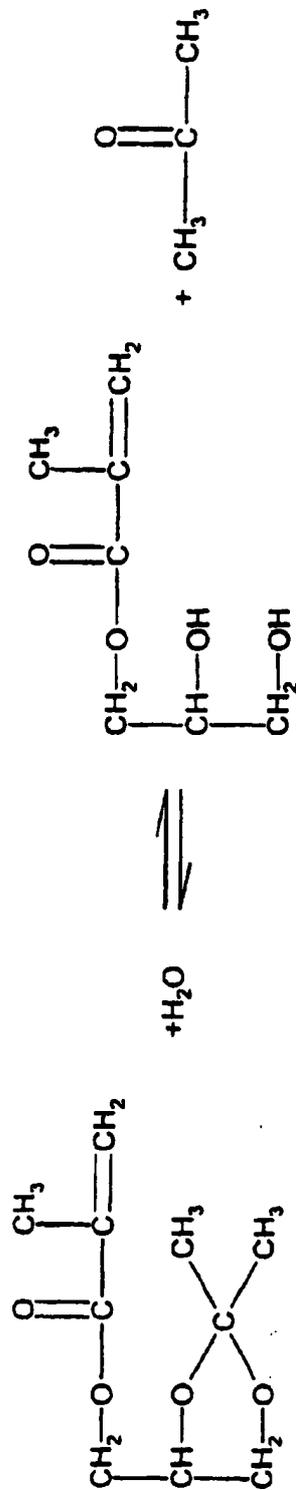
(I)

und

(ii) das polymerisierbare Monomer der Formel I polymerisiert unter der Bedingung, daß keine Säure, die in der polymerisierbaren Zusammensetzung vorhanden ist, vor der Polymerisation neutralisiert wird.

Es folgt ein Blatt Zeichnungen

Anhängende Zeichnungen



Figur 1