



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 89829 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 5)

G02B001/04 A

C08G077/46 B

C08F230/08 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

| | |
|--|---|
| (22) <i>Data de depósito:</i> 1989.02.24 | (73) <i>Titular(es):</i> CIBA-GEIGY AG. KLYBECKSTRASSE 141 4002 BALE CH |
| (30) <i>Prioridade:</i> 1988.02.26 US 160624 | |
| (43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1989.10.04 | (72) <i>Inventor(es):</i> KAI C. SU US J. RICHARD ROBERTSON US |
| (45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 11/93 1993.11.05 | (74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VITOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT |

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS MOLHÁVEIS, FLEXÍVEIS, PERMEÁVEIS AO OXIGÉNIO, CONTENDO UNIDADES ESTRUTURAIS DE COPOLÍMEROS EM CADEIA POLISSILOXANO-POLIOXIALQUILENO, E DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS QUE OS CONTÊM

(57) *Resumo:*

[Fig.]

40

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 89 829

REQUERENTE: CIBA-GEIGY., suíça, com sede em Klybeckstras
se 141, 4002 Basel, Suíça.

EPÍGRAFE: " PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS
MOLHÁVEIS, FLEXÍVEIS, PERMEÁVEIS AO OXI
GÉNIO, CONTENDO UNIDADES ESTRUTURAIS DE
COPOLÍMEROS EM CADEIA POLISSILOXANO-PO-
LIOXIALQUILENO, E DISPOSITIVO OFTÁLMICOS
QUE OS CONTÊM ".

INVENTORES: J.Richard Robertson e Kai Chiang Su.

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883. Estados Unidos da América do Norte, em
26 de Fevereiro de 1988, sob o n.º. 160,624.

MEMÓRIA DESCRITIVA

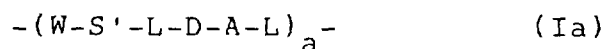
Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de polímeros, úteis no fabrico de dispositivos oftálmicos, tais como lentes de contacto e implantações intraoculares. Estes polímeros são copolímeros em cadeia contendo unidades de polisiloxanos e polioxiálcilenos, e que se caracterizam por uma associação vantajosa de propriedades úteis, tais como a) elevada permeabilidade a oxigénio, b) ex-

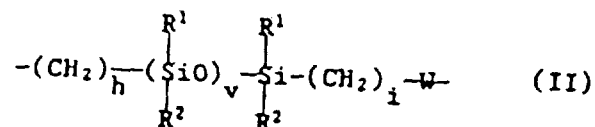
=====
CIBA-GEIGY AG
"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE POLÍMEROS MOLHÁVEIS, FLEXÍVEIS, PERMEÁVEIS AO OXIGENIO, CONTENDO UNIDADES ESTRUTURAIS DE COPOLÍMEROS EM CADEIA POLISSILOXANO-POLIOXIÁLQUILENO, E DISPOSITIVOS OFTÁLMICOS QUE OS CONTÊM"

celente poder molhável, c) flexibilidade e d) transparência óptica no meio ambiente ocular em que são utilizadas. Revelam-se ainda os dispositivos oftálmicos contendo os referidos polímeros e os métodos para tratar defeitos visuais mediante as referidas lentes de contacto.

O processo para a preparação dos referidos polímeros consiste em se proceder à polimerização convencional de um monómero reticulável, que apresenta um segmento S" de fórmula (Ia):



em que a é de 1 a 10; cada D representa -O- ou -N(R⁹)-; cada W representa uma ligação simples, -O- ou -N(R⁹)-; cada S' representa um segmento de fórmula (II):



em que h e i são de 1 a 6, v é de 2 a 300 e R¹ e R² são alquilo ou arilo; cada L é -BRB'-, -BR- ou -R-, em que B é B' são -C(=O)-, -C(=O)-O- ou -(=CO)-NH-, e cada R representa um grupo bivalente; e cada A representa uma cadeia polimérica de poli-C₂-C₆-oxialcilenos.

O presente invento refere-se a dispositivos oftálmicos, tais como lentes de contacto e enxertos intra-oculares e, em especial, se refere a lentes de contacto preparadas a partir de um copolímero em bloco, contendo unidades de polissiloxanos e de óxido de poli-oxialcenos, e que representam uma série vantajosa de propriedades úteis, tais como a) elevada permeabilidade ao oxigénio, b) bom poder molhante, c) flexibilidade e d) transparência óptica, no meio ambiente ocular em que são utilizadas.

Conhece-se bem a utilização de materiais contendo siloxanos de vários géneros, para a preparação de dispositivos oftálmicos.

Assim, as patentes norte-americanas nos. 3,996,187; 3,996,189; 3,341,490 and 3,228,741 revelam lentes de contacto obtidas a partir de poli-(organossiloxanos) contendo materiais de enchimento. Ao passo que tais lentes de contacto são geralmente flexíveis e apresentam uma elevada permeabilidade ao oxigénio, recomenda-se a utilização de materiais de enchimento, tal como sílica, a fim de aumentar a resistência ao alongamento ou à tracção, geralmente bastante insuficientes. Além disso, estas lentes de borracha de silicone são tipicamente hidrofóbas e lipófilas, ao mesmo tempo.

A patente norte-americana nº 3.808.178 revela lentes de contacto rígidas preparadas a partir de copolímeros de um acrilato ou metacrilato de poli-siloxanilo-alquilo e um acrilato ou metacrilato de alquilo. Os monómeros e polímeros desta patente são hidrófobos e são incompatíveis com materiais hidrófilos, tal como metacrilato de hidroxietilo. Embora estas lentes de contacto apresentem uma elevada permeabilidade ao oxigénio, elas são, no entanto, algo rígidas.

A patente norte-americana nº 4.136.250 descreve hidrogéis de um copolímero de cerca de 20 a cerca de 90% de um monómero hidrófilo (ou de uma mistura de monómeros

hidrófilos e hidrófobos) e de cerca de 10 a cerca de 80% de siloxano poli-olofínico (macrómero), que se podem utilizar na preparação de uma lente de contacto. Geralmente, estes hidrogéis, de acordo com as indicações fornecidas pelos autores da patente, possuíam um índice de intumescência de cerca de 10 a cerca de 12%. No entanto, descobriu-se que a presença de quantidades substanciais de água nestes hidrogéis reduz a permeabilidade ao oxigénio desses materiais.

Na patente norte-americana nº 4.153.641 refere-se, especificamente, a lentes de contacto preparadas a partir de um polímero de um poli-organossiloxano contendo grupos vinílicos como grupos terminais, ou dos seus copolímeros com outros monómeros. Os produtos exemplificados nessa patente são de natureza hidrófoba.

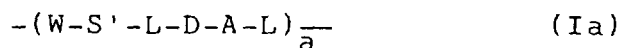
A patente norte-americana nº 4.486.577 diz respeito a copolímeros constituídos por cerca de 8 a 70% de um macrómero de poli-siloxano contendo, pelo menos, dois grupos vinílicos, e por 30 a 92% de um monómero, pelo menos, predominantemente insolúvel na água, para tornar os polímeros apropriados, por ex., para a preparação de lentes de contacto. De uma maneira geral, as lentes de contacto de acordo com a técnica anterior são insuficientemente hidrófilas, em termos de poder tensioactivo (humectabilidade superficial), para poderem ser aceitáveis aos profissionais versados em lentes de contacto, muito embora elas possam possuir uma elevada permeabilidade ao oxigénio, ou tais lentes de contacto apresentam uma adequada humectabilidade, mas a sua hidrofilia está associada a uma intumescência na presença de água, o que tende a reduzir a sua permeabilidade ao oxigénio.

O presente invento tem por finalidade de eliminar as referidas desvantagens e ainda outros inconvenientes inerentes à técnica anterior, idealizando dispositivos oftálmicos, tais como lentes de contacto e enxertos corneais, que possuam um elevado índice de humectabilidade superficial

e um elevado grau de permeabilidade ao oxigénio, no meio ambiente aquoso em que são utilizados; esta finalidade pode ser conseguida pela utilização de um polímero em bloco, reticulado, contendo unidades de poli-siloxano e de óxido de polialcilenos.

Um outro objectivo do presente invento consiste num método de corrigir defeitos visuais, que se manifestem sob a forma de deficiências de refacção, aplicando à vista do paciente atingido, uma lente de contacto correctiva preparada a partir do referido polímero. Estes objectivos e ainda outros fins do presente invento tornar-se-ão aparentes pela leitura da seguinte descrição detalhada do invento.

Uma forma de realização do presente invento refere-se a um polímero ópticamente transparente, estável em condições de uma hidrólise, biologicamente inerte, humectável, flexível, permeável a oxigénio, e oftalmologicamente aceitável, e a um dispositivo, tal como uma lente de contacto, apresentando pelo menos um teor de água de 10%, quando intumescida no seu meio ambiente em que é utilizada, e que se prepara a partir de um polímero reticulado constituído por um monómero reactivo contendo um segmento S' de fórmula Ia,

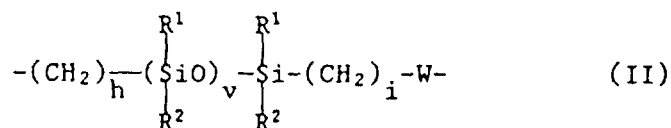


em que a é igual a 1 - 10;

cada um de D representa oxigénio ou $-N(R^9)-$;

cada um de W representa uma ligação simples, oxigénio ou $-N(R^9)-$;

cada um de S' representa um segmento de fórmula II,

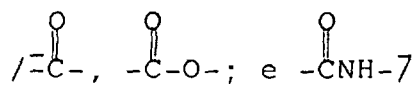


em que h e i representa um número inteiro de 1 a 6, y representa um número inteiro de 2 a 300, de preferência, um número inteiro de 2 a 75, mais preferentemente, de 2 a 50, e ainda mais preferentemente, de 10 a 50, e no caso mais preferido, representa um número inteiro de 15 a 50;

R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representa alquilo com um número máximo de 18 átomos de carbono, ou arilo com um número máximo de 12 átomos de carbono, de preferência alquilo inferior ou fenilo, e, mais preferentemente, metilo;

cada um de L representa --BRB'-- , --BR-- , --RB'-- or --R-- ; 7

cada um de B e B' é escolhido de



em que o grupo carbonilo se encontra ligado a A , S' , D ou P' ; cada um de R , independentemente um do outro, representa um grupo de ligação, bivalente, escolhido de

a) um grupo alifático bivalente, de preferência, alquilo, alcelino ou alcinilo, com um número máximo de 25 átomos de carbono, que poderá estar interrompido por oxi, carboniloxi, amino, aminocarbonilo, oxicarbonilo, ureído, oxicarbonilamino ou carbonilamino;

b) um grupo cicloalifático pentagonal a heptagonal, bivalente, contendo entre 5 a 25 átomos de carbono, e um grupo cicloalifático (pentagonal a heptagonal)- C_1 - C_{20} -alifático, bivalente;

c) um grupo arileno bivalente, contendo 6 a 25 átomos de carbono, de preferência, 7 a 15 átomos de carbono; e

d) um grupo aralquilo ou alcarilo, bivalente, contendo 7 a 25 átomos de carbono, de preferência, 8 a 16 átomos de carbono;

e) um grupo alcileno-arilo-alcileno bivalente, contendo 8 a 30 átomos de carbono, de preferência 8 a 16 átomos de carbono,

onde os grupos b), d) e e), podem eventualmente estar interrompido, nas suas fracções não-cíclicas, pelos mesmos grupos referidos no grupo a), e em que os anéis de arilo, nos grupos c) d) e e), podem ainda estar substituídos por um ou mais substituintes escolhidos de halogénios, de preferência flúor ou cloro, C₁-C₁₂-perfluoroalquilo; e cada um de A representa um bloco polímero de poli-C₂-C₆-oxialcilenos de fórmula III,



de que, de preferência, pelo menos 30%, mais preferentemente pelo menos 50%, mais preferentemente ainda, pelo menos 75%, e no caso mais preferido, 100% dos blocos de A, em qualquer um dos polímeros, representam

a) homopolímeros de oxialcilenos não contendo mais de 15 unidades de oxialcilenos, de preferência, não contendo mais de 10 unidades, mais preferentemente, não contendo mais de 7 unidades e, no caso mais preferido, não contendo mais de 4 unidades, ou

b) copolímeros de bloco de oxialcilenos contendo sub-blocos homopolímeros que não contêm mais de 15 unidades de oxialcilenos, de preferência, não contêm mais de 10 unidades, e mais preferentemente, não contêm mais de 7 unidades e, no caso mais preferido, não contêm mais de 4 unidades por sub-bloco;

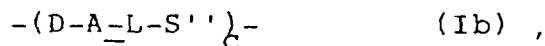
cada um dos grupos A apresenta um total de 1 a 1000 unidades de oxialcilenos; fórmula em que b é igual a 0 a 4, de preferência, é igual a zero a 1, e o átomo de oxigénio terminal, em cada unidade de fórmula III, pode ser substituído por -NR⁹

cada um de R^3 , R^4 , R^7 , e R^8 é escolhido do grupo formado por hidrogênio, halogênios (de preferência, flúor ou cloro, mais preferentemente, flúor), um radical alifático, aromático ou heterocíclico, escolhido do grupo formado por:

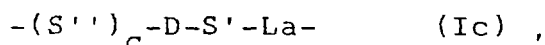
C_1-C_{16} - alquilo insubstituído, C_1-C_{16} - alquilo substituído, C_2-C_{16} - alcenilo insubstituído e C_2-C_{16} - alcenilo substituído, em que os substituídos alquilo e alcenilo são escolhidos de C_1-C_{16} - alcóxicarbonilo, C_2-C_{16} - alcenilóxicarbonilo, flúor, arilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, C_1-C_{16} - alcoxi, de preferência, C_1-C_8 - alcoxi, C_1-C_{16} - alcanoíloxi, ariloxi com um número máximo de 10 átomos de carbono, C_3-C_6 - alceniloxi, aroílo com um número máximo de 10 átomos de carbono, aroíloxi com um número máximo de 11 átomos de carbono, C_3-C_8 - cicloalquilo, C_3-C_8 - cicloalcoxi, C_3-C_8 - cicloalquilo-carboniloxi, C_3-C_8 - cicloalcoxi-carbonilo, oxacicloalquilo com um número máximo de 7 átomos de carbono, oxacicloalcoxi com um número máximo de 7 átomos de carbono, oxacicloalcoxi (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carbonilo, oxacicloalquilo (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carboniloxi, e arilo (com um número máximo de 10 átomos de carbono)-oxicarbonilo, e cada um dos referidos substituintes alquilo e alcenilo, por sua vez, está eventualmente substituído por C_1-C_6 - alquilo, flúor ou um grupo C_1-C_6 - alcoxi, desde que o grupo de alcoxi não esteja ligado a um átomo de carbono já ligado, por uma ligação simples, a um outro átomo de oxigênio; R^3 , R^4 , R^7 e R^8 são ainda escolhidos de arilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, C_3-C_8 - cicloalquilo e oxacicloalquilo com um número máximo de 7 átomos de carbono, cada um dos quais poderá ainda estar insubstituído ou substituído por um substituinte escolhido do grupo de substituintes para o referido grupo alquilo atrás indicado; cada um de R^5 e R^6 são escolhidos do mesmo grupo atrás referido para R^3 ; e R^5 e R^6 são ainda escolhidos do grupo formado por C_1-C_{16} - alcóxicarbonilo, C_2-C_{16} - alcenoíloxi, C_2-C_{16} - alcenilóxicarbonilo, e C_3-C_{16} - alcenoíloxi, cada um dos quais está insubstituído ou está substituído por flúor, arilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, ou C_1-C_{16} - alcoxi, e R^5 e R^6 são ainda es-

colhidos de ariloxi com um número máximo de 10 átomos de carbono, cicloalcoxi com um número máximo de 8 átomos de carbono, cicloalquilo (com um número máximo de 8 átomos de carbono)-carboniloxi, cicloalcoxi (com um número máximo de 8 átomos de carbono)-carbonilo, aroíloxi com um número máximo de 11 átomos de carbono, oxacicloalcoxi com um número máximo de 7 átomos de carbono, oxacicloalceniloxi com um número máximo de 7 átomos de carbono, oxacicloalcoxi (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carbonilo, oxacicloalquilo (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carboniloxi e ariloxi (com um número máximo de 10 átomos de carbono)-carbonilo, cada um dos quais poderá ainda estar substituído por flúor, C₁-C₆-alquilo ou C₁-C₆-alcoxi, á condição de qualquer substituinte, cujo átomo de oxigénio constitui o seu ponto de ligação ao resto da molécula, não seja um substituinte no mesmo átomo de carbono que está ligado, por uma ligação simples, a um outro átomo de oxigénio; além disso, 2 grupos adjacentes, escolhidos de R³ a R⁸, em conjunto com os átomos aos quais estão ligados, poderão formar um anel cicloalquilo pentagonal a octagonal, um anel oxacicloalquilo pentagonal a octagonal, ou um anel bicicloalquilo; e cada um de R⁹ é escolhido de hidrogénio, C₁-C₄-alquilo e fenilo e, de preferência, representa hidrogénio.

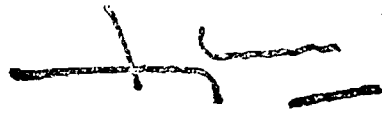
De preferência, o monómero contém segmentos de fórmula Ib,



ou de fórmula Ic,



e, ainda mais preferentemente, o referido monómero corresponde à fórmula I,



e, mais preferentemente, o referido monómero apresenta dois grupos vinílicos; sendo que nas referidas fórmulas, D, A, L, S', S'' são tal como atrás se define; e, em especial, o grupo terminal L, no âmbito de S'', representa -BR-, no caso de e ser igual a 1; e em que c representa um número inteiro de 1 a 10; e é igual a zero ou 1; 1 vez de c é igual a 1 - 10; La é escolhido de -BRB'- e -BR-; L' representa hidrogénio, P'-R-, P'-RB'-, P'-BRB'-; e L' representa hidrogénio, ou -P', ou, no caso de e ser igual a zero, representa também -D-S'-La-P'; e P' representa hidrogénio, amino, hidroxí, NCO, NCS, vinilo ou uma fracção contendo um grupo reticulável, susceptível de reticulação quando for levado a co-reagir com um agente de reticulação apropriado ou quando irradiado por raios actínicos.

Cada grupo A poderá apresentar entre 1 e 1000 unidades de oxialcilenos, de preferência 1 - 200 unidades, mais preferentemente 1 - 150 unidades e, ainda mais preferentemente, 1 a 100 unidades ou mais preferentemente ainda, 1 a 75 unidades e, no caso mais preferido, poderá conter 1 a 50 destas unidades.

Duas formas de realização muito preferidas do invento caracterizam-se pela circunstância de pelo menos 30% dos grupos A no polímero compreenderem 32% e 35% de polietileno glicol e 68% e 65%, respectivamente, de polipropileno glicol, neste caso, os blocos de polietileno glicol não têm mais de 3 unidades repetidas, de cada vez, e os blocos de polipropileno glicol não são constituídos por mais de 7 unidades repetidas, de cada vez.

No presente invento, todos os grupos, quer mencionados isoladamente, quer como parte integrante de um outro grupo, de preferência, são C₁-C₄-alquilo, tal como metilo, etilo, propilo e butilo, em especial, t-butilo, com a excepção de que grupos adjacentes em anéis de arilo não podem ser t-butilo ao mesmo tempo. Estes grupos alquilo podem ter cadeias lineares ou cadeias fechadas. Se o alquilo for um



substituente num anel de fenilo, de preferência, estará ligado na posição para. De preferência, grupos alcenilo, quer isoladamente, quer como parte integrante de um outro grupo, são C₂-C₄- alcenilo, tal como etenilo, propenilo e butenilo. Grupos arilo preferidos (quer isoladamente, quer como parte integrante de um outro grupo) são fenilo e naftilo, mais preferentemente, são fenilo. Os grupos arilo são, de preferência, ainda substituídos por C₁-C₄- alquilo, mais preferentemente, por t-butilo e, no caso mais preferido, por t-butilo ligado na posição para. Átomos de halogénios podem ser cloro, bromo, iodo ou flúor.

De preferência, cada um dos índices b é igual a 0 - 3, mais preferentemente, é igual a 0 - 2, e ainda mais preferentemente, é igual a 0 ou 1. Muito embora o grupo identificado pela fórmula I possa apresentar um grau de halogenação elevado, de preferência, estará isento de halogénios em 25%, mais preferentemente em 30%, ainda mais preferentemente em 40% e no caso mais preferido, encontra-se substancialmente isento de substituintes halogénios. Sempre que existam grupos cíclicos, quer de natureza carbocíclica ou heterocíclica, eles contém, de preferência, 5 a 6 átomos no respectivo anel e, os grupos heterocíclicos, de preferência, só contém átomos de carbono e um único átomo de oxigénio como átomos cíclicos.

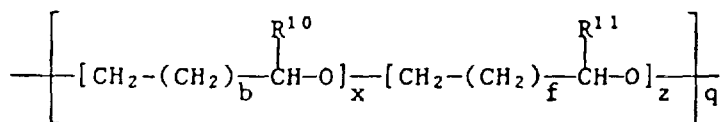
Um grupo bicicloalquilo abrange aqueles grupos, em que dois grupos adjacentes R, num segmento de fórmula III, em conjunto formam um anel e um deles constitui já um grupo cicloalquilo. Por outras palavras, dá-se a formação de um sistema de anéis condensados, constituído por dois grupos geminados R e pelo átomo de carbono ao qual estão ligados. Assim, por ex., se R³ for ciclopropilo e R⁴ for metilo, então R³ e R⁴, em conjunto com o átomo de carbono ao qual estão ligados, poderão ser (2,1,0)-ciclopent-2,2-di-ilo

Na fórmula I, no caso de b ser maior que 1, cada um dos múltiplos R⁵ e R⁶ poderá ser idêntico um ao

outro ou poderá ser diferente um do outro; no entanto, todos os grupos R^5 são preferivelmente idênticos e também todos os grupos R^6 são idênticos.

Segundo um dos aspectos do presente invento, cada um de R^3 a R^7 , existente numa única unidade de oxialcileno, é idêntico ao outro. De preferência, numa fracção das unidades de oxialcileno, R^3 a R^7 são todos hidrogénio. De preferência, o substituinte, R^8 representa alquilo com um número máximo de 16 átomos de carbono, alquilo com um número máximo de 16 átomos de carbono, substituído por alcoxi com um número máximo de 8 átomos de carbono, ou flúor, fênilo insubstituído ou substituído por flúor, alcoxi com um número máximo de 6 átomos de carbono ou alquilo com um número máximo de 6 átomos de carbono; benzilo em que o anel de fênilo está insubstituído ou substituído por flúor, alcoxi com um número máximo de 6 átomos de carbono ou alquilo com um número máximo de 6 átomos de carbono, ciclohexilo ou oxacicloalquilo com 4 ou 5 átomos de carbono no anel.

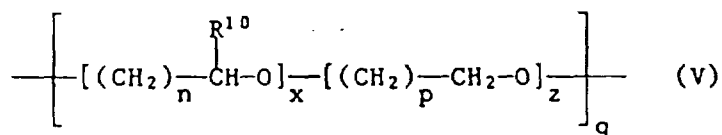
Uma forma de realização, altamente preferida, do presente invento refere-se a dispositivos oftálmicos humectáveis, de preferência, lentes de contacto, preparadas a partir de um polímero de fórmula I ou contendo segmentos de fórmula Ia, em que A corresponde à fórmula Iv,



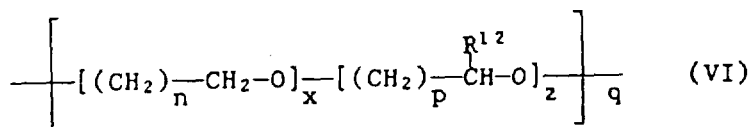
IV

em que b e f , independentemente um do outro, são iguais a 0-4, de preferência, iguais a 0 ou 1, mas não são idênticos, $(x+z)$ vezes q , em cada um dos grupos A, é igual a 1-1000, de prefe-

rência, igual a 1-200, mais preferentemente, igual a 1-150, ainda mais preferentemente, igual a 1-100, e ainda mais preferentemente, é igual a 1-75 e, no caso mais preferido, é igual a 1-50; e cada um de x e z é igual a 1-15, de preferência, é igual a 1-10, mais preferentemente, é igual a 1-7, e mais preferentemente ainda, é igual a 1-4; e R^{10} e R^{11} são escolhidos do mesmo grupo que em relação a R^8 . Duas formas de realização muito especialmente preferidas, de fórmula IV, que podem ser representadas pela fórmula V




em que n é igual a $b + 1$; p é igual a $f + 1$; n e p , independentemente um do outro, de preferência, são iguais a 1 - 3, mais preferentemente, iguais a 1 ou 2 e, mais preferentemente ainda, são iguais a 1; e x , z e q são tal como atrás se define; R^{10} representa um radical alifático, aromático ou heterocíclico, de preferência alquilo com um número máximo de 6 átomos de carbono, alquilo com um número máximo de 6 átomos de carbono, substituído por alcoxi com um número máximo de 6 átomos de carbono, ou flúor; fenilo insubstituído ou substituído por flúor, alcoxi com um número máximo de 6 átomos de carbono ou alquilo com um número máximo de 6 átomos de carbono; benzilo cujo anel de fenilo está insubstituído ou substituído por flúor; alcoxi com um número máximo de 6 átomos de carbono, ou alquilo com um número máximo de 6 átomos de carbono; ciclohexilo ou oxacicloalquilo com 4 ou 5 átomos de carbono no anel; ou representadas pela fórmula VI



em que n, p, x, z e q são tal como atrás se define na fórmula V e R^{12} , de preferência, é escolhido do mesmo grupo que R^8 , na fórmula V.

As unidades referenciadas por x e z podem ocupar posições aleatórias, posições em segmentos em blocos ou posições alternadas.

Aceita-se a existência de grupos hidroxilivres nas superfícies externas do polímero formado, na medida em que eles aumentam a humectabilidade, sem atrair moléculas de água para a estrutura de base do polímero. No entanto, é preferível que no polímero final haja o menor número possível de grupos hidroxilivres, quando se pretenda obter lentes de contacto com uma elevada permeabilidade ao oxigénio. Um método conveniente para a captação dos grupos hidroxilivres consistiria em fazê-los reagir com um grupo cromóforo. Grupos cromóforos típicos e úteis para este fim, incluem (sem excluir outros grupos cromóforos) os corantes reactivos a hidroxil, que se conhecem no ramo sob a marca registada de Remazol, e que são fabricados pela Hoechst Americana. Exemplos de corantes Remazol especialmente úteis são os seguintes:



No entanto, os polímeros deste tipo, contendo monómeros modificadores não-hidrófilos, com um teor em água inferior a 10%, quando totalmente intumescidos, não são apropriados para os fins do invento e terão de ser modificados por meio de um modificador hidrófilo.

Composto de fórmula I ou compostos contendo segmentos de fórmula Ia são modificados, fazendo-os reagir ou submetendo-se a polimerização com um modificador hidrófilo, co-reactivo ou copolimerização. O modificador hidrófilo pode ser introduzido, fazendo-o reagir, simultaneamente, com um grupo funcional presente em um ou mais dos símbolos R^3 e R^8 e/ou com um grupo funcional presente em L' e/ou L'' . Se o modificador hidrófilo for um composto mono-funcional (que não seja uma função vinílica), apenas irá modificar as propriedades do polímero e remata uma cadeia ou cadeia lateral, no ponto da reacção. Se, porém, o modificador hidrófilo apresentar duas ou mais grupos funcionais, isto é, contiver mais de um grupo funcional co-reactivo, ou pelo menos, um grupo vinílico co-reactivo, o modificador poderá actuar como monómero copolimerizável e/ou agente de reticulação. No entanto, o modificador hidrófilo não precisa de ser o único agente de reticulação, e nem sequer precisa de ser o único monómero copolimerizável presente. Se se utilizarem outros agentes deste género, poderão juntar-se quaisquer agentes de reticulação usuais e monómeros co-reactivos usuais, em proporções menores.

De qualquer maneira, o polímero que resultar da polimerização do monómero de fórmula I, não deverá apresentar um índice de reticulação superior a 25%, de preferência, superior a 20%, mais preferentemente, superior a 15%, e ainda mais preferentemente, superior a 10%, e mais preferentemente ainda, superior a 5%, e, no caso mais preferido, não deverá apresentar índice de reticulação superior a 2-3%.

O modificador hidrófilo tem a finalidade de manter o teor em água do polímero resultante a um nível de

10%, pelo menos, quando se encontra intumescido, no seu meio ambiente normal, em que será utilizado. Naqueles polímeros que carecem de um modificador hidrófilo, mas satisfaçam, mesmo assim, o valor limite atrás estabelecido, o objectivo do modificador consiste em aumentar o teor de água do polímero acima do valor observado na ausência de um modificador hidrófilo. No entanto, se o polímero, sem o modificador hidrófilo, for suficientemente hidrófilo, isto é, se o teor em água for pelo menos 10%, o modificador não precisa de estar presente, mas, de preferência, a sua presença será vantajosa. A presença, facultativa ou necessária, de um modificador, bem como a quantidade necessária deste modificador, dependem do teor em água do polímero desejado e de outras propriedades hidrófilas.

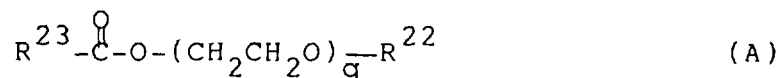
Geralmente, caso esteja presente, um comonomero vinílico hidrófilo será utilizado numa quantidade de cerca de 2% a cerca de 10, em peso, com base no polímero resultante. Com vantagem, não se utilizará mais de 5% de um comonomero hidrófilo vinílico se o composto de fórmula I apresentar um peso molecular acima de 8000. De uma maneira geral, se o composto de fórmula I tiver um peso molecular inferior a 4000, podem utilizar-se, no máximo, 10%, em peso, de um comonomero vinílico. Se o composto de fórmula I apresentar um peso molecular entre 4000 e 8000, então a quantidade máxima do comonomero vinílico varia entre 5% e 10%, em peso.

Para além do modificador hidrófilo, outros comonomeros que podem estar presentes no polímero são monómeros co-reactivos com o monómero de fórmula I, com a excepção de monómeros que são modificadores hidrófilos. Estes monómeros adicionais poderão estar presentes numa quantidade mínima de até 20%, aproximadamente, em peso, referido ao polímero resultante. Caso estes comonomeros sejam excessivamente hidrofobos, poderão juntar-se modificadores hidrófilos adicionais, a fim de se conseguir o teor em água apropriado.

O modificador hidréfilo é um monómero

que é co-reactivo com um monómero de fórmula I ou contendo unidades de fórmula Ia e, tipicamente, é escolhido do grupo formado por

aa) polietileno glicóis de fórmula



ou ab) pirrolidonas de fórmula



em que R^{22} representa hidrogénio ou C_1-C_7 -alquilo, de preferência C_1-C_4 -alquilo, g representa um número inteiro de 1 a 25,

ou ac) um composto de fórmula



em que R^{23} representa uma fracção polimerizável ou reactiva, escolhida de i) radicais, etilénicamente insaturados, de preferência vinilo, 1-metil-vinilo, 2-metilvinilo, ou alilo, ii) anidridos, iii) aminas, iv) ácidos, v) ésteres, vi) amidas, vii) éteres, viii) haletos de ácidos, R^{24} é escolhido de entre os significados indicados para R^{23} , e ix) grupos epoxi, em especial glicidilo, x) isocianatos e isotiocianatos e xi) hidroxí;

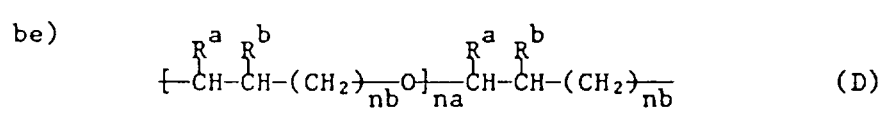
div é escolhido de

ba) um grupo alifático bivalente com um número máximo de 25 átomos de carbono, de preferência alquilo, alcenilo ou alcini-
lo que poderá estar interrompido por, ou apresentar como grupo
terminal, ou estar interrompido por ou apresentar como grupo
terminal, oxi, carboniloxi, amino, aminocarbonilo, oxicarboni-
lo, ureído, oxicarbonilamino ou carbonilamino;

bb) um grupo cicloalifático pentagonal a heptagonal, bivalente,
e um grupo cicloalifático (pentagonal a heptagonal)-C₁-C₂₀-
-alifático, eventualmente também interrompido por, ou apresen-
tando como grupo terminal, ou interrompido por e apresentando
como grupo terminal, grupos referidos no grupo ba), com a ex-
cepção de que os referidos grupos de intercalação não podem
estar presentes nas fracções cicloalifáticas mencionadas;

bc) um grupo arileno bivalente com 6 a 25 átomos de carbono,
insubstituído por pelo menos um substituinte escolhido de ha-
logénios, C₁-C₄-alquilo e C₁-C₁₂-perhaloalquilo;

bd) um grupo aralquilo ou alcarilo ou alcileno-arilo-alcileno,
bivalente, com 7 a 25 átomos de carbono, que está ininterrom-
pido ou interrompido, na fracção de alquilo, ou que apresenta
como grupo terminal, ou que está interrompido, na fracção de
alquilo, e que apresenta como grupo terminal, (por) um grupo de
intercalação ou um grupo terminal referido em ba), e cada um
dos referidos grupos aralquilo e alcarilo, contínuos, inter-
rompidos e contendo um grupo terminal, está ainda insubstituí-
do ou substituído por um substituinte escolhido de halogénio,
C₁-C₄-alquilo e C₁-C₁₂-perhaloalquilo;

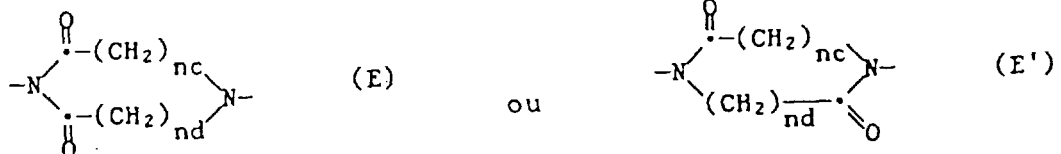


em que na representa um número inteiro de 8 a 100; e
 bea) R^a representa hidrogénio, R^b representa metilo e nb é
 igual a zero; ou
 beb) R^a significa metilo, R^b representa hidrogénio e nb é
 igual a zero; ou
 bec) R^a e R^b representa hidrogénio e nb é igual a 1;

nz representa um número inteiro de 1 até ao valor da valência
 de Hy e, no caso de nz ser inferior ao valor da valência de
 Hy, as restantes valências de Hy serão ocupadas por hidrogénios;

e Hy representa um grupo hidrófilo, escolhido de

ca) morfolino, radicais de amida cíclicos, com 5 a 7 átomos
 no anel, radicais de N,N-diamida cíclicos, saturados e insatu-
 rados com 5 a 6 átomos no anel, grupos de fórmula



com 6 a 7 átomos nos anéis, e em que nc e nd são escolhidos de
 0 - 2; e aminas cíclicas, pentagonais ou hexagonais; cada um
 dos quais está insubstituído ou substituído por hidroxí-C₁-C₅-
 -alquilo, carboxi ou alquilo inferior;

cb) tetrahidrofurfurilo;

cc) radicais mono-, di- ou poli-sacáridos, quer de cadeia li-
 near ou de cadeia cíclica, os seus correspondentes radicais de
 álcoois de açúcares, radicais de pentaeritritol, bem como radi-



cais de álcoois polivinílicos;

cd) radicais C₂-C₇- alquilo polihidroxilados; .

Outros modificadores hidrófilos, apropriados, que se podem utilizar vêm revelados no requerimento de patente depositado simultâneamente com o presente invento, sob o título de 'Monómeros modificadores hidrófilos', e cujos autores são F. Molock, R. Robertson e Kai Su.

Se P' representar $\text{HC}=\text{C}$, onde R^a e R^b

são tal como adiante se define ou contiver um grupo deste tipo

(por ex. $-\text{O}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O}-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\overset{\text{CH}_3}{\text{C}}=\text{CH}_2$), então o monómero de fórmula I poderá ser reticulado, na presença ou ausência de uma quantidade máxima, inferior a cerca de 50%, de preferência, uma quantidade máxima de cerca de 30%, mais preferentemente, até 10%, em peso, de outros comonómeros vinílicos, contando que estes comonómeros estejam substancialmente isentos de grupos hidroxí no produto final. Cada um de R^a e R^b representa hidrogénio, metilo ou ciano.

Se P' não contiver qualquer grupo vinílico, mas intervier na reticulação, P' conterà, por ex., um átomo de hidrogénio activo. Nestes casos, P', de preferência termina em OH, NHR^c (R^c significa hidrogénio ou alquilo inferior), um grupo de saída ligado directamente ao carbonilo de B ou de B', um grupo acilo de saída, usual, caso não esteja ligado daquela forma, SCN- ou OCN-. Então a reticulação será realizada, geralmente, por uma reacção de condensação ou de adição, com um monómero co-reactivo di- ou polifuncional. Assim, por ex., se P' for OH, então o grupo funcional do monómero co-reactivo poderá ser -NHR^c, -COOH, OCN-, SCN-, etc.; se P' for NHR^c, o grupo funcional do comonómero poderá ser um grupo acilo habitual, ou um acilo ligado a um grupo de saída usual; e se P' contiver OCN- ou SCN-, então o grupo funcional

co-reactivo poderá ser o grupo OH. De maneira similar, podem ser permutados os outros grupos funcionais co-reactivos, mencionados em termos de P' ou em termos de monómero co-reactivo (aqueles referidos como parte integrante de P' encontram-se no monómero co-reactivo e aqueles referidos como parte integrante do monómero co-reactivo fazem parte de P').

Comonómeros vinílicos e monómeros co-reactivos, apropriados para a condensação são referencidos mais adiante. No entanto, a lista apresentada não está completa e os técnicos do ramo facilmente poderão introduzir as modificações, suplementos e alternativas que acharem oportunos.

Se L' ou L'' for hidrogénio ou se ambos forem hidrogénio, ou terminam em P', e P' é hidrogénio, então pelo menos deverá estar presente uma fracção reticulável adicional como um dos grupos R³ a R⁸ ou como substituinte de um destes grupos. Estes grupos reticuláveis poderão também estar presentes como substituintes em um ou em mais de R³ a R⁸, ou em vez de um ou de mais de um de R³ a R⁸, mesmo quando ambos L' e L'' tenham grupos reticuláveis. Contudo, o índice de reticulação, no polímero reticulado, final, não deverá exceder os 10%, de preferência, não deverá ultrapassar os 5%, mais preferentemente, deverá situar-se a 1 a 4%, e no caso mais preferido, deverá variar entre 2 e 3%.

No polímero preparado a partir de monómeros de fórmula I, os grupos A não apresentam mais de 20 - 70%, de preferência, não contêm mais de 50% de polietileno glicol.

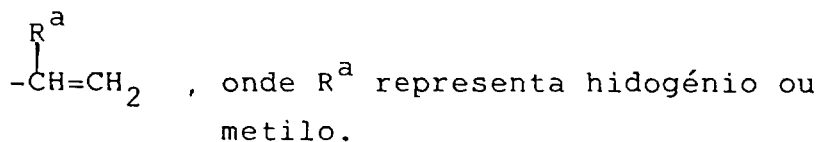
O número de unidades A e o comprimento da cadeia, bem como a natureza dos substituintes no segmento de polioxi-etileno, dependem do grau de humectabilidade que se desejar no polímero do composto de fórmula I. De uma maneira geral, quanto às suas propriedades superficiais, o polímero deverá ser suficientemente hidrófilo, de modo que o referido polímero apresente um ângulo de contacto, com água destilada,

e a 20° C, inferior a 60°, de preferência inferior a 40°, mais preferentemente, inferior a 25°, e mais preferentemente, inferior a 15°, e, no caso mais vantajoso, um ângulo de contacto inferior a 10°.

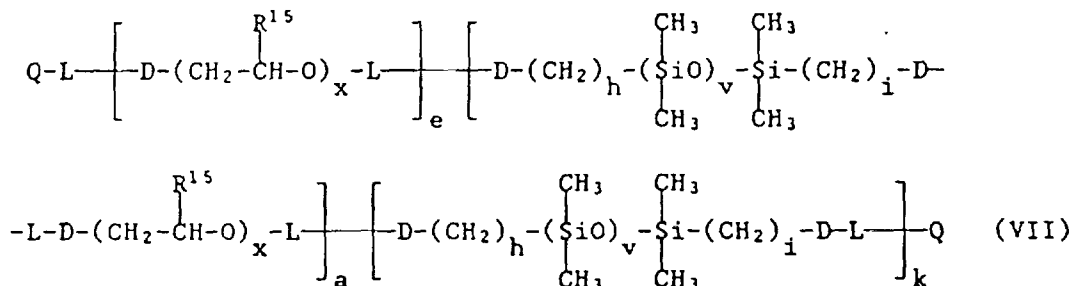
Quanto maior for o número de unidades de siloxanos, tanto maior será o número de unidades de oxialcilenos de que se necessitam para ajustar o ângulo de contacto dentro dos valores limites atrás estabelecidos.

Acrescentemos de que se deverá evitar utilizar um grande excesso de unidades de oxietileno insubstituído, uma vez que as unidades excedentárias poderão tornar o polímero mais susceptível de intumescer; à medida que água está a ser absorvida, tende a diminuir drasticamente a permeabilidade ao oxigénio dos polímeros em questão.

Polímeros reticulados preferidos são aqueles constituídos, essencialmente, por um polímero de um monómero bivinílico, de acordo com a fórmula I, em que R¹ e R² representam metilo, h e i são iguais a 2 - 4, v é igual a 2-20; A corresponde à fórmula IV, em que b é igual e zero; cada um de R¹⁰ e R¹¹, representa alquilo com um número máximo de 8 átomos de carbono, (x + z) multiplicado por q é igual a 4 - 40; e P' representa:

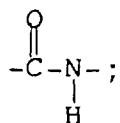


São especialmente preferidos aqueles polímeros de monómeros vinílicos reactivos de fórmula VII



em que Q representa $-\overset{\text{R}^a}{\text{C}}=\text{CH}_2$ e L representa B-R-B' ou B-R, um dos índices e e k é igual a 1 e o outro é igual a zero; R^a representa hidrogénio ou metilo; cada um de R representa um grupo arileno bivalente com 6 a 15 átomos de carbono, um grupo C₆-C₁₀ - arileno-amino-carboniloxi-C₂-C₆-alcileno, bivalente; ou um grupo C₃-C₁₅-cicloalifático, bivalente;

B e B', independentemente um do outro, representam $-\overset{\text{O}}{\parallel}{\text{C}}-\text{O}-$ ou



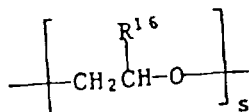
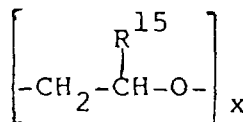
cada um de R¹⁵ representa alquilo com 1 a 6 átomos de carbono, ou misturas destes polímeros com unidades, em que R¹⁵ representa hidrogénio, de preferência, com a condição de que R¹⁵ só poderá ser hidrogénio num número máximo de cerca de 75%, mais preferentemente, num número máximo de 50%, e ainda mais preferentemente, num número máximo de 30% de qualquer uma das unidades;

cada um de x é igual a 4 - 200, de preferência, é igual a 4 - 75, de preferência, é igual a 6 - 70, mais preferentemente, é igual a 8 - 66; v é igual a 2 - 66, de preferência, é igual a 2 - 25, mais preferentemente, é igual a 2 - 20; i e h, independentemente um do outro, representam um número inteiro de

2, 3 ou 4; e a representa um número inteiro de 1 - 10, de preferência, de 1 - 8, mais preferentemente, de 1 - 6, e ainda mais preferentemente, de 1 - 4 e, no caso mais preferido, é um número inteiro de 1 - 2.

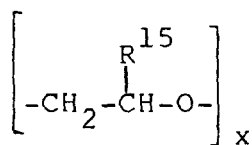
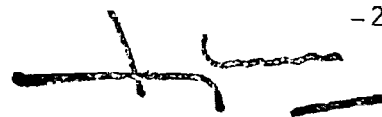
No âmbito desta forma de realização, altamente preferida, R^a representa metilo, mais preferentemente; mais preferentemente, L representa BRB', mais preferentemente, R representa-fenileno-, fenileno-substituído por metilo, $-CH_2CH_2OC(=O)NH-$ fenileno- ou $-CH_2CH_2OC(=O)NH-$ tolileno-; R^{15} representa metilo, x , mais preferentemente, é igual a 60 - 66; v , mais preferentemente, é igual a 15 a 20; a , mais preferentemente, é igual a 1 a 3; k , mais preferentemente, é igual a zero; e e , mais preferentemente, é igual a 1. Numa alternativa desta forma de realização, k é igual a 1 e a é igual a zero.

Uma forma de realização muito especialmente preferida diz respeito àqueles polímeros de monómeros de fórmula VII, em que cada grupo de

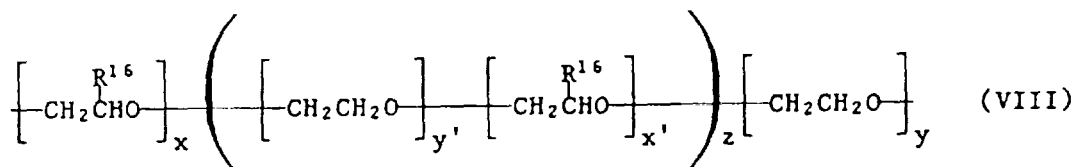


em que R^{16} representa alquilo com 1 a 4 átomos de carbono, mais preferentemente, representa metilo, e s representa um número inteiro de cerca de 6 a cerca de 200, de preferência, de cerca de 25 a cerca de 100, e, mais preferentemente, é um número inteiro de cerca de 50 a cerca de 75.

São igualmente muito preferidos aqueles polímeros de monómeros da fórmula VII, em que cada um dos grupos



corresponde à fórmula VIII

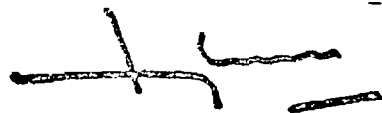


em que um de x e y é igual a zero e o outro e y' e x' , independentemente um do outro, são iguais a 1 - 20, e z representa um número tal que $x+y+zy'+zx' = 4$ a 1000.

Os monómeros vinílicos reactivos de fórmula I podem ser polimerizados, formando-se polímeros reticulados nas condições de polimerização usuais.

Caso se desejar, a mistura reaccional monómera poderá conter uma quantidade catalítica de um catalisador para a polimerização, habitual, de preferência, um catalisador de radical livre. Revestem-se de especial interesse os catalisadores habituais de peróxido e de azo, tais como peróxido de hidrogénio, peróxido de benzoílo, peroctoato de terc.-butilo, peróxido de benzoílo ou azo-bis-(isobutironitrilo).

Geralmente, a polimerização pode realizar-se a temperaturas compreendidas entre cerca de 20° e cerca de 150° C, durante um período de cerca de 1 horas e cerca de 24 horas. O período e a temperatura, numa reacção deste género, estão numa relação inversa. Assim, temperaturas escolhidas na escala superior da gama de temperaturas, geralmente, darão origem a períodos reaccionais próximos do limite inferior da



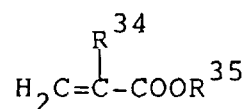
gama de tempos reaccionais. De preferência, a polimerização realiza-se na presença de raios actínicos, tal como luz ultra-violeta.

Consoante a natureza da mistura polímera, poderá vir a ser oportuno proceder a um tratamento térmico posterior ('cura') dos polímeros obtidos, por ex., a uma temperatura um tanto elevada, tal como a uma temperatura entre cerca de 60° e cerca de 150° C.

Para a preparação de lentes de contacto, a mistura polímera poderá ser moldada directamente na forma de uma lente de contacto, ou a polimerização poderá efectuar-se num molde cuja configuração seja apropriada para permitir um processo de elaboração posterior, por ex., num molde com a forma de um pequeno cilindro ou 'botão', que, em seguida, poderá ser submetido ao tratamento/transformação apropriado.

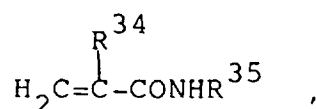
Na preparação do polímero do invento podem empregar-se, como diluentes ou agentes similares, quantidades pequenas, isto é, menos de 50%, de preferência, até 30% e, mais preferentemente, até a um valor máximo de cerca de 10%, em peso, de monómeros de vinilo copolimerizáveis, usuais, que não sejam modificadores hidrófilos, sob a forma de componentes copolímeros. No entanto, se o teor total em modificadores hidrófilos se situar dentro dos limites atrás referenciados, então poderão usar-se também os modificadores hidrófilos como os diluentes atrás mencionados. Monómeros de vinilo apropriados incluem:

acrilatos e metacrilatos de fórmula geral

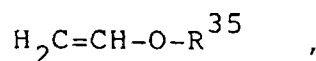


em que R³⁴ representa hidrogénio ou metilo e R³⁵ representa um

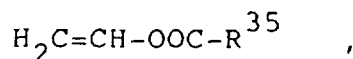
grupo alifático, cicloalifático ou aromático, de cadeia linear ou ramificada, contendo um número máximo de 20 átomos de carbono, e que está insubstituído ou está substituído por um ou mais grupos alcoxi, alcanóiloxi ou alquilo, com um número máximo de 12 átomos de carbono, ou por halogênio, em especial cloro ou, de preferência, flúor, ou C₃-C₅-polialcilenoxi com 2 a cerca de 100 unidades;
acrilamidas e metacrilamidas de fórmula geral



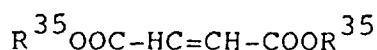
em que R³⁴ e R³⁵ são tal como atrás se define;
éteres de vinilo de fórmula



em que R³⁵ é tal como atrás se define;
ésteres de vinilo de fórmula geral



em que R³⁵ é tal como atrás se define;
maleatos e fumaratos de fórmula



em que R³⁵ é tal como atrás se define;
e hidrocarbonetos vinílicos substituídos de fórmula



em que R³⁴ e R³⁵ são tal como atrás se define.

Monómeros úteis incluem, por ex.,:

Acrilatos e metacrilatos de metilo, etilo, propilo, isopropilo,



butilo, etoxietilo, metoxietilo, etoxipropilo, fenilo, benzilo, ciclohexilo, hexafluoroisopropilo ou n-octilo, bem como as correspondentes acrilamidas e metacrilamidas; fumarato de dimetilo, maleato de dimetilo, fumerato de dietilo, éter metilvinílico, éter etoxietilvinílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, estireno de α -metilo, 1-hexeno, cloreto de vinilo, vinilmetilcetona, estearato de vinilo, 2-hexeno e metacrilato de 2-etilhexilo.

Mais preferentemente, os polímeros do presente invento estão isentos de unidades copolímeras daqueles monómeros de vinilo usuais, que não sejam modificadores hídrosfilos.

Os monómeros de vinilo de fórmula I podem ser preparados por métodos conhecidos per se.

Assim, por ex., os monómeros de fórmula I, de bivinilo, contendo siloxano/óxido de poli-alcileno, podem ser preparados, fazendo reagir um diol de siloxano de fórmula HO-(S')-H, em que -S'- representa um grupo de fórmula II, tal como se define atrás, com uma quantidade suficiente de um composto contendo um grupo reactivo, bifuncional, que apresente o grupo -X- ou -X-Y-, em que os grupos reactivos bifuncionais são isocianato, carboxi activado, tal como um anidrido, um haleto de ácido ou um éster de carboxi; ou é um grupo de saída, tal como um haleto, sulfato ou grupo similar, para se formar o correspondente derivado monómero enxertado com um grupo terminal, e contendo um grupo reactivo.

Em seguida, o derivado de siloxano enxertado, resultante pode ser levado a reagir com um diol de polioxialcileno de fórmula HO-(A)-H, em que -A- representa um grupo de fórmula III, atrás referida, para se formar o correspondente diol de polioxialcileno-siloxano-polioxialcileno. Em seguida, este diol pode ser levado a reagir com um monómero

vinílico contendo um grupo reactivo, que apresenta a fracção terminal $H_2C=C(R^a)-L-$, em que o grupo reactivo é um isocianato, carboxi activado, tal como um anidrido, um haleto de ácido ou éster de carboxi, ou representa um grupo de saída, tal como halogénio, sulfato ou um grupo similar, para se formar o correspondente derivado de divinilo, em que a é igual a 1. Num processo alternativo, os referidos dióis de polixialcilenosiloxano-poli-xialcilenosiloxano podem ser levados a reagir, de maneira sequencial, com um outro composto contendo um grupo reactivo, bifuncional, e que apresenta o grupo $-BR-$ ou $-BRB'-D-$, para se formar o correspondente derivado enxertado em posição terminal, bifuncional, que, seguidamente, reage com um diol de siloxano de fórmula $HO(S')-H$. Desta maneira é possível constituir dióis alternativos contendo unidades de polixialcilenosiloxano, de acordo com o valor de c , que poderá ser igual a $(a+e)$ ou $(a+k)$.

Em seguida, este diol poderá ser enxertado com um monómero vinílico contendo um grupo reactivo, que apresenta uma fracção terminal de $H_2C=C(R^a)-L-$, ou o diol pode reagir com uma quantidade suficiente de um composto contendo um grupo reactivo, bifuncional, para enxertar, em posição terminal, o diol com um grupo reactivo, tal como, por ex., um isocianato, etc. que, em seguida, reage com o composto contendo um grupo de vinilo, apropriado, tal como uma amina de vinilo ou um álcool vinílico, ou um outro monómero copolimerizável, contendo um grupo reticulável, para se obter o correspondente composto de fórmula I.

No entanto, em vez de se partir de um diol de siloxano de fórmula $HO-(S')-H$ e de constituir a sequência alternada até se chegar ao valor desejado de " a ", é também possível partir-se de um diol de polioxialcilenosiloxano de fórmula $HO-(A)-H$ e, após introduzir neste diol grupos reactivos, bifuncionais, como grupos de enxerto terminais, condensar este diol com um diol de siloxano até se atingir o desejado valor de " e "; em seguida, introduzem-se no diol grupos vinílicos como grupos terminais, tal como atrás se indica.



Os referidos monómeros vinílicos reactivos são geralmente polimerizados nas condições usuais de uma polimerização, com ou sem modificador hidrófilo de fórmula C, ou uma mistura de um modificador hidrófilo de fórmula C e de um monómero copolimerizável. Nos monómeros vinílicos que contanhm apenas um grupo de vinilo, poderá empregar-se uma quantidade pequena, por ex., entre cerca de 0,01 e cerca de 5%, em peso, com base no monómero de fórmula I, de um agente de reticulação habitual. Agentes de reticulação apropriados incluem monómeros diolefínicos, tais como:

acrilato e metacrilato de alilo, diacrilatos e dimetacrilatos de alcileno glicol e de polialcileno glicol, tais como dimetacrilato de etileno glicol, dimetacrilato de dietileno glicol, bem como dimetacrilato de propileno glicol; trimetilol-propano-triacrilato, tetra-acrilato de pentaeritritol, divinilbenzeno, éter divinílico, sulfona de divinilo, bis-fenol-A-diacrilato ou bis-fenol-A-dimetacrilato, bis-acrilamida de metileno, ftalato de dialilo, melamina de trialilo e diacrilato e dimetacrilato de hexametileno. Estas quantidades pequenas de um agente de reticulação podem também ser empregadas, caso isto se desejar, na polimerização do monómero de divinilo de fórmula I e VII.

Se os monómeros de fórmula I possuírem grupos hidroxí, isocianato, carboxílicos ou amino, livres, os agentes de reticulação apropriados conterão grupos co-reativos di- ou poli-funcionais, para que se dêem reacções de adição ou de condensação que ligam 2 ou mais cadeias.

Caso se desejar, a mistura monómera reacional poderá conter uma quantidade catalítica de um catalisador usual, de preferência, um catalisador de radical livre. Revestem-se de especial interesse os catalizadores habituais de peróxido e de azo, tais como peróxido de hidrogénio, peróxido de benzoílo, peroctoato de terc.-butilò, peróxido de benzoílo ou azo-bis-(isobutironitrilo).

Geralmente, as referidas reacções constituem pura e simplesmente reacções de adição ou de condensação e, tipicamente, realizam-se numa gama de temperaturas reaccionais compreendidas entre cerca de -10° C e cerca de 100° C, e, consoante a reactividade dos compostos específicos utilizados, na presença ou ausência de um diluente inerte e, eventualmente na presença facultativa de um catalizador de adição ou de condensação, caso isto seja desejável ou apropriado. Nas reacções que impliquem a presença de um isocianato ou de um haleto de ácido, com um diol, catalisadores facultativos, apropriados, incluem piridina e trietilamina.

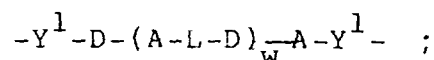
De acordo com mais uma forma de realização do presente invento, o dispositivo oftálmico, de preferência, uma lente de contacto, é preparada a partir de um polímero constituído, essencialmente, por um produto de adição (aduto) de um monómero de fórmula I. em que L' e L'' são grupos que apresentam uma insaturação distinta de uma insaturação etilénica, e

a) de um monómero de fórmula F



em que t representa um número inteiro de 2 a 4;

G^1 representa um radical alifático aromático, aralifático, carbocíclico ou heterocíclico, cuja valência corresponde ao valor de t , e que contém um número máximo de 24 átomos de carbono, ou, no caso de t ser igual a 2, poderá também representar um grupo bivalente de fórmula



em que A, L e D são tal como atrás se define, w representa um número inteiro de 0 a 8, Y^1 representa um grupo alifático bivalente, com um número máximo de 14 átomos de carbono, e que poderá estar interrompido por oxi, carboniloxi, amino, amino-


carbonilo, oxicarbonilo, ureído, oxicarbonilamino ou carbonilo um grupo hidrocarbílcarbonilo ou -aminocarbonilo, alifático, bivalente, com um número máximo de 14 átomos de carbono, e em que o grupo carbonilo encontra-se ligado, por uma ligação covalente, ao átomo de oxigénio ou à fracção $-N(R^9)-$, adjacente; um grupo cicloalifático, pentagonal, bivalente, contendo 5 a 14 átomos de carbono; um grupo arileno bivalente com 6 a 14 átomos de carbono; um grupo aralquilo ou alcarilo bivalente, contendo 7 a 14 átomos de carbono, um grupo cicloalifático-carbonilo pentagonal a heptagonal, bivalente, contendo entre 6 a 15 átomos de carbono, em que o grupo carbonilo está ligado, por uma ligação covalente, ao oxigénio ou à fracção $-N(R^9)-$ adjacente; ou um grupo arileno-, aralquilo- ou alcarilo-carbonilo ou -aminocarbonilo bivalente, em que o grupo arileno contém 6 a 14 átomos de carbono, o grupo aralquilo ou alcarilo contém 7 a 14 átomos de carbono e o grupo carbonilo está ligado, por uma ligação covalente, ao oxigénio ou à fracção $-N(R^9)-$ adjacente; ou Y^1 representa uma ligação directa, quando E^1 for hidrogénio;

E^1 representa hidrogénio, hidroxí ou amino, isocianato ou isotiocianato; e E^1 reage simultâneamente com L' ou L'' ; ou

a2) um modificador hidrófilo de fórmula C, contendo um radical R^{24} , que é escolhido de hidrogénio, hidroxí, amino, isocianato e isotiocianato, e que reage simultâneamente (co-reactivo) com L' ou L'' , ou

a3) uma mistura de um composto de fórmula F e fórmula C.

Com vantagem, para garantir um índice de reticulação adequado, de acordo com uma forma de realização do invento utiliza-se, pelo menos, uma quantidade mínima daqueles compostos em que t é igual a 3, por ex., cerca de 0,2%, em peso com base na quantidade do composto de fórmula I empregada. Geralmente, combina-se uma quantidade estequiometricamente equivalente dos compostos de fórmula I e F; no entanto, é possível empregar um ligeiro excesso de di- ou poli-isocianato ou de di-



ou poli-isotiocianato a fim de se assegurar um índice de reticulação adequado, o que garante a manutenção da estabilidade dimensional no produto final. Como mais uma alternativa, poderão empregar-se agentes de reticulação usuais, adicionais, para garantir um índice de reticulação suficiente, de modo a que o produto final conserve a sua estabilidade dimensional. Assim, além dos compostos de fórmula I e F e C, poderá também juntar-se à mistura reaccional, uma pequena quantidade, por ex., até cerca de 5%, em peso, de um di- ou tri-isocianato usual, tal como diisocianato de tolueno, diisocianato de isoforono, 4,4'-metileno-bis(fenilo-isocianato), metileno-bis(ciclohexilisocianato), tri-isocianato de melamina e compostos similares. Numa alternativa, no caso de se utilizar um excesso estequiométrico do isocianato, no âmbito da reacção de C, I e F, poderá juntar-se uma quantidade mínima, por ex., até cerca de 5%, em peso, de uma amina di- ou poli-funcional ou de um agente de reticulação hidroxilado. Agentes de reticulação apropriados incluem, por ex., etileno glicol, glicerol, dietileno glicol, etilenodiamina, etanolamina, trietanolamina, dietanolamina e compostos similares.

A reacção de adição entre os compostos de fórmula C, I e F e qualquer agente de reticulação adicional poderá realizar-se em condições conhecidas per se. Assim, os compostos podem ser pura e simplesmente misturados, na presença de um diluente inerte, se for necessário ou desejável, a uma temperatura reaccional entre cerca de 0° C e cerca de 100° C, de preferência entre cerca de 20° C e 80° C, e, eventualmente, na presença de um catalisador para a condensação, tal como trietilamina ou diacetato de di-n-butil-estanho.

Para a preparação de dispositivos oftálmicos, tais como lentes de contacto, a mistura reaccional poderá ser moldada directamente na forma de uma lente de contacto, ou a polimerização pode efectuar-se num molde cuja forma seja apropriada para um tratamento/transformação ulterior, tal como num molde com a forma de um pequeno cilindro ou 'botão',

que, em seguida, pode ser convenientemente transformado.

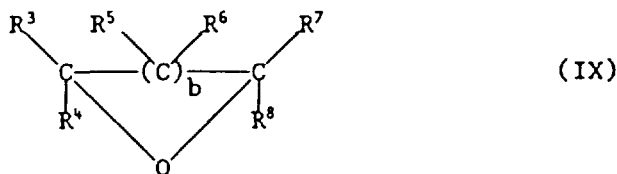
Os compostos de fórmula C e F são compostos conhecidos ou podem preparar-se por processo conhecidos per se.

Os compostos de fórmula C estão descritos em mais pomenor num requerimento de patente norte-americano depositado simultâneamente com o presente invento, sob o título de 'monómeros modificadores hidrófilos', e cujos autores são F. Molock, R. Robertson e Kai Su.

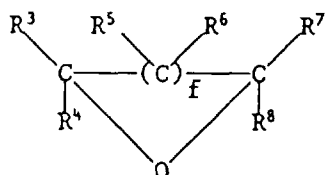
Os dióis de siloxano de fórmula HO-(S')-H são compostos conhecidos no ramo e muitos deles podem ser adquiridos fáclmente ao comércio especializado.

Também são conhecidos os dióis de polioxialcileno de fórmula HO-A-H, ou eles podem ser preparados por métodos conhecidos.

Assim, os polióis de fórmula HO-A-H são preparados, geralmente, através de uma reacção de adição de um epóxido de fórmula IX,



em que R³ a R⁸ e b são tal como atrás se define, com um outro epóxido de fórmula X,



(X)

em que R³ a R⁸ e f são tal como atrás se define, eventualmente na presença de um catalisador usual para a alquilação, a uma pressão atmosférica ou a pressões mais elevadas até cerca de 3000 KPa, e a temperaturas entre 0° C e cerca de 130° C, eventualmente na presença de um diluente inerte,. Caso se desejar antes da reacção dos epóxidos, poderá juntar-se à mistura reaccional um álcool, ácido ou uma amina, alifáticos, aromáticos ou cicloalifáticos, contendo um número máximo de 14 átomos de carbono, para preparar os correspondentes monoóis que terminam no grupo D.

Quando se empregarem misturas de diferentes epóxidos para se obter o polioli de fórmula HO-A-H, a reacção entre os epóxidos pode realizar-se, misturando os epóxidos para se formarem copolímeros estatísticos (aleatónios) ou terpolímeros, etc., ou a adição pode realizar-se de forma sequencial, com formação de copolímeros em blocos, contendo grupos hidroxil terminais. Catalizadores apropriados incluem óxidos e carbonatos de metais alcalino-terrosos, compostos de alquilo contendo zinco, alcóxidos de alumínio, hidratos de cloreto férrico, brometo férrico e acetato férrico, bem como a aplicação de radiações gama. A reacção poderá também ser iniciada pela presença de um glicol, tal como etileno glicol ou propileno glicol ou de um polioli com maior número de grupos funcionais, tal como sucrose, ou de uma amina, tal como etilenodiamina, toluenodiamina, etc. Geralmente, a duração da reacção depende,



em parte, do óxido de alcileno empregado, mas, geralmente, poderá durar menos de 1 hora até 20, 40 ou 60 horas. Assim, o óxido de etileno, de uma forma geral, é cerca de 3 vezes mais activo do que óxido de propileno, que, por sua vez, reage mais rápidamente do que o óxido de 1,2-butileno. A preparação de polioxietanos e politetrahidrofuranos é geralmente iniciada pela formação de sais de oxónio, com aberturas do anel, utilizando-se sais de trialquil-oxónio, sais de carboxónio, sais de acílio e sais similares.

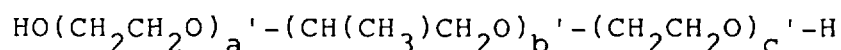
Dióis apropriados de fórmula HO-A-H incluem aqueles que se preparam a partir de epóxidos, tais como:

óxido de 1,2-propileno, óxido de 1,2-butileno, 1,2-epoxidecano, 1,2-epoxidodecano, 1,2-epoxioctano, 2,3-epoxinorborano, 1,2-epoxi-3-etoxipropano, 1,2-epoxi-3-fenoxipropano, éter 2,3-epoxipropil-4-metoxifenílico, tetrahidrofurano, 1,2-epoxi-3-ciclohexiloxipropano, oxietano, 1,2-epoxi-5-hexano, 1,2-epoxietilbenzeno, 1,2-epoxi-1-metoxi-2-metilpropano, óxido de perfluorohexilet oxipropileno, óxido de benziloxipropilano, e compostos similares. Além disso, podem empregar-se misturas dos referidos epóxidos. Convém mencionar de que determinados éteres cíclicos de fórmula IX ou X, em que b ou f, respectivamente representando 3, e a fracção carbocíclica do anel está substituída, não são susceptíveis de sofrerem polimerização quando empregados isoladamente, mas entram em reacções de copolimerização quando empregados com éteres cíclicos mais reactivos.

Comonomeros apropriados incluem, por ex., 2-metil-tetrahidrofurano e 3-metil-tetrahidrofurano. Além disso, muito embora se possa utilizar óxido de etileno como comonomero, os polímeros de óxido de etileno, na ausência de unidades mais hidrófobas, são tipicamente demasiado hidrófilos, absorvendo em demasia os fluidos aquosos, para poderem ter alguma utilidade para os fins do presente invento. Contudo, dióis copolímeros de óxido de etileno/óxido de propile-

no, em que 30 - 80%, de preferência mais de 50%, e mais preferentemente ainda, mais de 66% são constituídos por óxido de propileno, referidos a uma escala molar, são suficientemente hidrófobos, de modo que são essencialmente de natureza não-intumescente, num meio aquoso, e, mesmo assim, suficientemente hidrófilos, por forma a apresentarem um ângulo de contacto com a água inferior a 60°, de preferência inferior a 40°, mais preferentemente inferior a 25°, e ainda mais preferentemente, um ângulo de contacto inferior a 15° e, no caso mais preferido, inferior a 10°.

Muitos dióis polímeros de fórmula HO-A-H podem ser adquiridos ao comércio especializado. Assim, produtos diólicos apropriados incluem poloxâmeros de fórmula geral



em que b' apresenta um valor entre cerca de 16 a 100 e a soma de a' e c' varia entre cerca de 4 e cerca de 100. Exemplos dos referidos poloxâmeros, com os correspondentes valores de a', b' e c', incluem poloxâmero 101 (a' é igual a 2, b' é igual a 16, c' é igual a 2), poloxâmero 122 (a' é igual a 5, b' é igual a 21, c' é igual a 5), poloxâmero 181 (a' é igual a 3, b' é igual a 30, c' é igual a 3), poloxâmero 212 (a' é igual a 8, b' é igual a 35, c' é igual a 8), poloxâmero 231 (a' é igual a 6, b' é igual a 39, c' é igual a 6), poloxâmero 282 (a' é igual a 10, b' é igual a 47, c' é igual a 10), poloxâmero 333 (a' é igual a 7, b' é igual a 54, c' é igual a 7), e poloxâmero 401 (a' é igual a 6, b' é igual a 67, c' é igual a 6).

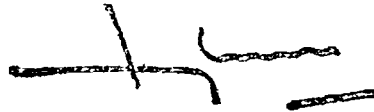
Estes poloxâmeros podem ser adquiridos, por ex., à BASF Wyandotte, sob a correspondente marca registada Pluronic^(R). São igualmente apropriados os 'poloxâmeros invertidos', que apresentam o polietileno glicol ligado, de cada lado, por polipropileno-glicol.

Polioxipropileno glicóis incluem produtos comercializados, cujo peso molecular varia entre cerca de 400 e cerca de 4000.

Como já se mencionou atrás, os polímeros que se utilizam para os fins do presente invento são aqueles que apresentam um ângulo de contacto retrocedente, a 20° C, inferior a 60°, de preferência inferior a 40°, mais preferentemente, inferior a 25°, ainda mais preferentemente, inferior a 15° e, no caso mais preferido, um ângulo de contacto retrocedente inferior a 10°. Com vantagem, a medição deste ângulo de contacto realiza-se, utilizando uma técnica modificada que lança mão de uma 'placa de Wilhelmy', tal como se refere, por ex., em / J.D. Androde, et al. Surface and Interfacial Aspects of Biomedical Polymers, Vol. 1, Surface Chemistry and Physics, Plenum Press, 1985_7. Segundo esta técnica, uma amostra padronizada (amostra-padrão) sob a forma de uma placa de dimensões conhecidas é mergulhada na solução humectante, água pura, a uma velocidade controlada, lenta, por ex., a uma velocidade de avanço ou de imersão de 2 a 20 mm por minuto.

Como já se referiu atrás, os polímeros que se utilizam para os fins do presente invento possuem um elevado grau de permeabilidade ao oxigénio. Mede-se a permeabilidade ao oxigénio, ou seja, $Dk(x10^{-10})$, adoptando uma técnica modificada, segundo ASTM D3985-81, na medida em que (a) se utiliza 21% de oxigénio, ou seja oxigénio do ar, em vez de 99-100% de oxigénio, (b) a área superficial da amostra utilizada é de 0,50 m² e não de 100 m², (c) e a humidade é mantida a um valor de 95 - 100% de humidade relativa, em vez de 0% de humidade relativa. A unidade de Dk é (mm.ml de O₂/cm².seg.mm-Hg).


Geralmente, as lentes de metacrilato de polihidroxietilo usuais, totalmente intumescentes, e que são fracamente reticuladas, apresentam um valor de $Dk(x10^{-10})$,



(mm.ml de O_2/cm^2 .seg.mmHg) de cerca de 5 a 7.

Os polímeros do presente invento, utilizados para a preparação de dispositivos oftálmicos, tal como uma lente de contacto, apresentam um valor de $Dk(x10^{-10})$ que, geralmente, é superior a 7, de preferência, é superior a cerca de 15, mais preferentemente, superior a cerca de 20 e, no caso mais preferido, é superior a cerca de 40.

Os seguintes exemplos servem apenas para ilustrar melhor o presente invento e não pretendem esgotar o alcance inventivo do presente invento. Todas as partes mencionadas, são partes ponderais, a não ser que haja qualquer menção em contrário.

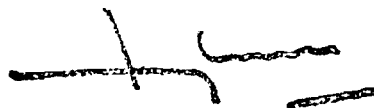


Exemplo 1:

1,0 mole de propileno glicol (préviamente seco mediante crivos moleculares de 4 Å) e 3%, em peso, de KOH são adicionados a um reactor de aço inoxidável, introduz-se nitrogénio (5 a 7 vezes) e evacua-se o reactor, até a pressão atingir 0 psig, durante um período de pelo menos 20 - 30 minutos. Durante este período, a mistura de reacção é gradualmente aquecida até 100° C. Pela introdução de uma corrente de azoto, o vácuo da mistura reaccional é levantado, até a uma pressão de cerca de 1 a 2 psig. Em seguida, adiciona-se 4 moles de óxido de etileno de modo a que a temperatura não exceda os 180° C e a pressão não ultrapasse 80 psig. A reacção do óxido de etileno procede até a pressão diminuir para 3 - 4 psig. Em seguida, juntam-se à mistura de reacção 11,5 moles de óxido de propileno de modo a não aumentar a temperatura para além de 180° C e para que a pressão não exceda 80 psig; a reacção procede até a pressão atingir 3 - 4 psig. Repetem-se as operações de adição do óxido de etileno e do óxido de propileno, nas mesmas razões molares, até se atingir o desejado peso molecular. Em seguida, destila-se a mistura,, a 100° C, até a 0 psig, para remover quaisquer óxidos residuais, após o que a mistura é neutralizada e seca. O diol 1 apresenta um peso molecular de 1480 e o diol 2 tem peso molecular de 4740. Tanto no diol 1 como no diol 2, os blocos de polietileno glicol não apresenta comprimento maior do que 3 unidades de óxido de etileno, ao passo que os blocos de polipropileno glicol são contituidos apenas por 7 unidades de óxido de propileno.

Exemplo 2

1,74 g (0,010 moles) de diisocianato de tolueno (TDI), 10 ml de cloreto de metileno anidro e 0,05 g de octoato de estanho são adicionados a um balão de 3 tubuladuras, de 0,25 litro de capacidade, anidro, e equipado com um termómetro, funil conta-gotas de pressão constante, tubo de entrada de nitogénio e



condensador, numa atmosfera de azoto anidro, 0,005 moles de um diol (exemplo 1), em 40 ml de cloreto de metileno anidro são adicionados ao balão, gota a gota, durante um período de 40 minutos, mantendo-se a temperatura inferior a 30° C. A reacção continua durante um período de 2 horas. Decorridas 2 horas, juntam-se rápidamente ao sistema reaccional, 14,65 g (0,010 moles) de poli-dimetilsiloxano com grupos (s) hidroxibutilo terminal, em 30 ml de cloreto de metileno anidro, e a reacção decorre durante um período adicional de 17 horas. Em seguida, juntam-se 1,74 g (0,010 moles) de diisocianato de tolueno; e, decorridas 3 horas, juntam-se 1,30 g (0,010 moles) de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA) e a mistura de reacção é agitada durante 18 horas. Decorrido este período de 18 horas, já não se detecta a banda referente ao isocianato no espectro do infravermelho. Em seguida, removem-se os componentes voláteis do sistema reaccional, mediante evaporação rotativa, num vácuo. O fluido viscoso, límpido, reactivo, é armazenado, ao abrigo da luz, e ao abrigo do calor para evitar a polimerização.

Junta-se ao fluído viscoso, límpido, 1% de Darocur 1173 (iniciador sob irradiação de UV) e a mistura é desgaseificada e misturada, por meio de evaporação rotativa, num vácuo. Em seguida, o material obtido é submetido a tratamento com raios UV, nos moldes apropriados, com uma intensidade luminosa de 2 a 3 miliwatts.

Exemplo 3

Realizam-se reacções semelhantes às referidas no exemplo 2. No, entanto, agora utilizam-se componentes reactivos com diferentes pesos moleculares e introduzindo-se as variações mencionadas na tabela 1. Os solventes são adicionados nas devidas proporções, consoante o peso dos materiais reagentes utilizados.

Tabela 1⁺)

| <u>Ex.</u> | <u>Diol</u> | <u>Silicone</u> | <u>TDI</u> | <u>HEMA</u> | <u>Octoato de estanho</u> | <u>Darocur</u> |
|------------|-------------|-----------------|------------|-------------|---------------------------|----------------|
| 3 | 40.03 | 6.96 | 2.60 | 0.06 | | 1% |
| | (0.01) | (0.02) | (0.04) | (0.02) | | |

⁺) Peso expresso em gramas. O número entre parenteses indica a quantidade molar. O iniciador refere-se em termos de percentagem do pré-polímero (gramas).

Exemplo 4

Juntam-se 3,48 g (0,020 moles) de diisocianato de tolueno, 150 ml de cloreto de metileno anidro e dilaurato de dibutilo-estanho a um balão de 3 tubulares, de 100 ml de capacidade, anidro, e equipado com um termómetro, funil conta-gotas de pressão constante, tubo de entrada de azoto e condensador, numa atmosfera de azoto anidro, e a mistura resultante é aquecida até ao refluxo. Juntam-se ao balão gota a gota 14,65 g de polidimetilsiloxano de 4-hidrobutilo (0,010 moles), em 30 ml de cloreto de metileno anidro. Decorridas 3 horas, adicionam-se, gota a gota, 0,005 moles de um diol do exemplo 1. A mistura reaccional é agitada, ao refluxo, durante 4 horas, após o que se introduzem no balão 1,30 g (0,010 moles) de metacrilato de 2-hidroxietilo. Decorridas 17 horas, já não se observa a banda referente ao isocianato no espectro do infravermelho. Os componentes voláteis são removidos por meio de um evaporador rotativo, num vácuo. O fluido reactivo, viscoso é armazenado ao abrigo da luz e do calor para evitar polimerização, até se encontrar pronto para a reacção seguinte.

Junta-se 1% de Darocur 1173 ao pré-polímero e a mistura é desgaseificada e agitada, por meio de um evaporador rotativo, num vácuo. O pré-polímero é transferido para os moldes apropriados e submetido à luz UV (intensidade: de 3 a 5 miliwatts).

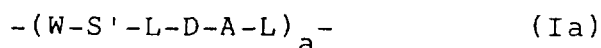
Exemplo 5

3,48 g (0,020 moles) de diisocianato de tolueno, 150 ml de cloreto de metileno e dilaurato de dibutilo-estanho são introduzidos num balão de 3 tubuladuras, de 100 ml de capacidade, anidro, e munido de um termómetro, funil conta-gotas de pressão constante, tubo de entrada de azoto e condensador, numa atmosfera de azoto anidro, e a mistura obtida é aquecida, até ao refluxo. Em seguida, introduzem-se, gota a gota, ao balão de 100 ml de capacidade, 14,65 g de polidimetilsiloxano de 4-hidroxibutilo (0,010 moles), em 30 ml de cloreto de metileno anidro. Decorridas 3 horas, juntam-se, gota a gota, 0,005 moles de um diol obtido no exemplo 1. A mistura reaccional é agitada, ao refluxo, durante 4 horas, e 1,30 g (0,010 moles) de metacrilato de 2-hidroxietilo são introduzidos no balão. Passadas 17 horas, já não se detecta a banda de isocianato no espectro do infravermelho. Os componentes voláteis são eliminados por meio de um evaporador rotativo, num vácuo. O fluido reactivo límpido, viscoso, obtido é armazenado ao abrigo da luz e do calor, para evitar reacções de polimerização, até estar pronto para a reacção seguinte.

20% em peso, de PPGMM (Alcolac) e 1% de Darocur 1173 são adicionados ao pré-polímero e a mistura é des-gaseificada e agitada, por meio de um evaporador rotativo, num vácuo. O pré-polímero é transferido para os moldes apropriados e submetido a um tratamento ('cura') de raios UV, cuja intensidade varia entre 3 e 5 miliwatts por cm^2 .

REIVINDICAÇÕES

1a.- Processo para a preparação de um polímero, ópticamente límpido, humectável, flexível e permeável a oxigénio, caracterizado por se proceder à polimerização convencional de um monómero reticulável, que apresenta um segmento S'' de fórmula

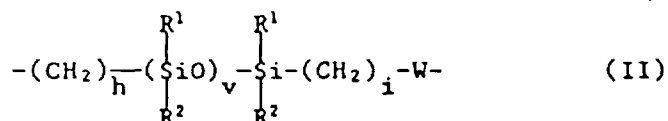


em que a é igual a 1 a 10;

cada um dos símbolos D, independentemente um do outro, representa oxigénio ou $-N(R^9)-$;

cada um dos símbolos W representa uma ligação simples, oxigénio ou $-N(R^9)-$;

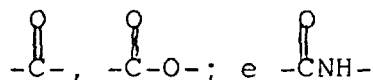
cada um dos símbolos S', independentemente um do outro, representa um segmento de fórmula II,



em que cada um dos índices h e i representa um número inteiro de 1 a 6, v representa um número inteiro de 2 a 300, R^1 e R^2 , independentemente um do outro, representam alquilo com um número máximo de 18 átomos de carbono, ou arilo com um número máximo de 12 átomos de carbono,

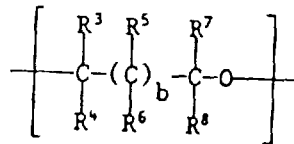
cada um dos símbolos L, independentemente um do outro, representa $-BRB'-$, $-BR-$, $-RB'-$ ou $-R-$;

e cada um dos símbolos B e B' é escolhido do grupo formado por



cujo grupo carbonilo se encontra ligado a A, S' ou D:
cada um dos símbolos R, independentemente um do outro, representa um grupo de ligação bivalente, escolhido do grupo formado por

- a) um grupo alifático bivalente contendo um número máximo de 25 átomos de carbono, que podem estar interrompidos por oxi, carboniloxi, amino, aminocarbonilo, oxicarbonilo, ureido, oxicarbonilamino ou carbonilamino;
 - b) um grupo cicloalifático, pentagonal a heptagonal, bivalente contendo entre 5 a 25 átomos de carbono, e um grupo cicloalifático (pentagonal a heptagonal)-C₁-C₂₀-alifático, bivalente;
 - c) um grupo arileno bivalente contendo entre 6 e 25 átomos de carbono; e
 - d) um grupo alcarilo ou aralquilo, bivalente, contendo entre 7 e 25 átomos de carbono;
 - e) um grupo alcileno-arilo-alcileno bivalente, contendo entre 8 e 30 átomos de carbono,
em que os grupos referidos em b), d) e e), podem ser eventualmente interrompidos, nas respectivas fracções acíclicas, pelos mesmos grupos indicados em a), e em que os anéis arilo, mencionados em c), d) e e), podem ainda estar substituídos por um ou mais substituintes, tais como halogénios, C₁-C₄-alquilo e C₁-C₁₂-perhalo-alquilo;
- e cada um dos símbolos A, independentemente um do outro, representa um bloco polímero de poli-C₂-C₆-oxialcileno de fórmula
III



(III)

em que pelo menos 30% dos blocos A, em qualquer um dos polímeros, representam

a) homopolímeros de oxialcileno que não apresentam mais de 15 unidades de oxialcileno,

ou

b) copolímeros em bloco de oxialcileno, contendo sub-blocos de homopolímeros que não contém mais de 15 unidades de oxialcileno,

sendo que cada grupo A apresenta um número total de 1 a 1000 unidades de oxialcileno, e na referida fórmula, b é igual a 0 - 4, e o oxigênio terminal dentro de cada unidade de fórmula III poderá ser substituído por $-NR^9-$, cada um dos símbolos R^3 , R^4 , R^7 e R^8 , independentemente um do outro, é escolhido do grupo formado por hidrogênio, halogênio, um radical alifático, aromático ou heterocíclico, escolhido do grupo formado por:

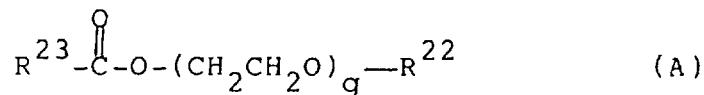
C_1-C_{16} -alquilo insubstituído; C_1-C_{16} -alquilo substituído; C_2-C_{16} -alcenilo insubstituído; e C_2-C_{16} -alcenilo substituído; em que os substituintes de alquilo e alcenilo, independentemente um do outro, são escolhidos do grupo formado por C_1-C_{16} -alcoxi-carbonilo, C_2-C_{16} -alceniloxicarbonilo, flúor, arilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, C_1-C_{16} -alcoxi, C_1-C_{16} -alcanoiloxi, ariloxi com um número máximo de 10 átomos de carbono, C_3-C_6 -alcenoiloxi, aroilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, aroiloxi com um número máximo de 11 átomos de carbono, C_3-C_8 -cicloalquilo, C_3-C_8 -cicloalcoxi, C_3-C_8 -ciclo-

alquilcarboniloxi, C₃-C₈-cicloalcoxicarbonilo, oxacicicloalquilo (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carbonilo, oxacicicloalquilo (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carboniloxi, e arilo (com um número máximo de 10 átomos de carbono)-oxicarbonilo, cada um dos referidos substituintes alquilo e alcenilo, por sua vez, pode ser eventualmente substituído por C₁-C₆-alquilo, flúor ou um radical C₁-C₆-alcoxi, na condição de que alcoxi, referido em último lugar, não se encontre ligado a um átomo de carbono, já ligado por meio de uma ligação simples, a um outro átomo de oxigénio; e R³, R⁴, R⁷ e R⁸, independentemente um do outro, podem ainda ser escolhidos do grupo formado por arilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, C₃-C₈-cicloalquilo e oxacicicloalquilo com um número máximo de 7 átomos de carbono, cada um dos quais poderá estar insubstituído ou estar ainda substituído por um substituinte escolhido do grupo de substituintes para o referido radical alquilo;

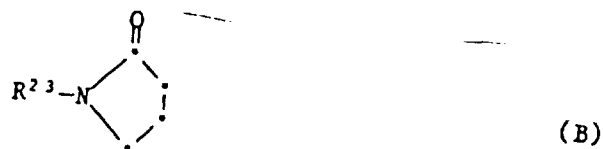
cada um dos símbolos R⁵ e R⁶ é escolhido do mesmo grupo referido atrás em relação a R³; e além disso. R⁵ e R⁶, independentemente um do outro, são ainda escolhidos do grupo formado por C₁-C₁₆-alcoxicarbonilo, C₂-C₁₆-alcanoiloxi, C₂-C₁₆-alceniloxi-carbonilo, e C₃-C₁₆-alcenoiloxi, cada um dos quais está insubstituído ou substituído por flúor, arilo com um número máximo de 10 átomos de carbono, ou C₁-C₁₆-alcoxi, e R⁵ e R⁶, independentemente um do outro, podem ainda ser escolhidos do grupo formado por ariloxi com um número máximo de 10 átomos de carbono, cicloalcoxi com um número máximo de 8 átomos de carbono, cicloalquilo (com um número máximo de 8 átomos de carbono)-carboniloxi, cicloalcoxi (com um número máximo de 8 átomos de carbono)-carbonilo, aroiloxi com um número máximo de 11 átomos de carbono, oxacicicloalcoxi com um número máximo de 7 átomos de carbono, oxacicicloalceniloxi com um número máximo de 7 átomos de carbono, oxacicicloalcoxi (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carbonilo, oxacicicloalquilo (com um número máximo de 7 átomos de carbono)-carboniloxi e ariloxi (com um número máximo de 10 átomos de carbono)-carbonilo, cada um dos quais po-

derá ainda ser substituído por flúor, C₁-C₆-alquilo ou C₁-C₆-alcoxi, na condição de que qualquer substituinte, que contém um átomo de oxigénio como o seu ponto de ligação ao resto da molécula, não seja um substituinte no mesmo átomo de carbono que se encontre ligado, por uma ligação simples, a um outro átomo de oxigénio; além disso, 2 grupos adjacentes, escolhidos do grupo formado por R³ a R⁸, em conjunto com os átomos aos quais estão ligados, poderão formar um anel cicloalquilo, pentagonal a octagonal, um anel oxacicloalquilo pentagonal a octagonal ou um anel bicicloalquilo; e cada um dos símbolos R⁹, independentemente um do outro, é escolhido de hidrogénio, C₁-C₄-alquilo e fenilo, sendo que o referido polímero apresenta um ângulo de contacto retrocedente inferior a 60°, e apresenta um valor Dk (x10⁻¹⁰ mm.ml O₂/cm².seg.mmHg) de pelo menos 7, aproximadamente, e um teor em água de pelo menos 10%, no estado intumescente, no seu meio ambiente aquoso em que é utilizado.

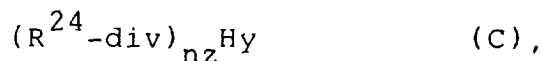
2a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o referido polímero ser um copolímero do referido monómero contendo um segmento de fórmula Ia e de um monómero modificador hidrofílico, numa quantidade suficiente para manter o teor em água do referido polímero, no seu estado intumescente, dentro do seu meio ambiente aquoso em que é utilizado, a um valor de pelo menos 10%, sendo que o referido monómero modificador hidrofílico é escolhido do grupo formado por aa) polietileno glicóis de fórmula



ou ab) pirrolidonas de fórmula



em que R^{22} representa hidrogénio ou C_1-C_7 -alquilo, g representa um número inteiro de 1 a 25, ou ac) um composto de fórmula



em que R^{23} representa uma fracção polimerização ou reactiva, escolhida do grupo formado por i) radicais, etilénicamente insaturados, ii) anidridos, iii) aminas, iv) ácidos v) ésteres, vi) amidas, vii) éteres, viii) haletos de ácidos, R^{24} é escolhido de entre os significados indicados para R^{23} e ix) grupos epóxido, x) isocianatos e isotiocianatos e xi) hidroxí;

div é escolhido do grupo formado por

ba) um grupo alifático bivalente, com um número máximo de 25 átomos de carbono, que poderá também ser interrompido, ou apresentar como grupo terminal, ou ser interrompido e apresentar como grupo terminal, (por) oxi, carboniloxi, amino, aminocarbonilo, oxicarbonilo, ureido, oxicarbonilamino ou carbonilamino;

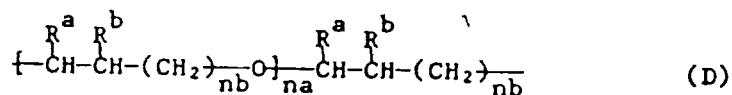
bb) um grupo cicloalifático, pentagonal a heptagonal, bivalente e um grupo cicloalifático (pentagonal a heptagonal)- C_1-C_{20} -alifático, que poderá também ser interrompido, apresentar como grupo terminal, ou ser interrompido e apresentar como grupo terminal, (por) grupos indicados em ba), com a excepção de que os referidos grupos de interrupção não estejam presentes dentro das referidas fracções cicloalifáticas;

bc) um grupo arileno bivalente, contendo entre 6 a 25 átomos de carbono, insubstituídos ou substituídos por pelo menos um substituinte, escolhido do grupo formado por halogénios, C_1-C_4 -alquilo e C_1-C_{12} -perhaloalquilo;

bd) um radical aralquilo ou alcarilo ou alcileno-arilo-alcileno

bivalente, contendo entre 7 a 25 átomos de carbono, não-interrompido ou interrompido, na fracção alquilo, ou que apresenta como grupo terminal, ou que está interrompido, na fracção alquilo, e que apresenta como grupo terminal um grupo de interrupção ou grupo terminal, tal como se refere em ba), e cada um dos referidos grupos aralquilo e alcarilo, não-interrompidos, interrompidos e com grupo terminal, está ainda insubstituído ou substituído por um substituinte, escolhido do grupo formado por halogénios, C₁-C₄-alquilo e C₁-C₁₂-perhaloalquilo;

be)

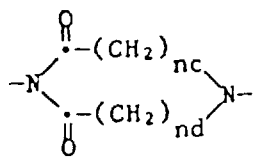


em que na representa um número inteiro de 8 a 100; e

bea) R^a representa hidrogénio, R^b significa metilo e nb é igual a zero; ou

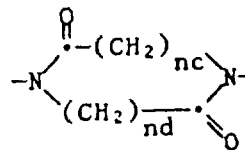
bec) R^a e R^b representam hidrogénio e nb é igual a 1; nz representa um número inteiro de 1 até ao número máximo das valências de Hy e, caso nz seja inferior as valências de Hy, as valências restantes de Hy serão ocupadas por hidrogénio; e Hy representa um grupo hidrofílico escolhido do grupo formado por

ca) morfolino; radicais amida cíclicos com 5 a 7 átomos no anel; radicais N,N-diamida saturados e insaturados, cíclicos, contendo 5 a 6 átomos no anel; grupos de fórmula



(E)

ou



(E')

contendo 6 a 7 átomos no anel, em que nc e nd representam um número inteiro de 0 a 2; e aminas cíclicas, pentagonais a hexagonais;

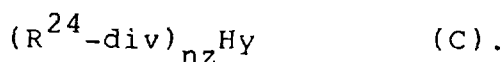
cada um dos quais está insubstituído ou está substituído por hidroxi-C₁-C₅-alquilo, carboxi ou alquilo inferior;

cb) tetrahidrofurfurilo;

cc) radicais mono-, di- e poli-sacáridos, de cadeia linear ou de cadeia fechada, os seus correspondentes radicais de álcoois de açucares, radicais pentaeritritol, e radicais de álcoois polivinílicos;

cd) radicais C₂-C₇-alquilo polihidroxilados.

3a.- Polímero de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o referido monómero modificador hidrófilo ser escolhido do grupo de fórmula

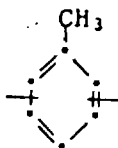


4a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que a é igual a 1.

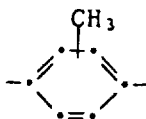
5a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se prepara um polímero em que D e W é

cada um oxigênio.

6a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos L representa -BRB'-, cada um dos símbolos B representa -C(O)-NH-, em que o átomo de azoto se encontra ligado a R, e R significa



7a.- Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por se preparar um polímero em que R representa



8a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos R¹ e R² representa metilo.

9a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que h e i, independentemente um do outro, são iguais a 4.

10a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que v representa um número inteiro de cerca de 15 a cerca de 50.

11a.- Processo de acordo com a reivindica-

ção 7, caracterizado por se preparar um polímero em que \underline{h} é igual a 4; \underline{i} é igual a 4; e \underline{v} representa um número inteiro de cerca de 15 a cerca de 50.

12a.- Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que
 a) cada um dos índices \underline{b} é igual a 1 e R^3 e R^8 representam todos hidrogénio, ou b) cada um dos índices \underline{b} é igual a zero, cada um dos símbolos R^3 , R^4 e R^8 representa hidrogénio e cada um dos símbolos R^7 representa metilo.

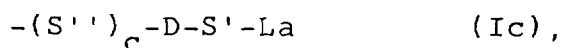
13a.- Processo para a preparação de um polímero, humectável, flexível e permeável a oxigénio, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o monómero reticulável apresentar

a) uma fórmula parcial



em que cada um dos símbolos S'' , independentemente um do outro representa um segmento de fórmula Ia, referida na reivindicação 1; cada um dos símbolos D, A e L, independentemente um do outro é tal como se define na reivindicação 1; \underline{c} é igual a 1-10; e \underline{a} vezes \underline{c} é igual a 1-10; ou

b) uma fórmula parcial

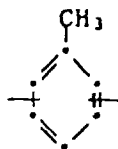


em cada um dos símbolos S'' , independentemente um do outro, representa um segmento de fórmula Ia, mencionada na reivindicação 1; D e S' são tal como se define na reivindicação 1; \underline{c} é igual a 1-10 e La é escolhido di grupo formado por -BRB'- e -BR-.

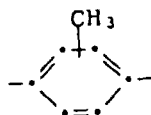
14a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que a é igual a 1.

15a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos D e W representa oxigênio.

16a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos L representa -BRB'-, cada um dos símbolos B representa -C(O)NH-, em que o átomo de azoto se encontra ligado a R, e R representa



17a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que R representa



18a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos R¹ e R² representa metilo.

19a. - Processo de acordo com a reivin-



dicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que h e i, independentemente um do outro, são iguais a 4.

20a. - Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que v representa um número inteiro de cerca de 15 a cerca de 50.

21a. - Processo de acordo com a reivindicação 18, caracterizado por se preparar um polímero em que h é igual a 4; i é igual a 4; e v representa um número inteiro de cerca de 15 a cerca de 50.

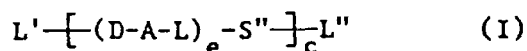
22a. - Processo de acordo com a reivindicação 12, em que

a) cada um dos símbolos b é igual a 1 e R^3 a R^8 são todos hidrogénio, ou b) cada um dos índices b é igual a zero, cada um dos símbolos R^3 , R^4 e R^8 representa hidrogénio e cada um dos símbolos R^7 representa metilo.

23a. - Processo de acordo com a reivindicação 15, caracterizado por se preparar um polímero em que c é igual a 1.

24a. Processo de acordo com a reivindicação 13, caracterizado por se preparar um polímero em que L representa -BRB'-.

25a. - Processo para a preparação de um polímero humectável, flexível, permeável a oxigénio, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o monómero apresentar a fórmula

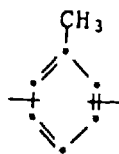


em que e é igual a zero ou 1;
cada um dos símbolos D, A, L, S' e c, independentemente um do outro, é tal como se define na reivindicação 1;
L' representa hidrogénio, P'-BRB'-, P'-RB'-, P'-BR-, ou P'-R;
L'' representa hidrogénio, P' ou, no caso de e ser igual a zero, representa também -D-S-lA-P';
e La é tal como se designa na reivindicação 12;
e P' representa hidrogénio, amino, hidroxil, NCO, NCS, vinilo ou uma fracção contendo um grupo reticulável, susceptível de sofrer reticulação (formar ligações cruzadas) se for levado a reagir simultâneamente com um agente de reticulação apropriado, ou se for exposto a raios actínicos.

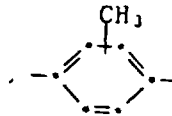
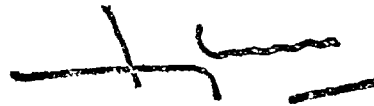
26a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que a é igual a 1.

27a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos D e W representa oxigénio.

28a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos L representa -BRB'-, cada um dos símbolos B representa -C(O)NH-, em que o átomo de azoto se encontra ligado a R, e R representa



29a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que R significa



30a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que cada um dos símbolos R^1 e R^2 representa metilo.

31a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que \underline{h} e \underline{i} são iguais a 4.

32a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que \underline{v} representa um número inteiro de cerca de 15 a cerca de 50.

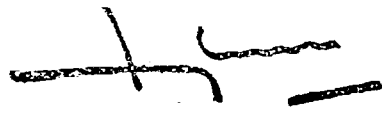
33a. - Processo de acordo com a reivindicação 30, caracterizado por se preparar um polímero em que \underline{h} é igual a 4; \underline{i} é igual a 4; e \underline{v} representa um número inteiro de cerca de 15 a cerca de 50.

34a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que

a) cada um dos índices \underline{b} é igual a 1 e R^3 a R^8 são todos hidrogénio, ou b) cada um dos índices \underline{b} é igual a zero, cada um dos símbolos R^3 , R^4 e R^8 representa hidrogénio, e cada um dos símbolos R^7 representa metilo.

35a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que \underline{c} é igual a 1.

36a. - Processo de acordo com a reivindicação 25, caracterizado por se preparar um polímero em que

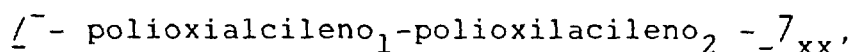


42a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que dentro dos referidos blocos A, que não apresentam mais de 15 unidades de oxialcileno por sub-bloco homopolímero, o referido sub-bloco homopolímero não contém mais de 10 unidades de oxialcileno por sub-bloco homopolímero.

43a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que dentro dos referidos blocos A, que não apresentam mais de 15 unidades de oxialcileno por sub-bloco homopolímero, o referido sub-bloco homopolímero não contém mais de 7 unidades de oxialcileno por sub-bloco homopolímero.

44a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que dentro dos referidos blocos A, que não apresentam mais de 15 unidades de oxialcileno por sub-bloco homopolímero, o referido sub-bloco homopolímero não contém mais de 4 unidades de oxialcileno por sub-bloco homopolímero.

45a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se preparar um polímero em que os referidos grupos A, cujo número-limite de unidade de oxialcileno não poderá ultrapassar 15 unidades de oxialcileno, por sub-bloco homopolímero, correspondem à fórmula



em que cada um dos grupos polioxialcileno₁ e polioxialcileno₂, independentemente um do outro, representa um homopolímero de C₂-C₅-oxialcileno, e cada um dos homopolímeros não contém mais de 15 unidades de oxialcileno, e nunca dois sub-blocos adjacentes de polioxialcileno são idênticos, e xx representa um número inteiro de 1 a 500.

46a. - Dispositivo oftálmico, caracte-

rizado por compreender um polímero preparado de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 45.

47a. - Método para corrigir defeitos visuais, caracterizado por se aplicar à vista de um paciente atingido por um defeito visual, o dispositivo de acordo com a reivindicação 46.

Lisboa, 24 de Fevereiro de 1989



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