



(19)  
Bundesrepublik Deutschland  
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) DE 600 17 375 T2 2005.09.01

(12)

## Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 171 411 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: 600 17 375.5

(86) PCT-Aktenzeichen: PCT/GB00/00780

(96) Europäisches Aktenzeichen: 00 907 794.2

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: WO 00/63150

(86) PCT-Anmeldetag: 03.03.2000

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: 26.10.2000

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: 16.01.2002

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: 12.01.2005

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: 01.09.2005

(51) Int Cl.<sup>7</sup>: C07C 67/297

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

(30) Unionspriorität:

9908808 16.04.1999 GB

(84) Benannte Vertragsstaaten:

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

(73) Patentinhaber:

CooperVision International Holding Co. LP, St  
Michael, BB

(72) Erfinder:

HOLDSTOCK, Charles, Barry, Surbiton, Surrey  
KT6 4AL, GB; GLASBEY, Owen, Trevor, Surrey  
GU15 4AG, GB

(74) Vertreter:

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

(54) Bezeichnung: VERFAHREN ZUR HERSTELLUNG EINES DIOLS

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

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

## Beschreibung

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

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

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

**[0004]** Es gibt zahlreiche Literaturstellen für die Polymerisation polymerisierbarer Monomere. Beispielsweise kann man einige technische Lehren in „Emulsion Polymerization: Theory and Practice“ von D. C. Blackley, (veröffentlicht von Wiley in 1975) und „Emulsion Polymerization“ von F. A. Bovey et al. (veröffentlicht von Interscience Publishers 1965). Beispielsweise kann ein Polymer aus Monomeren, wie Methylacrylat, Ethylacrylat, Butylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Decylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Butylmethacrylat, Styrol, Butadien, Ethylenvinylacetat, Vinylester, C<sub>9</sub>-, C<sub>10</sub>- und C<sub>11</sub>-Tertiärmonocarbonsäuren, Vinylchlorid, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidin, Vinylidenchlorid, Acrylnitrit, Chloropren, Acrylsäure, Methacrylsäure, Itaconsäure, Maleinsäure und Fumarsäure hergestellt werden.

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

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

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

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

**[0009]** Verunreinigungen, die besonders problematisch sind, sind Verbindungen, welche als Vernetzer wäh-

rend der Polymerisation des Monomers wirken. Obwohl die Anwesenheit von Vernetzern oftmals während der Polymerisation eines Monomers erforderlich ist, kann das Vorhandensein von Verunreinigungen, die als Vernetzer arbeiten, wenigstens zwei Probleme verursachen. Ersten ist der Zusatz weiterer Vernetzer oftmals erforderlich, um einen erwünschten Vernetzungsgrad während der Polymerisation zu erzielen. Wenn jedoch die Menge an Verunreinigungen in dem Monomer nicht bekannt ist, kann die erforderliche Menge von zusätzlichem Vernetzer nicht leicht berechnet werden. So kann der Vernetzungsgrad schwer zu steuern sein. Wenn außerdem Vernetzer in einer Menge größer als diejenige vorliegt, die erforderlich ist, um den nötigen Vernetzungsgrad zu erzielen, muß vor der Polymerisation Vernetzer entfernt werden.

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

**[0011]** Es gab Versuche, GMA aus anderen Monomeren, wie Isopropylidenglycerylmethacrylat (IPGMA) [d.h. 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat (GMAK)] herzustellen. Ein solches Verfahren zur Herstellung von GMA ist der US-A-4,056,496 beschrieben, worin das Verfahren eine Reaktion von IPGMA mit Schwefelsäure und Hydrochinon während 16 Stunden beschrieben ist.

**[0012]** Ein anderes Verfahren zur Herstellung von GMA, das auch in der US-A-4,056,496 erwähnt ist, enthält die Hydrolyse von Glycidylmethacrylat (GYMA) durch Behandlung durch GYMA mit konzentrierter Schwefelsäure während 6 Tagen (M. F. Refojo [1965], Journal of Polymer Science 9, Seiten 3161–3170). Dieses Verfahren ist besonders ungünstig, da Glycidylmethacrylat stark giftig und karzinogen ist. Außerdem ist Glycidylmethacrylat ein Vernetzer, und weitere Vernetzer werden während der Reaktion gebildet (besonders durch die Umsetzung von Glycidylmethacrylat mit GMA in Gegenwart von Säure). Die Anwesenheit dieser Vernetzer kann weitere Reinigungsstufen erfordern oder kann schädlich für jegliches Polymer sein, das durch Polymerisation des erhaltenen Monomers hergestellt wurde. Noch weiter erfordert das Verfahren von Refojo die Neutralisation von  $H_2SO_4$  mit  $Ba(OH)_2$  und giftigem entflammbarer Lösungsmittel.

**[0013]** Die Destillation von GMA zur Herstellung von gereinigtem GMA und anschließende Zugabe von Vernetzer wird auch im Stand der Technik praktiziert. Die Destillation ist sowohl schwierig als auch kostspielig. GMA ist hochsiedend, und daher sind die Kosten der Destillation hoch. Destillation ergibt typischerweise Verluste von 15 bis 20% des zu reinigenden Produktes. Außerdem kann GMA während der Destillation polymerisieren, so daß wertvolle Monomere verlorengehen. Noch weiter ist die Anlage, die erforderlich sein kann, um die Destillation durchzuführen, wie beispielsweise ein Verdampfer mit fallendem Film, teuer.

**[0014]** Selbstverständlich sehen diese bekannten Methoden keine geeignete Steuerung der in dem Monomer vorhandenen Vernetzermenge vor und erlauben daher nicht eine Kontrolle des Vernetzungsgrades während der Polymerisation. Die nach dem Stand der Technik erhaltenen Monomere können zu viel Vernetzer für einige Anwendungen enthalten oder teure und schwierige Reinigung erfordern. Außerdem sind die bekannten Methoden, die versuchen, reines Monomer zu liefern oder vernetzerhaltiges Monomer bereitzustellen, sehr arbeitsintensiv und schließen die Verwendung gefährlicher Chemikalien ein, wie toxische Chemikalien und entflammbare Lösungsmittel sowie gefährliche Verfahrensstufen.

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

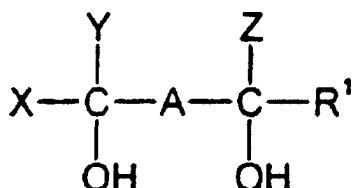
**[0016]** Die US-A-5,532,289 beschreibt ein Verfahren zur Bildung einer weichen Kontaktlinse. Entsprechend den Ansprüchen dieses Patents wird die Linse aus einem Copolymer geformt, das im wesentlichen aus 2,3-Dihydroxypropylmethacrylat (GMA) und 2-Hydroxyethylmethacrylat besteht. Hydroxyethylmethacrylat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

**[0017]** Die WO98/07055 beschreibt ein Verfahren zur Herstellung einer Okulareinrichtung (wie einer Kontaktlinse), die im wesentlichen aus GMA und HEMA besteht. Das Verfahren besteht aus den folgenden Stufen: a) Copolymerisieren eines zweiten Monomers und eines ersten Monomers, das daran geheftet eine Modifizier-

mittelgruppe trägt, um so ein erstes Polymer zu bilden, das mit der Modifiziergruppe verbunden ist, und b) Modifizierung der Gesamtheit oder von etwas der Modifiziergruppe, die mit dem ersten Polymer verbunden ist, um ein zweites Polymer zu bilden, das von dem ersten verschieden ist, um dabei die Okulareinrichtung zu bilden, die im wesentlichen aus GMA und HEMA besteht.

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

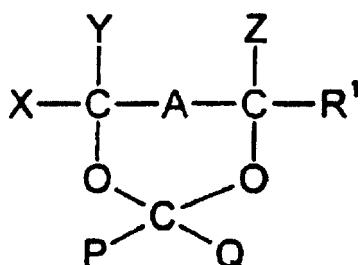
**[0019]** Gemäß einem ersten Aspekt der vorliegenden Erfindung bekommt man ein Verfahren zur Herstellung einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die einen Vernetzer und ein polymerisierbares Monomer der Formel I



(I)

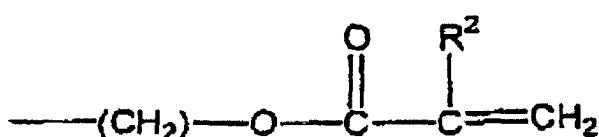
umfaßt, mit den Stufen, in denen man

(i) eine Verbindung der Formel II

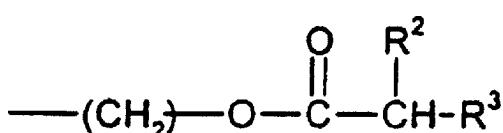


(II)

mit einer immobilisierten Säure in Berührung bringt, worin X, Y, Z, P und Q unabhängig voneinander aus einer Hydrocarbylgruppe oder Wasserstoff ausgewählt sind, A  $(CH_2)_n$  ist, worin n 0 oder 1 ist und worin R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel



ist, worin R<sup>2</sup> unter H, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt wird oder R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel III ist,



(III)

worin R<sup>2</sup> unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und R<sup>3</sup> unter ungesättigtem C<sub>2-5</sub>-Alkyl ausgewählt ist, und (ii) das Produkt der Stufe (i) neutralisiert, so daß der Vernetzer gebildet wird.

**[0020]** Unter dem Begriff „Vernetzer“ verstehen wir eine Verbindung, die den Vernetzungsgrad des Monomers während der Polymerisation im Vergleich mit der Polymerisation des Monomers in Abwesenheit des Vernetzers steigert.

**[0021]** Die vorliegende Erfindung kann eine Reihe von Vorteilen liefern.

**[0022]** Die vorliegende Erfindung kann erlauben, die Menge an Vernetzer in der Zusammensetzung zu steuern. So liefert die vorliegende Erfindung eine Zusammensetzung, die ein polymerisierbares Monomer umfaßt, worin der Grad und/oder die Vernetzung des polymerisierbaren Monomers gesteuert werden kann. Außerdem kann die Konzentration an Vernetzer so gesteuert werden, daß weitere Zugaben von Vernetzer möglich sind, um den erwünschten/optimalen Grad und/oder die erwünschte/optimale Vernetzungsrate während der Polymerisation zu erreichen.

**[0023]** Die vorliegende Erfindung hat den Vorteil, daß wegen der niedrigen Vernetzer-Anfangskonzentration in dem Monomer gesteuerte Zusätze von weiterem Vernetzer möglich sind, um den erwünschten/optimalen Gehalt zu erzielen. Im Gegensatz dazu ist, wenn das Monomer zum Beispiel GMA ist, in Übereinstimmung mit dem Stand der Technik der Gehalt an Vernetzer oftmals bereits zu hoch, um weitere Zugabe zu erlauben, ohne daß eine schädliche Einwirkung auf die mechanischen Eigenschaften des Endpolymers, wie der Linse, entsteht.

**[0024]** Bei einem bevorzugten Aspekt der Verfahren nach der vorliegenden Erfindung ist die Säure eine starke Säure. Unter dem Begriff „starke Säure“ wird eine Säure mit einem pKa weniger als 3 verstanden.

**[0025]** Nach einem bevorzugten Aspekt des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung wird die Säure auf einem Ionentauscherharz immobilisiert. Vorzugsweise ist das Ionentauscherharz Amberlyst 15, erhältlich von Röhm and Haas.

**[0026]** Bei einem Aspekt des Verfahrens nach der vorliegenden Erfindung wird das Produkt der Stufe (1) neutralisiert, indem das Produkt mit einem immobilisierten Alkali in Berührung gebracht wird. Vorzugsweise ist das immobilisierte Alkali ein immobilisiertes Hydroxid. Stärker bevorzugt ist das immobilisierte Hydroxid Amberjet 4400 (OH), von Röhm and Haas erhältlich.

**[0027]** Der Begriff „Hydrocarbylgruppe“, wie er hier verwendet wird, bedeutet wenigstens ein C und H, und diese können gegebenenfalls einen oder mehrere andere geeignete Substituenten umfassen. Beispiele solcher Substituenten können folgende einschließen: Halogen-, Alkoxy-, Nitro-, Hydroxy-, Carboxyl-, Epoxy-, Acryl-, Kohlenwasserstoff-, N-Acyl- oder zyklische Gruppen usw. Zusätzlich zu der Möglichkeit der Substituenten, eine zyklische Gruppe zu sein, kann eine Kombination von Substituenten eine zyklische Gruppe bilden. Wenn die Hydrocarbylgruppe mehr als ein C erfaßt, dann brauchen jene Kohlenstoffe nicht notwendigerweise miteinander verbunden zu sein. Beispielsweise können wenigstens zwei der Kohlenstoffatome über ein geeignetes Element oder eine solche Gruppe miteinander verbunden sein. So kann die Hydrocarbylgruppe Heteroatome enthalten. Geeignete Heteroatome liegen für den Fachmann auf der Hand und sind beispielsweise Schwefel, Stickstoff und Sauerstoff.

**[0028]** Vorzugsweise ist die Hydrocarbylgruppe eine lineare oder verzweigtkettige Gruppe. Die verzweigtketige Gruppe kann ein oder mehrere Verzweigungen enthalten.

**[0029]** Nach einem Aspekt kann die lineare oder eine verzweigte Hydrocarbylgruppe 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

**[0030]** Die lineare oder verzweigte Hydrocarbylgruppe kann gesättigt oder ungesättigt sein. Bei einem Aspekt kann die lineare oder eine verzweigtkettige Hydrocarbylgruppe gesättigt sein.

**[0031]** Vorzugsweise umfaßt die Hydrocarbylgruppe ein Alkylgrundgerüst. Das Grundgerüst kann durch eine oder mehrere Nicht-Alkylgruppen unterbrochen sein. Die Nicht-Alkylgruppen können unter Estern, Ethern und Kombinationen hiervon ausgewählt werden.

**[0032]** Nach einem Aspekt kann das Alkylgrundgerüst 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

**[0033]** Das Alkylgrundgerüst kann eine oder mehrere Alkylgruppen enthalten, die von dem Alkylgrundgerüst abzweigen. Nach einem Aspekt kann jeder Alkylverzweigung 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome enthalten.

**[0034]** Die Hydrocarbylgruppe kann eine zyklische Gruppe sein. In dieser Beziehung kann die Hydrocarbylgruppe eine einfache Ringgruppe oder eine polzyklische Gruppe sein. Hier enthält der Begriff „polzyklisch“ verschmolzene und nicht-verschmolzene Ringstrukturen, einschließlich Kombinationen derselben.

**[0035]** Wenigstens eine der zyklischen Gruppen der polzyklischen Gruppe kann eine heterozyklische Gruppe (ein Heterozyklus) oder eine nicht-heterozyklische Gruppe sein.

**[0036]** Die zyklische Gruppe oder wenigstens eine der zyklischen Gruppen der polzyklischen Gruppe kann eine gesättigte Ringstruktur oder eine ungesättigte Ringstruktur (wie eine Arylgruppe) sein.

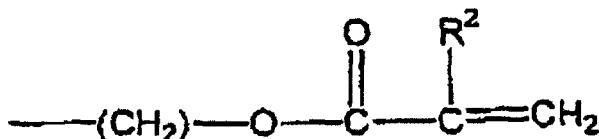
**[0037]** Die Hydrocarbylgruppe kann ein oder mehrere C-, H-, O-, Si-, N-, P-Atome, Halogengruppen (einschließlich Cl, Br, und I), S und P enthalten. Nach dem bevorzugten Aspekt, wonach die Hydrocarbylgruppe ein Alkylgrundgerüst umfaßt, kann das Alkylgrundgerüst durch eine oder mehrere von irgendeinem oder mehreren der Atome C, H, O, Si, N, P, Halogen (einschließlich Cl, Br und I), S und P unterbrochen sein.

**[0038]** Vorzugsweise ist die Hydrocarbylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe.

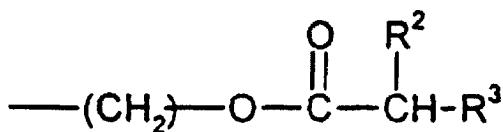
**[0039]** Hier bedeutet der Begriff „Kohlenwasserstoffgruppe“ irgendeine Alkylgruppe, Alkenylgruppe, Alkinylgruppe, eine Acylgruppe, wobei diese Gruppen linear, verzweigt oder zyklisch sein können, oder eine Arylgruppe. Der Begriff Kohlenwasserstoff enthält auch jene Gruppen, worin sie gegebenenfalls substituiert waren. Wenn der Kohlenwasserstoff eine verzweigtige Struktur mit Substituenten daran ist, kann die Substitution an jedem des Kohlenwasserstoffgrundgerüsts oder an der Verzweigung stehen, alternativ können die Substitutionen an dem Kohlenwasserstoffgrundgerüst und an der Verzweigung sein.

**[0040]** Die Kohlenwasserstoffgruppe kann 1 bis 20 Kohlenstoffatome, 1 bis 15 Kohlenstoffatome, 1 bis 10 Kohlenstoffatome, 1 bis 5 Kohlenstoffatome oder 1 bis 3 Kohlenstoffatome haben.

**[0041]** Wie oben erwähnt, ist R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel

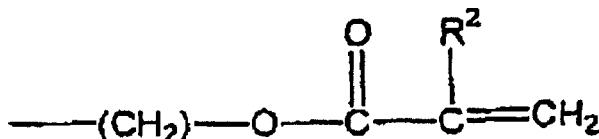


worin R<sup>2</sup> unter H, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist, oder R' ist eine Gruppe der Formel III



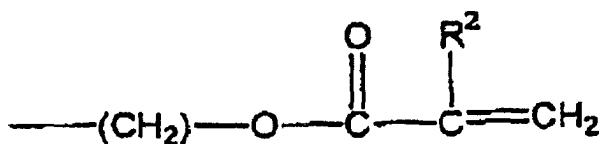
(III)

worin R<sup>2</sup> aus Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt ist und R<sup>3</sup> aus einer ungesättigten C<sub>2</sub>–5-Alkylgruppe ausgewählt ist. Bei einer sehr bevorzugten Ausführungsform ist R' eine Gruppe der Formel



worin R<sup>2</sup> CH<sub>3</sub> ist.

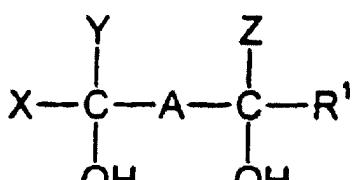
**[0042]** Vorzugsweise sind X, Y, P und Q der Formel in der vorliegenden Fassung unabhängig aus einer Hydrocarbylgruppe und Wasserstoff ausgewählt. Vorzugsweise ist die Hydrocarbylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe. Stärker bevorzugt ist die Hydrocarbylgruppe eine Kohlenwasserstoffgruppe mit 1 bis 20 Kohlenstoffatomen. Noch stärker bevorzugt, ist die Hydrocarbylgruppe unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt. Bei einer sehr bevorzugten Ausführungsform ist X H, Y H, Z H, n = O, P ist CH<sub>3</sub>, Q ist CH<sub>3</sub> und R' ist eine Gruppe der Formel



worin  $\text{R}^2 \text{ CH}_3$  ist.

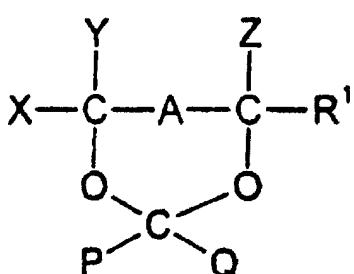
**[0043]** Wenn eine Verbindung der Formel II in Berührung mit einer immobilisierten Säure gebracht wird, um ein polymerisierbares Monomer der Formel I zu ergeben, wird eine Säure als ein Nebenprodukt während der Reaktion gebildet. Beispielsweise wenn 2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl-methylmethacrylat (GMAK) mit einer immobilisierten Säure in Berührung gebracht wird, um GMA zu bekommen, wird Methacrylsäure, obwohl in niedriger Konzentration, gebildet. Bei einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wird die Säure in der Stufe (ii) derart neutralisiert, daß ein Vernetzer gebildet wird, wobei der Vernetzer Glycerindimethacrylat (DGMA) ist.

**[0044]** So liefert bei einem äußerst bevorzugten Aspekt die vorliegende Erfindung ein Verfahren für die Herstellung einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die einen Vernetzer und ein polymerisierbares Monomer der Formel I umfaßt



(I)

und enthält die Stufen, in denen man  
(i) eine Verbindung der Formel II



(II)

mit einer immobilisierten Säure in Berührung bringt, worin

X ist H,

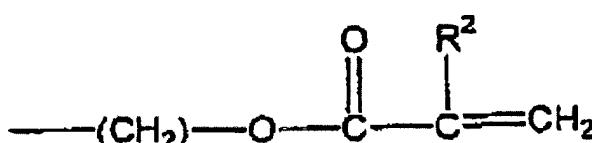
Y ist H,

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

P ist  $\text{CH}_3$ ,

Q ist  $\text{CH}_3$

und worin  $\text{R}^1$  eine Gruppe der Formel



bedeutet, worin  $\text{R}^2 \text{ CH}_3$  ist,

(ii) das Produkt der Stufe (i) durch Behandlung des Produkts mit einem immobilisierten Hydroxid derart neutralisiert, daß der Vernetzer gebildet wird, wobei der Vernetzer Glycerindimethacrylat ist.

**[0045]** Mit anderen Worten, bei einem äußerst bevorzugten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung ein Ver-

fahren zur Herstellung einer Zusammensetzung, die Glycerylmethacrylat (GMA) und Glycerindimethacrylat umfaßt, mit den Stufen (i), in der (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK) mit einer immobilisierten Säure in Berührung bringt, (ii) das Produkt der Stufe (i) durch Berührung des Produkts mit einem immobilisierten Hydroxid derart in Berührung bringt, daß das Glycerindimethacrylat gebildet wird.

**[0046]** Bei einer Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Gegenwart von Wasser behandelt.

**[0047]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren weiterhin, daß man eine Einrichtung vorsieht, welche die immobilisierte Säure enthält, die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Berührung bringt und ein Gas durch immobilisierte Säure schickt. Bei diesem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung wurden extrem hohe Umwandlungen erreicht. Wenn GMAK mit immobilisierter Säure behandelt wurde, wurde eine Umwandlung von < 99,9% erreicht.

**[0048]** Vorzugsweise enthält das Gas Sauerstoff. Stärker bevorzugt ist das Gas Luft.

**[0049]** Vorzugsweise ist die Einrichtung, um die immobilisierte Säure zu enthalten, ein Wirbelschichtreaktor.

**[0050]** Bei einem weiteren bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung umfaßt das Verfahren ein Extrahieren des Gases aus der Einrichtung zur Aufrechterhaltung der immobilisierten Säure, nachdem das Gas durch die immobilisierte Säure hindurchgegangen ist. Das extrahierte Gas kann ein Reaktionsprodukt des Kontaktes der Verbindung der Formel II mit der immobilisierten Säure sein. Das Reaktionsprodukt kann die Formel P-C(O)-Q haben. Durch Entfernung des Reaktionsprodukts wird das Gleichgewicht  $\text{II} \leftrightarrow \text{I} + \text{P-C(O)-Q}$  zu I getrieben. So wird die Umwandlungsrate und/oder die letztlich erhaltene Umwandlung von I gesteigert, und nach einem bevorzugten Aspekt kann im wesentlichen eine quantitative Umwandlung erreicht werden.

**[0051]** Es wird auf der Hand liegen, daß das Reaktionsprodukt P-C(O)-Q eine flüchtige Verbindung ist. Durch den Begriff „flüchtige Verbindung“ wollen wir sagen, daß die Verbindung einen Siedepunkt von weniger als 150°C hat und/oder in der Lage ist, ein Azeotrop mit Wasser zu bilden.

**[0052]** Somit ist nach einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung die Verbindung der Formel II ein Polymer oder ein Teil eines Polymers. Wie oben erklärt, ist jedoch die Verbindung der Formel II vorzugsweise ein Monomer.

**[0053]** Bei einem bevorzugten Aspekt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung umfaßt die Stufe des Polymerisierens der polymerisierbaren Zusammensetzung, daß man eine medizinische Einrichtung, insbesondere eine Okulareinrichtung, wie eine Kontaktlinse, vorsieht.

**[0054]** Die vorliegende Erfindung ist sehr vorteilhaft für die Herstellung von Okulareinrichtungen, wie Kontaktlinsen (sowohl harte als auch weiche Kontaktlinsen), Intraokularlinsen und Intercornea-Implantate sowie Prothesen und Hydrogelgegenstände. In dieser Hinsicht ermöglicht die vorliegende Erfindung nicht nur die leichtere Herstellung der Okulareinrichtungen, sondern erlaubt auch eine größere Auswahl von möglichen Vernetzungsgraden und/oder -geschwindigkeiten, stärkere Kontrolle über jede der Eigenschaften Schrumpfung, Dimensionsbeständigkeit, Quellung, Wasserempfindlichkeit, Hydrophobizität oder Hydrophilizität oder Kombinationen hiervon in dem resultierenden Polymer.

**[0055]** Die medizinische Einrichtung und/oder polymerisierbare Zusammensetzung kann auch herkömmliche zusätzliche Komponenten umfassen, wie ein oder mehrere Emulgatoren, Stabilisatoren, oberflächenaktive Mittel, Initiatoren (wie Fotoinitiatoren), Inhibitoren, Dispergiermittel, Oxidationsmittel, Reduktionsmittel, Viskositätsmodifiziermittel, Katalysatoren, Bindemittel, Aktivatoren, Beschleunigungsmittel, klebrigmachende Stoffe, Weichmacher, Verseifungsmittel, Kettenübertragungsmittel, Vernetzungsmittel, Detergenzien, Füllstoffe, Farbstoffe, Metallsalze und Lösungsmittel.

**[0056]** Beispielhalber können die Detergenzien und Dispergiermittel Salze von Fettkolophonium und Naphthensäuren, Kondensationsprodukte von Naphthalinsulfonsäure und Formaldehyd niedrigen Molekulargewichts, Carboxylpolymere und -copolymere des geeigneten hydrophil-lipophilen Gleichgewichts, höhere Alkylsulfate, wie Natriumlaurylsulfat, Alkylarylsulfonate, wie Dodecylbenzolsulfonat, Natrium- oder Kalium-Isopropylbenzolsulfonate oder Isopropylnaphthalinsulfonate, Sulfosuccinate, wie Natriumdioctylsulfosuccinat, höhere Alkalimetallalkylsulfosuccinate, zum Beispiel Natriumoctylsulfosuccinat, Natrium-N-Methyl-N-palmitoyltaurat, Natriumoleylsethionat, Alkalisalze von Alkylarylpolyethoxyethanolsulfaten oder -sulfonaten, zum Beispiel

Natrium-tp-octylphenoxypropoxyethoxysulfat mit 1 bis 5 Oxyethyleneinheiten. Typische Polymerisationsinhibitoren, die verwendet werden können, schließen Hydrochinon, Monomethylether, Benzochinon, Phenothiazin und Methylenblau ein.

**[0057]** Bei einer bevorzugten Ausführungsform wird der Farbstoff aus der Gruppe ausgewählt, die aus 2-Hydroxybenzophenon, Oxidiazolen, Salicylsäure, Resorcinolmonobenzoat, Benzotriazol, vorzugsweise 2H-Benzotriazol, Benzothiazoloazin, vorzugsweise 2N-Benzothiazoloazin, α-Cyano-β-phenylzimtsäure, Polyalkylpiperidin und Derivate hiervon.

**[0058]** Vorzugsweise wird der Farbstoff unter Benzotriazol, insbesondere 2H-benzotriazol und Derivaten hier-von ausgewählt.

**[0059]** Die Zusammensetzung und/oder medizinische Einrichtung der vorliegenden Erfindung kann ein oder mehrere zusätzliche Co-Monomere umfassen. Beispiele der einen oder mehreren zusätzlichen Co-Monomeren, die in der vorliegenden Erfindung verwendet werden können, schließen ein (Alkyl- und Cycloalkyl-)acrylate, (Alkyl- und Cycloalkyl-)methacrylate, polymerisierbare olefinische Säuren, die freie Radikale bilden, einschließlich Alkoxy-, Alkylphenoxy-, Alkylphenoxy-(polyethylenoxid)-, Vinylester, Amin-substituierte (einschließlich quarternäre Ammoniumsalze hiervon) Nitril-, Halogen-, Hydroxy- und Säure-substituierte (beispielsweise Phospho- oder Sulfo-) Derivate hiervon und andere geeignete ethylenisch ungesättigte polymerisierbare Reste einschließlich Kombinationen hiervon. Vorzugsweise enthalten die Alkyl- und Cycloalkyl-Gruppen bis zu 20 Kohlenstoffatome, zum Beispiel (C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub> bis C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-) Acrylate und (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Alkyl- und C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>-Cycloalkyl-)methacrylat. In weiteren Einzelheiten enthalten typische Co-Monomere eines der folgenden Methylacrylat, Ethylacrylat, n-Propylacrylat, Isopropylacrylat, n-Butylacrylat, Isobutylacrylat, Pentylacrylat, Hexylacrylat, Octylacrylat, Isooctylacrylat, Nonylacrylat, Laurylacrylat, Stearylacrylat, Eicosylacrylat, 2-Ethylhexylacrylat, Cyclohexylacrylat, Cycloheptylacrylat, Methylmethacrylat, Ethylmethacrylat, Hydroxymethylacrylat, Hydroxyethylmethacrylat, Propylmethacrylat, n-Butylmethacrylat, t-Butylmethacrylat, Isobutylmethacrylat, Pentylmethacrylat, Hexylmethacrylat, Cyclohexylmethacrylat, 2-Ethylhexylmethacrylat, Isobornylmethacrylat, Heptylmethacrylat, Cycloheptylmethacrylat, Octylmethacrylat, Isooctylmethacrylat, Nonylmethacrylat, Decylmethacrylat, Laurylmethacrylat, Eicosylmethacrylat, Dodecylacrylat, Pentadecylacrylat, Cetylacrylat, Stearylacrylat, Eicosylacrylat, Isodecylacrylat, Vinylstearat, Nonylphenoxy-(ethylenoxid)<sub>1-20</sub>-acrylat, Octadecen-, Hexadecen-, Tetradecen-, Dodecen-, Dodecylmethacrylat, Pentadecylmethacrylat, Cetylmethacrylat, Stearylmethacrylat, Eicosylmethacrylat, Isodecylmethacrylat, Nonylphenoxy-(ethylenoxid)<sub>1-20</sub>-methacrylat, Acrylsäure, Methacrylsäure, Fumarsäure, Crotonsäure, Itaconsäure, Fumarsäureanhydrid, Crotonsäureanhydrid, Itaconsäureanhydrid, Maleinsäure, Maleinsäureanhydrid, Styrol, alpha-Methylstyrol, Vinyltoluol, Acrylnitril, Methacrylnitril, Ethylen-Vinylacetat, Vinylchlorid, Vinylidenchlorid, Acrylamid, Methacrylamid, Methacrylamid-2-cyanoethylacrylat, 2-Cyanoethylmethacrylat, Dimethylaminoethylmethacrylat, Dimethylaminopropylmethacrylat, t-Butylaminoethylmethacrylat, Glycidylacrylat, Glycidylmethacrylat, Glycerylacrylat, Glycerylmethacrylat, Benzylacrylat, Benzylmethacrylat, Phenylacrylat, Phenylmethacrylat, Vinylpyridin, Vinylpyrrolidin, Siloxane, Silane und Gemische hiervon. Andere polymerisierbare Monomere sind in den US-A-2,879,178, US-A-3,037,006, US-A-3,502,637, US-A-3,037,969 und US-A-3,497,485 beschrieben.

**[0060]** Bevorzugte Co-Monomere schließen irgendwelche der folgenden ein: Glycerylmethacrylat (GMA), 2-Dimethyl-1,3-dioxolan-yl)-methylacrylat (GMAK), Hydroxyethylmethacrylat (HEMA), Methylacrylsäure, Acrylsäure, GYMA, N-Vinylpyrrolidon, Alkylmethacrylat (wie C<sub>1-20</sub>-Alkylmethacrylate, stärker bevorzugt C<sub>1-15</sub>-Alkylmethacrylate, noch stärker bevorzugt C<sub>1-10</sub>-Alkylmethacrylate, weiter bevorzugt C<sub>1-5</sub>-Alkylmethacrylate, wie Methylacrylat), Alkylacrylate, (wie C<sub>1-20</sub>-Alkylacrylate, stärker bevorzugt C<sub>1-15</sub>-Alkylacrylate, weiter bevorzugt C<sub>1-10</sub>-Alkylacrylate, besonders bevorzugt C<sub>1-15</sub>-Alkylacrylate, wie Methylacrylat), Arylmethacrylate, Arylacrylate, Diacetonarylamide, Arylamide, Methacrylamide, N-Alkylacrylamide, (wie C<sub>1-20</sub>-N-Alkylacrylamid, stärker bevorzugt C<sub>1-15</sub>-N-Alkylarylamide, weiter bevorzugt C<sub>1-10</sub>-N-Alkylacrylamide, noch weiter bevorzugt C<sub>1-5</sub>-N-Alkylacrylamid, wie Methylacrylamid), N-Alkylmethacrylamid (wie C<sub>1-20</sub>-N-Alkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C<sub>1-15</sub>-N-Alkylmethacrylamid, weiter bevorzugt C<sub>1-10</sub>-N-Alkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C<sub>1-5</sub>-N-Alkylmethacrylamid, wie Methylmethacrylamid), Vinylacetat, Vinylester, Styrol, andere substituierte Olefine, N-Dialkylacrylamid (wie C<sub>1-20</sub>-Dialkylacrylamid, mehr bevorzugt C<sub>1-15</sub>-Dialkylacrylamid, stärker bevorzugt C<sub>1-10</sub>-N-Dialkylacrylamid, weiter bevorzugt C<sub>1-5</sub>-N-Dialkylacrylamid, wie N-N-Dimethylacrylamid), N-Dialkylmethacrylamid (wie C<sub>1-20</sub>-N-Dialkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C<sub>1-15</sub>-N-Dialkylmethacrylamid, weiter bevorzugt C<sub>1-10</sub>-N-Dialkylmethacrylamid, stärker bevorzugt C<sub>1-5</sub>-N-Dialkylmethacrylamid, wie N,N-Dimethylmethacrylamid), 3-Methacryloxypropyl-tris-(trimethylsilylsiloxy)-silane (TRIS-Monomer), Fluorsubstituierte Alkyl- und Arylacrylate und -methylacrylate (vorzugsweise solche, worin das Alkyl C<sub>1-20</sub>-Alkyl, besonders bevorzugt C<sub>1-15</sub>-Alkyl, noch stärker bevorzugt C<sub>1-10</sub>-Alkyl- und noch weiter bevorzugt C<sub>1-5</sub>-Alkyl ist) und Kombinationen hiervon.

**[0061]** Stärker bevorzugte Comonomere schließen irgendeins unter Glycerylmethacrylat (GMA), (2,2,-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK), 2-Hydroxyethylmethacrylat (2-HEMA), Methacrylsäure, Acrylsäure und Glycidylmethacrylat oder Kombinationen hier von ein.

**[0062]** Die Listen von Co-Monomeren enthalten auch substituierte Derivate jener Monomere, wie halogenierte Monomere, besonders fluorierte Monomerderivate und Acetal- und Ketalderivate.

**[0063]** Das polymerisierbare Monomer in der Zusammensetzung nach der vorliegenden Erfindung und die einen oder weiteren Co-Monomere können so ausgewählt werden, daß die Zusammensetzung und/oder Okulareinrichtung nach der vorliegenden Erfindung im wesentlichen aus GMA und HEMA besteht.

**[0064]** Bei einem bevorzugten Aspekt liefert die vorliegende Erfindung auch eine Okulareinrichtung (wie beispielsweise eine Kontaktlinse), die mit dem Verfahren der vorliegenden Erfindung erhalten wird, wobei die Okulareinrichtung HEMA in Mengen von 80 bis 20%, GMA in Mengen von 10 bis 80 Gew.-% und gegebenenfalls ein vernetzendes polymerisiertes Monomer in einer Menge von 5% oder weniger umfaßt und worin die Okulareinrichtung weniger als 0,01% Methacrylsäure enthält.

**[0065]** Nach einem bevorzugten Aspekt der vorliegenden Erfindung ist die Verbindung der Formel II ein Derivat von GMA, wie (2,2-Dimethyl-1,3-dioxolan-4-yl)-methylmethacrylat (GMAK). GMAK kann unter Befolgung der technischen Lehre von Mori et al. ([1994] Makromoleküle 27, Seiten 35–39) und Oguchi et al. Polym. Eng. Sci. ([1990] 30, Seite 449) hergestellt werden. Dieses bevorzugte Verfahren nach der vorliegenden Erfindung ist auch von besonderem Interesse, da GMAK leicht aus billigen, handelsüblichen Materialien synthetisiert werden kann und in reinem Zustand, d.h. frei von den Substanzen, die normalerweise in gewerblichem GMA enthalten sind, besonders Vernetzungssubstanzen, hergestellt werden kann.

**[0066]** Bei einem bevorzugten Aspekt des Verfahrens der vorliegenden Erfindung umfaßt die Stufe des Polymerisierens das polymerisierbare Monomer der Formel I. Irgendeine typische, geeignete Polymerisationsmethode kann angewendet werden. Die bevorzugte Methode ist die Polymerisation mit freien Radikalen, thermisch oder mit UV eingeleitet.

**[0067]** Ein gemäß der vorliegenden Erfindung hergestelltes Polymer kann als Knöpfe oder gegossene und geformte oder unter Drehen gegossene Linsen hergestellt werden.

**[0068]** Die Erfindung wird nun lediglich durch ein Beispiel unter Bezugnahme auf die begleitenden Zeichnungen beschrieben, worin

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

**[0070]** [Fig. 2](#) zeigt eine graphische Darstellung.

#### Beispiele

##### 1. Umwandlung von GMAK in Glycerinmethacrylat (GMA)

**[0071]** Das Verfahren schließt die durch Säure katalysierte Hydrolyse des Ketals (GMAK) mit einem starken Säurekationenaustauscherharz ein.

#### Verwendete Reagenzien

GMAK (gewaschen)	2880 ml
Entionisiertes Wasser	921 ml
Amberlyst 15 (naß), Kationenaustauscherharz	288 g

**[0072]** GMAK wurde, wie hergestellt durch Umesterung von Methylmethacrylat und Solketal (2,2-Dimethyl-4-hydroxymethyl-1,3-dioxolan) erhalten.

**[0073]** Vor Verwendung des Amberlyst 15 (naß) wurde dieses mehrfach mit entionisiertem Wasser gewaschen, um Säureverunreinigungen zu entfernen.

**[0074]** 3000 ml GMAK werden mit ihrem eigenen Volumen an entionisiertem Wasser gewaschen, um Solketal

zu entfernen. Wenn das GMAK eine hohe Konzentration an Solketal enthält, wird die Trennung schwierig.

**[0075]** Die Reagenzien werden in eine 5-Literfläche gegeben, und ein Strom (11 l/min) von gefilterter Luft mit Umgebungstemperatur (15 bis 18°C) wurde durch das Gemisch 48 Stunden hindurchgeleitet.

**[0076]** Das Kationenaustauscherharz wird dann unter Verwendung eines Buchner-Trichters und -Kolbens abfiltriert.

**[0077]** 288 g gut gewaschenes Amberjet 4400 (OH)-Anionenaustauscherharz werden zu dem Filtrat zugegeben und 1 Stunde gerührt, um die Methacrylsäure zu neutralisieren. Das Harz wird dann unter Verwendung eines Buchener Trichters und -Kolbens abfiltriert.

**[0078]** Das Filtrat wird zu einer 2-Literbraunglasflasche überführt, und ein rascher Strom von trockener, gefilterter Luft wird durch den Hals eingeführt, um den Wassergehalt auf < 3% zu reduzieren. 50 ppm Methyläther von Hydrochinon werden als Inhibitor zugesetzt.

**[0079]** Eine Ausbeute von 18860 g GMA wurde erhalten. Der Vernetzergehalt war 0,8% Glycerylmethacrylat. Einzelheiten der durch UV- und RI-Ermittlung analysierten Proben sind nachfolgend angegeben. Die Daten sind auch durch [Fig. 2](#) erläutert.

Zusammensetzung gemäß UV-Detektor (%)					Zusammensetzung gemäß RI-Detektor (%)			
Probe	GMA	MEHQ	GDMA	GMAK	Glycerol	GMA	GDMA	GMAK
1	99.37	0.04	0.84	0.11	3.02	99.11	0.67	0.00
2	95.12	0.04	2.25	0.05	3.03	95.30	2.01	0.00
3	98.00	0.04	1.59	0.01	2.59	97.95	1.41	0.00
4	97.41	0.04	1.41	0.05	3.40	97.23	1.29	0.00
5	94.13	0.03	1.41	2.26	3.02	94.15	1.24	2.18
6	94.08	0.05	1.35	2.02	3.00	93.84	1.14	1.81
7	100.11	0.05	1.38	0.01	2.60	100.80	1.16	0.00
8	92.98	0.04	1.44	0.01	2.69	93.53	1.34	0.00
9	99.39	0.04	1.57	0.38	1.63	99.39	1.42	0.00
10	91.89	0.03	1.40	0.06	3.14	91.94	1.06	0.00
11	95.11	0.04	1.41	0.39	3.09	94.30	1.23	0.00
12	97.58	0.04	1.29	0.04	3.64	98.04	1.06	0.00
13	97.77	0.04	1.45	0.04	3.23	96.96	1.24	0.00
14	97.73	0.05	1.58	0.59	2.80	98.04	1.40	0.47
Mittelwert	96.48	0.04	1.46	0.43	2.92	96.47	1.26	0.32
Standard-Abweichung	2.57	0.00	0.29	0.75	0.47	2.63	0.29	0.72

## 2. Gießformen

**[0080]** 10 g GMA (hergestellt in Beispiel 1) wurden mit 10 g HEMA vermischt. Azoisobutyronitril (AIBN) (0,2%) wurde in dem Gemisch aufgelöst, welches dann filtriert wurde. Das Gemisch wurde in Polypropylenformen eingeführt, die zusammenmontiert waren, und 30 Minuten auf 102°C erhitzt. Die gehärteten Linsen wurden ausgestoßen und in Kochsalzlösung äquilibriert. Die resultierenden Hydrogellinsen hatten einen Wassergehalt von 60%.

## 3. Drehgießen

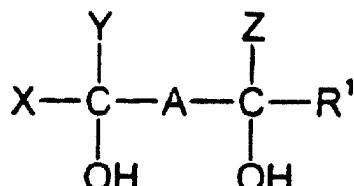
**[0081]** 10g GMA (hergestellt in Beispiel 1) wurden mit 10 g HEMA vermischt. Benzoinmethylether (0,2%) wurde in dem Gemisch aufgelöst, welches dann filtriert wurde. Das Gemisch wurde in PVC-Formen gefüllt, die für das Drehgießen gestaltet waren. Nach dem Durchgang durch eine UV-Lampenbank wurden die gehärteten Linsen aus den Formen entfernt, indem sie warmem Wasser ausgesetzt wurden, und dann in Kochsalzlösung äquilibriert.

## 4. Knöpfe

**[0082]** 10g GMA (hergestellt in Beispiel 1) wurden mit 10 g HEMA vermischt. Isopropyl-Perdicarbonat (0,1%) wurde in dem Gemisch gelöst, welches dann filtriert wurde. Das Gemisch wurde in Polypropylen-Knopfformen eingefüllt, die dicht verschlossen und in ein Wasserbad eingetaucht wurden. Nach 16 Stunden bei 32°C wurden die klaren farblosen Knöpfe ausgestoßen und auf 120°C 1 Stunde erhitzt, und man ließ mit einer Geschwindigkeit von 17°C/h auf 50°C abkühlen. Die Linsen wurden von den Knöpfen abgeschnitten und in Kochsalzlösung äquilibriert.

## Patentansprüche

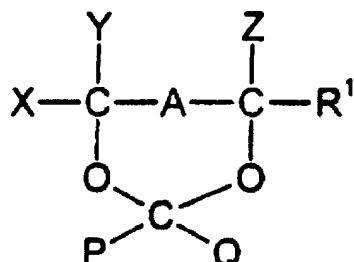
1. Verfahren zur Herstellung einer polymerisierbaren Zusammensetzung, die einen Vernetzer und ein polymerisierbares Monomer der Formel I



(I)

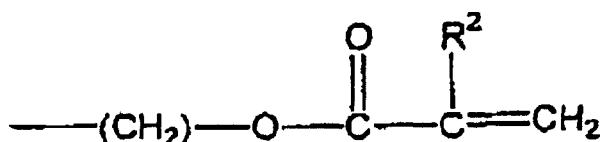
umfaßt, mit den Stufen, in denen man:

(i) eine Verbindung der Formel II

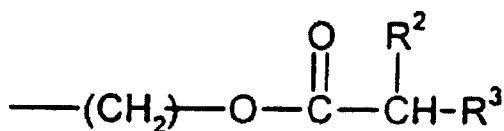


(II)

mit einer immobilisierten Säure in Berührung bringt, worin X, Y, Z, P und Q unabhängig voneinander aus einer Hydrocarbylgruppe oder Wasserstoff ausgewählt sind, A  $(CH_2)_n$  ist, worin n 0 oder 1 ist und worin R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel



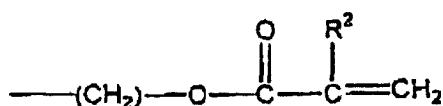
ist, worin R<sup>2</sup> unter H, Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl ausgewählt wird oder R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel III ist,



(III)

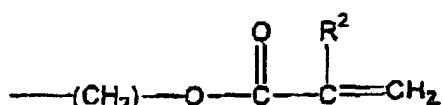
worin R<sup>2</sup> unter Methyl, Ethyl, Propyl und Butyl und R<sup>3</sup> unter ungesättigtem C<sub>2-5</sub>-Alkyl ausgewählt ist, und (ii) das Produkt der Stufe (i) neutralisiert, so daß der Vernetzer gebildet wird.

2. Verfahren nach Anspruch 1, bei dem die Säure eine starke Säure ist.
3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2, bei dem die Säure auf einem Ionenaustauscherharz immobilisiert ist.
4. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem X und Y unabhängig voneinander aus Kohlenwasserstoffgruppen mit 1-20 Kohlenstoffatomen und Wasserstoff ausgewählt werden.
5. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel



ist, wobei R<sup>2</sup> CH<sub>3</sub> ist.

6. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem X H ist, Y H ist, Z H ist, n = 0, und R<sup>1</sup> eine Gruppe der Formel



ist, wobei R<sup>2</sup> CH<sub>3</sub> ist.

7. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem man eine Einrichtung vorsieht, die immobilisierte Säure enthält, die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Berührung bringt und ein Gas durch die immobilisierte Säure schickt.

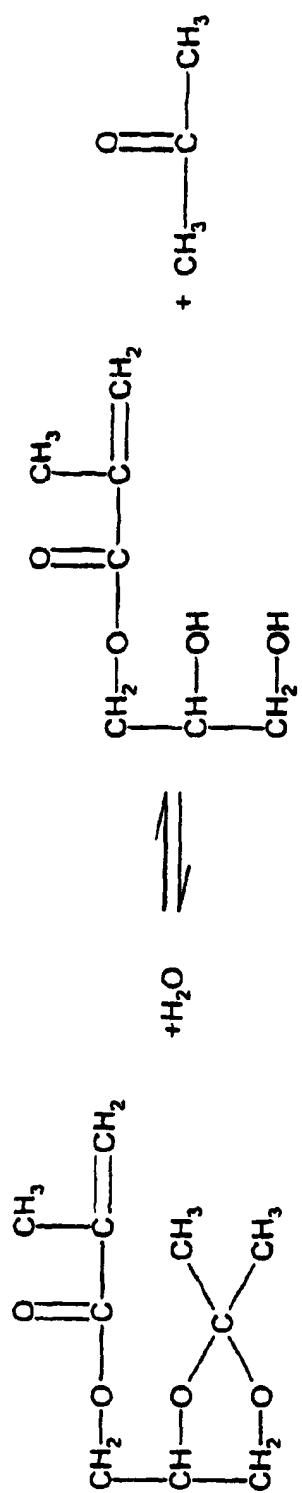
8. Verfahren nach Anspruch 7, bei dem das Gas Luft ist.
9. Verfahren nach Anspruch 7 oder 8, bei dem die immobilisierte Säure mit der Verbindung der Formel II in Abwesenheit von organischem Lösungsmittel in Berührung gebracht wird.
10. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem die Stufe (i) in Gegenwart von Wasser durchgeführt wird.
11. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 10, bei dem die Einrichtung, die die immobilisierte Säure enthält, einen Wirbelschichtreaktor umfaßt.
12. Verfahren nach einem der Ansprüche 7 bis 11, bei dem die Verfahrenshilfe das Gas aus der Einrichtung extrahiert, die die immobilisierte Säure enthält, nachdem das Gas durch die immobilisierte Säure gegangen ist.
13. Verfahren nach einem der vorausgehenden Ansprüche, bei dem das Verfahren weiterhin die Stufe eines Polymerisierens des polymerisierbaren Monomers der Formel I umfaßt.
14. Verfahren nach Anspruch 13, bei dem während des Verfahrens gebildete Säure bei der Polymerisation nicht neutralisiert wird.
15. Verfahren nach Anspruch 14, bei dem die Säure unter Methacrylsäure und Acrylsäure ausgewählt wird.

DE 600 17 375 T2 2005.09.01

16. Verfahren nach Anspruch 13, 14 oder 15, weiterhin mit der Bildung einer Okulareinrichtung aus dem Polymer.

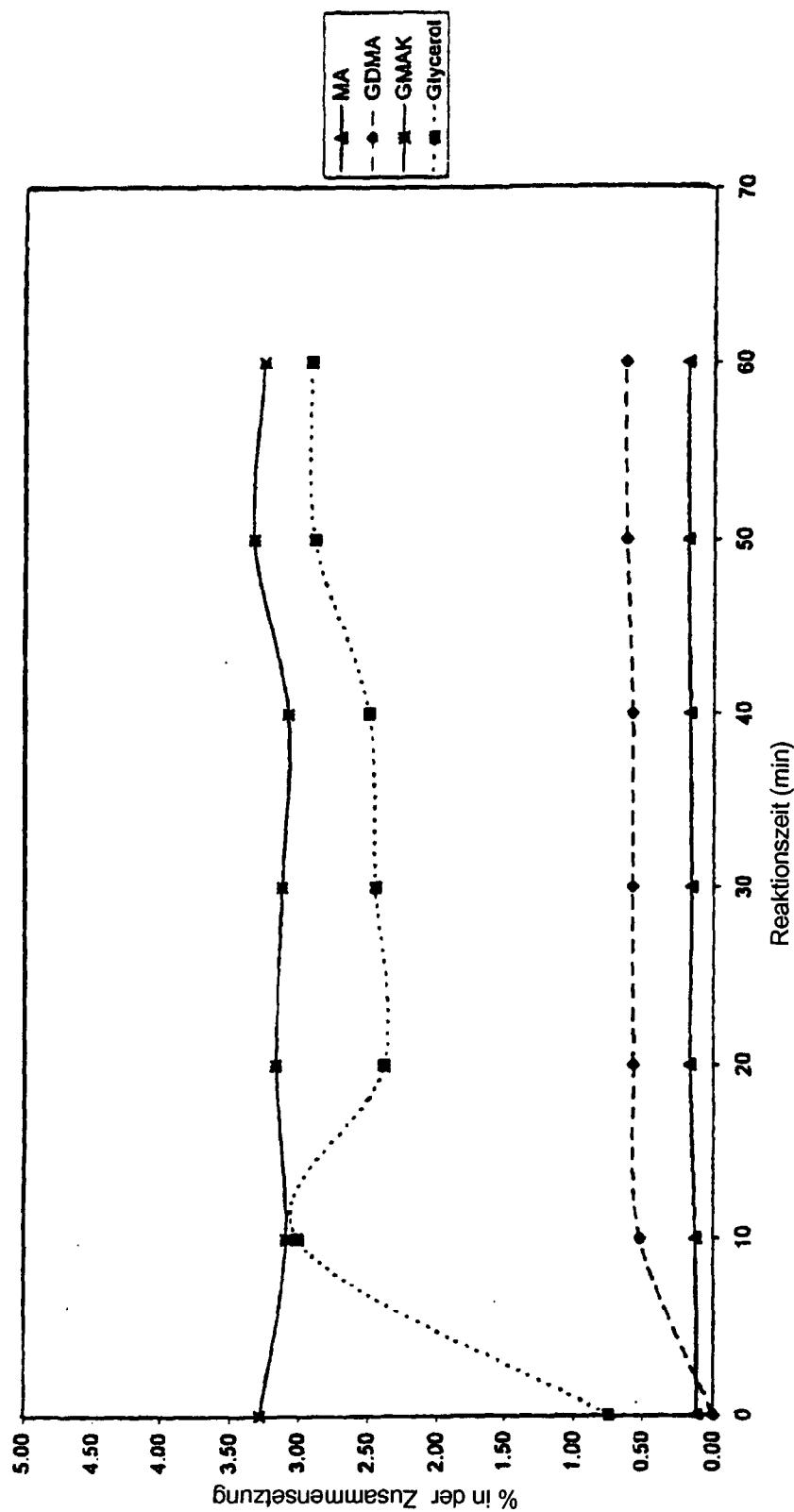
Es folgen 2 Blatt Zeichnungen

## Anhängende Zeichnungen



Figur 1

Veränderung der Zusammensetzung während der Stufe 2



Figur 2