



(19) INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL
PORTUGAL

(11) *Número de Publicação:* PT 92817 B

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

C08J007/16 A

C08J007/12 B

C08J007/04 B

G02B001/04 B

(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) *Data de depósito:* 1990.01.09

(30) *Prioridade:* 1989.01.13 US 297019

(43) *Data de publicação do pedido:*
1990.07.31

(45) *Data e BPI da concessão:*
09/95 1995.09.06

(73) *Titular(es):*

CIBA-GEIGY AG.

KLYBECKSTRASSE 141 4002 BALE

CH

(72) *Inventor(es):*

ROBERT A. JANSSEN

US

EARL C. MCCRAW

US

PAUL C. NICOLSON

US

(74) *Mandatário(s):*

JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ

RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA

PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA ENCAPSULAR SUBSTRATOS PRÉ-FORMADOS MEDIANTE COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO

(57) *Resumo:*

[Fig.]

92017



MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento refere-se a um processo para encapsular um substrato polímero pré-formado, segundo o qual se procede à formação de grupos hidrope-

=====

CIBA-GEIGY AG

"PROCESSO PARA ENCAPSULAR SUBSTRATOS PRÉ-FORMADOS MEDIANTE
COPOLIMERIZAÇÃO DE ENXERTO"



-2-

roxi e grupos peróxi na superfície do referido substrato pré-formado, mediante ozonização, e, em seguida, se realiza uma copolimerização de enxerto, com formação de ligações cruzadas de monómeros seleccionados, etilénicamente insaturados, tanto sobre como à volta (encapsulação) do referido substrato. A referida encapsulação de substratos fornece revestimentos protectores, revestimentos ablativos e, em especial, invólucros macios para lentes de contacto rígidas.

O presente invento refere-se a um processo para encapsular substratos polímeros pré-formados por meio de copolimerização de enxerto controlada, aplicando-se, sobre os referidos substratos, monómeros etilénicamente insaturados seleccionados, bem como se refere a produtos obtidos através do referido processo.

Desde há muito anos é que se conhece o processo de polimerização de enxerto, e muitos copolímeros de enxerto, tais como resinas de ABS (acrilonitrilo/butadieno/estireno) têm vindo a ser aplicados para uma série de finalidades comerciais e industriais.

Sabe-se ainda que vários monómeros de vinilo podem ser aplicados sobre substratos polímeros, mediante polimerização de enxerto, que tinham sido tratados previamente por raios ionizantes, na presença de oxigénio, ou por ozono, para se formarem grupos de peroxi na superfície do referido substrato. As patentes norteamericanas nºs. 3.008.920 e 3.070.573 revelam processos para a aplicação, mediante polimerização de enxerto, de monómeros seleccionados sobre substratos polímeros ozonizados.

Ainda que, teóricamente, possa parecer de que um processo do género atrás indicado constitui um método perfeito para modificar, deliberadamente, as características superficiais de qualquer substrato polímero, isso não é bem o caso, consoante se depreende das considerações apresentadas nas patentes norte-americanas nºs 4.311.573 e 4.589.964.



-4-

O objectivo de uma polimerização de enxerto desse tipo consiste em alterar a superfície do substrato polímero sem causar qualquer modificação significativa nas características físicas do substrato considerado como "entidade estrutural".

Surgiram problemas aquando da realização de um processo de polimerização de enxerto do género atrás descrito. Um problema grave decorre da homo-polimerização simultânea e indesejada do monómero vinílico durante o processo de polimerização de enxerto, segundo o qual se aplica normalmente, por meio de polimerização de enxerto, o monómero de vinilo sobre o substrato polímero. Este problema poderá ser contornado, realizando a polimerização de enxerto na presença de um sistema de redox metálico, utilizando um ião metálico de valência variável, no estado reduzido, para se transformar qualquer radical hidroxil livre presente em ião hidróxido e, deste modo, afastando o problema da homo-polimerização simultânea. Cf. as patentes norte-americanas nºs. 3.008.920, 4.311.573 e 4.589.964.

As patentes norte-americanas nºs 4.311.573 e 4.589.964 revelam de que um outro problema com que se depara no âmbito da aplicação de um enxerto à superfície de um substrato polímero pré-formado diz respeito à regulação da profundidade e densidade do enxerto. Se se pretende conservar as propriedades estruturais do substrato, então a profundidade do enxerto não deverá ser maior do que a necessária para modificar as características superficiais do polímero (substrato). A presença de enxertos (monómeros) até a uma profundidade excessiva, enxertos que se distribuíam com uma densidade insuficiente, para se conseguirem as desejadas modificações das propriedades, bem como a intumescência e degradação do substrato durante o processo adoptado, constituem outros tantos



-5-

problemas sérios que afectam este processo considerado perfeito.

As patentes norte-americanas nºs 4.311.573 e 4.589.964 revelam um processo destinado a evitar qualquer homo-polimerização, a regular a profundidade até à qual o enxerto penetra no substrato polímero e a acelerar a polimerização de enxerto com o fim de aumentar a densidade dos enxertos monómeros no interior do substrato polímero. Os referidos objectivos são alcançados quando se realizar a polimerização de enxerto na presença de um ião metálico de valência variável (ião ferroso) e de um agente de complexação (ácido esquérico) para controlar a mobilidade dos referidos iões.

O processo do presente invento representa um aperfeiçoamento em relação ao processo relevado na patente norte-americana nºs. 4.311.573 e 4.589.964, dado que se regula a profundidade até à qual se verifica a polimerização de enxerto no substrato, saturado o substrato polímero, sobre o qual se pretende realizar o enxerto, com um líquido no qual não se dissolve o sistema monómero, etilénicamente insaturado. Para o processo segundo o invento não se requer qualquer agente de complexação , tal como o ácido esquérico.

Um dos objectivos do presente invento consiste em idealizar um processo simples para encapsular um substrato polímero préformado a fim de lhe conferir as desejadas propriedades.

Um outro objectivo do presente invento consiste na preparação de lentes de contacto todas de um invólucro flexível, ou de outros materiais úteis por



-6-

meio do processo do presente invento.

O presente invento refere-se a um processo para encapsular um substrato polímero pré-formado caracterizado por, se tratar com ozono um substrato polímero pré-formado a fim de se obterem na sua superfície grupos peroxi e hidroperoxi, e se submeter o referido substrato peroxidado e hidroperoxidado à copolimerização de enxerto com um monômero etilénicamente insaturado ou com uma mistura de monómeros que deverá conter, pelo menos, um monómero de reticulação para encapsular envolver o substrato polímero pré-formado com um revestimento de um polímero de reticulação derivado do referido monómero ou da mistura de monómeros.

Em etapas preliminares no âmbito do presente processo, o substrato polímero pode ser saturado ou dilatado com um líquido no qual não se dissolve o monômero etilénicamente insaturado, quer antes ou depois de se realizar o passo de ozonização em que se formam os grupos peroxi e grupos hidroperoxi no referido substrato. Este procedimento impede qualquer penetração do referido monómero no interior do substrato e orienta a subsequente polimerização de enxerto do referido monómero para a superfície do substrato.

De acordo com uma outra forma de realização do presente invento, pode-se pôr o substrato polímero em contacto com uma solução que é ou que contém um agente de transferência de cadeias carbonadas, de preferência um C_1-C_4 -alcanol primário ou secundário, a fim de saturar ou inchar o referido polímero; a referida solução não se dissolve no meio líquido perhalogenado que se utiliza durante a etapa de ozonização, a fim de se limitar a formação dos grupos hidroperoxi e peroxi apenas à superfície do substrato polímero.

Uma forma de realização preferida do presente invento baseia-se num processo para a fabrico de um invólucro macio ou flexível à volta da periferia de uma lente de contacto de polímero rígida, caracterizado por se ozonizar uma lente de contacto de polímero rígido (substrato) a fim de se formarem nele grupos peroxi e hidroperoxi, se colocar a lente ozonizada num molde, onde o centro da lente está recoberto e a periferia da referida lente ozonizada está exposta à acção de uma solução aquosa polimerizante, contendo uma mistura de um monómero de vinilo hidrófilo, de preferência metacrilato de 2-hidroxietilo, e um agente de reticulação de vinilo, de preferência, dimetacrilato de etilenoglicol, e se irradiar o molde por raios de luz ultravioleta a fim de decompor os grupos peroxi e hidroperoxi presentes na fracção periférica da lente ozonizada, para dar início à copolimerização de enxerto reticulante com os monómeros de vinilo na solução polimerizante, para se obter um invólucro de um polímero vinílico flexível, reticulado aplicado, por copolimerização de enxerto, à volta da periferia da lente de contacto rígida, pelo que se consegue aumentar o conforto e a idoneidade da referi da lente quando aplicada sobre a vista humana.

A seguir à exposição ao azono, o substrato apresentará na sua superfície grupos peroxi (-O-O-) e grupos hidroperoxi (-OOH). Após a decomposição pelo calor ou por qualquer outro método, os grupos peroxi dissociam-se em dois radicais livres activos, ligados à superfície do substrato polímero que, desta forma, dispõe de locais propícios à iniciação do processo de polimerização de enxerto com o monómero, etilénicamente insaturado.

Por outro lado, a seguir à sua decomposição pelo calor ou por outros processos, os grupos



hidroperoxi dissociam-se também em dois radicais livres activos. Um deles fica agarrado à superfície do polímero e dá início à polimerização de enxerto na superfície polímera, enquanto que o segundo radical é um radical hidroxil livre que não está ligado à superfície do polímero. Este último radical livre poderá induzir a homo-polimerização do monómero, a não ser que se consiga inibir ou impedir de vez esta homo-polimerização.

As patentes norte-americanas nºs 3.008.920 e 4.589.964 revelam de que um agente capaz de inibir de forma eficaz a ocorrência de uma homo-polimerização é o ião metálico de valência variável, tal como o ião cuproso ou ferroso, por ex., os iões de cobalto, manganésio, molibdeno, cério, cromo, tálio e vanádio. Um sal de um metal preferido que forneça um ião metálico deste género é o sulfato de amónio ferroso, se bem que também se possam utilizar outros sais ferrosos como sulfato ferroso, cloreto ferroso, iodeto ferroso e brometo ferroso.

Estes sais de metais de valência reduzida (sais '-osos'), por ex., sulfato de amónio ferroso, reagem com o radical hidroxil livre, num sistema de redox, dando origem ao radical hidroxil e ao sal oxidado (sal '-ico'), por ex., sulfato de amónio férrico. Dada a reduzida concentração de radicais hidroxil livres, ou devido ao facto de já não existirem quaisquer radicais hidroxil livres, no meio reacional, também não existe qualquer 'agente iniciador' para a homo-polimerização que, assim, não se produzirá.

Dado que, geralmente, a presença de unidades homopolímeras, que não estejam à superfície do substrato polímero, é indesejável porque ela conduz à formação



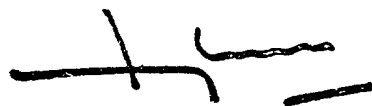
-9-

de compostos extraíveis em grande número, bem como resulta em características superficiais instáveis, qualquer polimerização de enxerto, no âmbito do presente processo reivindicado, geralmente decorrerá na presença de um agente inibitório da homo-polimerização, quando apenas se desejar uma modificação superficial.

No entanto, esta exigência não se aplica ao presente processo, em que a homo-polimerização de reticulação constitui um importante aspecto do processo, e representa um método útil para encapsular um substrato por meio de um invólucro obtido com o composto homopolimerizado. De acordo com este processo, deixa-se que o monómero, etilénicamente insaturado, seja activado ('iniciação'), em presença de uma reduzida concentração de ião ferroso, tanto pelos radicais livres reactivos que estão ligados à superfície do substrato, como também pelos radicais hidroxil livres, reactivos, presentes no sistema. Nesta variante do presente processo do invento o agente inibitório da homo-polimerização está presente em pequena quantidade ou não existe. Em virtude da presença de um agente reticulante toda a estrutura polímera de hidrogel encontra-se imobilizada por ligações covalentes, apresentando uma rede tridimensional.

A encapsulação de materiais com um revestimento protector que possa ser removido de maneira controlada, tal como por exposição às intempéries ou após permanência no solo durante um período de tempo, representa uma vantagem para produtos preparados através desta variante do processo do invento. O presente processo contempla também a preparação de revestimentos protectores para sementes.

Sabe-se que a utilização de iões



-10-

de metais de valência variável, por ex., iões ferrosos ou cuprosos, pode inibir a homopolimerização durante a realização da polimerização de enxerto num substrato contendo grupos hidroperoxi.

No entanto, ao passo que o ião ferroso é capaz de inibir a homo-polimerização, a sua utilização está limitada, dado que esses iões tendem a penetrar, gradualmente, no interior do polímero, pelo que a polimerização de enxerto desejada poderá dar-se em locais inapropriados, por ex., no interior do substrato polímero.

O efeito de uma polimerização de enxerto deste género, num local inadequado do substrato, faz-se sentir através de uma deformação desse substrato, com a consequente deterioração das suas propriedades físicas e da sua estabilidade dimensional e estrutural. Por razões óbvias, qualquer deformação deste tipo é indesejável e, no domínio da preparação de lentes de contacto, constitui um defeito inaceitável.

Um outro aspecto do presente invento refere-se à criação de um invólucro polímero flexível à volta da periferia de uma lente de contacto de polímero rígido. Os processos técnicos actuais para a preparação destas lentes modificadas são complexos, demorados e, sob o ponto de vista de custos, altamente dispendiosos.

No entanto, o presente processo oferece um método simples para o fabrico destas lentes de contacto modificadas. A seguir à ozonização da lente de polímero rígido (substrato), que resulta na formação de grupos



-11-

peroxi e grupos hidroperoxi na superfície do substrato, a lente ozonizada é colocada num molde, em que o centro da lente ozonizada está recoberto e em que a periferia desta lente ozonizada fica exposta à acção de uma solução aquosa, polimerizante, contendo um monómero hidrófilo e um agente que induz a formação de ligações cruzadas (agente de reticulação). A solução polimerizante deverá conter uma mistura apropriada de monómero hidrófilo e de agentes de reticulação, a fim de conferir à lente de contacto as desejadas propriedades que são necessárias à criação do invólucro polímero flexível da lente, pelo que se obterá um maior conforto para a vista humana e outros benefícios adicionais que, normalmente, não se podem esperar de uma lente de contacto rígida.

O molde cheio, contendo os monómeros de enxerto apropriados, fica exposto à luz ultra-violeta. Esta irradiação ultravioleta decompõe os grupos peroxi e hidroperoxi presentes na fracção periférica da lente ozonizada, dando início ao 'enxerto' e à copolimerização de reticulação com o monómero ou mistura monómera no molde, pelo que se formará um invólucro de polímero flexível com as desejadas propriedades, que, através dos enxertos monómeros, está fortemente ligado à periferia da lente de contacto rígida.

O substrato polímero pré-formado que se pode utilizar neste processo poderá ser qualquer produto polímero, tal como uma película, fibra, membrana, dispositivo ou objecto, inclusivé uma lente de contacto, que necessitar de ser encapsulado ou revestido.

A única exigência impreterível que o polímero a partir do qual se fabricará o produto final, tem de satisfazer é que o substrato deve apresentar um grupo

hidrocarboneto num local qualquer dentro da sua estrutura, para que seja 'sensível' a uma peroxidação e hidroperoxidação quando exposto ao azono, com o objectivo de formar grupos peroxi e hidroperoxi na superfície do substrato polímero pré-formado.

Materiais polímero úteis nesse contexto do presente invento incluem, inter alia, poli-alcenos poli-ésteres, poli-amidas, produtos celulósicos, poli-uretanos hidrogeles que não contenham silicones, polissiloxanos hidrófilos, polissiloxanos hidrófobos, polímeros contendo unidades de poli-(óxido de alcileno), policarbonatos, borracha de silicone, borracha natural e sintética, resinas epoxidadas, poli-(cloreto de vinilo), poli-estireno, poli-(metacrilato de metilo), bem como copolímeros, e compostos similares.

Geralmente, os grupos peroxi e hidroperoxi são aplicados sobre a superfície do substrato polímero pré-formado, expondo o referido substrato à acção de ozono (O_3). Isto poderá fazer-se por meio de uma operação adequada, como pela suspensão, colocação ou fixação por outros meios, do substrato pré-formado numa câmara ou vaso, de modo que as superfícies que se pretendem modificar possam ser postas em contacto íntimo com o ozono, num veículo gasoso, como ar ozonizado ou oxigénio ozonizado, ou com ozono dissolvido num solvente perhalogenado, durante um período de tempo suficiente, até que se verifique a necessária absorção de azono pela superfície do substrato, com formação dos desejados grupos peroxi e hidroperoxi. O período necessário para que isso suceda, geralmente é inferior a 1 hora e normalmente, é de cerca de 30 minutos.

Normalmente, a temperatura reac



-13-

cional não constitui qualquer factor crítico, e a reacção poderá ser realizada numa larga gama de temperatura, variando entre 0° e 100° C., É conveniente e preferível que a reacção seja efectuada à temperatura ambiente. Para facilitar a reacção entre o substrato polímero e o ozono para a formação do substrato com hidroperoxi, prefere-se realizar a reacção na presença de uma pequena quantidade de humidade. Com efeito, quando o substrato é feito de material de hidrogel, o substrato poderá ser saturado com água antes da ozonização.

O ozono pode obter-se, com vantagem, em mistura com um gás de suporte, fazendo passar um gás contendo oxigénio, tal como ar ou oxigénio puro, através de um gerador de ozono usual. Se se utilizar o ar, obter-se-á, geralmente, cerca de 2% de ozono, em peso. No caso de se empregar oxigénio puro, o rendimento em termos de ozono será, geralmente, da ordem dos 4 % de ozono, em peso.

O ozono preparado por meio do gerador de ozono pode também ser dissolvido num solvente perhalogenado, tal como, inter alia, tetracloreto de carbono, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoro-etano, octafluorociclobutano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano), perfluorociclohexano, 1,1,1-tricloro-2,2,2-trifluoroetano, 1,1,1,2-tetracloro-2,2-difluoroetano e 1,1,2,2-tetracloro-1,2-difluoroetano. De preferência, o solvente perhalogenado de eleição será tetracloreto de carbono, perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano), 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano ou perfluoroheptano.

Segundo uma forma alternativa do processo do invento, o substrato polímero pré-formado será primeiro dilatado ou saturado com uma solução que é, ou que con-

tém, um agente de transferência de cadeias carbonadas, antes da etapa de ozonização subsequente, que utiliza ozono dissolvido num solvente perhalogenado. A solução que contém o agente de transferência de cadeias carbonadas não se dissolve no meio líquido contendo o ozono.

Os solventes perhalogenados são aqueles que se indicam atrás e, em especial, perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano).

De preferência, o agente de transferência de cadeias carbonadas é um alcanol, primário ou secundário com 1 a 4 átomos de carbono, tal como metanol, etanol, n-propanol, isopropanol, n-butanol, sec.-butanol ou iso-butanol. A solução que contém o agente de transferência de cadeias carbonadas pode também conter água ou um alcanol inferior terciário, tal como terc.-butanol, para facilitar a dissociação do agente de transferência de cadeias.

Enquanto que outros materiais, tais como mercaptanos, são igualmente agentes de transferência de cadeias carbonadas úteis, os mercaptanos, geralmente, não podem ser encarados como sendo produtos apropriados para os fins em vista, dado que exalam um cheiro repelente.

Para o processo do presente invento, isopropanol representa um agente de transferência de cadeias especialmente preferido.

Desta forma de realização alternativa do presente invento resultam duas vantagens, sobretudo



-15-

quando se trate de substratos sob a forma de hidrogéis.

Em primeiro lugar, a ozonização verifica-se sobre o substrato polímero no estado dilatado ou inchado. Assim, a copolimerização de enxerto subsequente pode efectuar-se com um substrato que já apresenta o seu estado e forma físicos normais, em que será utilizado o produto final ou seja, o dispositivo biomédico, ou a lente de contacto, o que reduz ao mínimo a ocorrência de alterações estruturais e dimensionais que, doutro modo, poderiam surgir na sua utilização.

Em segundo lugar, o álcool primário ou secundário serve de agente de transferência de cadeias carbonadas. A presença de material deste tipo no interior do substrato polímero inchado auxilia a impedir a ocorrência de qualquer polimerização de enxerto no seio do substrato polímero numa fase mais tardia do presente processo, dado que a peroxidação e hidroperoxidação se limitam apenas à superfície do substrato.

Um outro aspecto especial do presente invento constitui a ozonização de substratos polímeros de polissiloxanos, nomeadamente lentes de contacto, na presença de um líquido de hidrocarbonetos perhalogenados, em particular 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano. As lentes de contacto de polissiloxanos apresentam uma elevada viscosidade superficial, propriedade essa que os faz aderir umas às outras quando expostas à ozonização num meio gasoso ou aquoso, provocando danos irreparáveis às referidas lentes quando se tenta separá-las.

O polissiloxano intumesce no líquido de hidrocarbonetos perhalogenados e o ozono é altamente solúvel nesse líquido, o que resulta num considerável aumento (até 13 vezes) no número dos locais para os grupos peroxi e hidroperoxi, quando se compara a realização da ozonização em água, na superfície das lentes de polisiloxanos que são adequadas para a polimerização de enxerto subsequente.

Após à exposição do substrato polímero pré-formado ao ozono, em qualquer meio gasoso ou líquido, deixa-se que o substrato assim, ozonizado possa secar ao ar, à temperatura ambiente, a fim de eliminar qualquer ozo no residual. Muito embora a ozonização tenha ocorrido sobretudo em locais de superfícies expostas, poderão também estar presentes alguns grupos peroxi e grupos hidroperoxi em interstícios ou 'recantos', eventualmente acessíveis ao azono.

Dado que o substrato ozonizado contém grupos peroxi e hidroperoxi, que são instáveis a temperaturas, elevadas, o substrato ozonizado pode ser armazenado durante longos períodos de tempo (vários meses) a uma baixa temperatura (entre 0° e 20° C), sob uma atmosfera de azoto, sem que se verifique o desaparecimento dos grupos peroxi e hidroperoxi.

Para impedir quaisquer alterações indesejáveis nas propriedades gerais do polímero que atinjam a própria estabilidade estrutural do substrato, convém evitar ou, pelo menos, minimizar qualquer penetração posterior, por polimerização de enxerto, do monómero modificador em qualquer sítio do substrato polímero pré-formado que não seja a superfície desse substrato.;



-17-

Para evitar a penetração do monómero enxertado no substrato polímero até a uma profundidade mais apreciável, poderá tratar-se por diversos métodos o substrato ozonizado a seguir à sua secagem ao ar com o fim de remover qualquer resíduo de ozono antes de se proceder à polimerização de enxerto. Em cada um dos casos, o substrato ozonizado é submetido a uma corrente de azoto para que não haja qualquer obstáculo à subsequente polimerização de enxerto.

Se a penetração no substrato ozonizado não for considerada como sendo um problema grave, dada a natureza do substrato para o monómero de vinilo que se está a utilizar para a polimerização de enxerto, por razões que atendem às conveniências em termos de dimensão, peso molecular polaridade, etc., é possível utilizar o substrato ozonizado seco ao ar e submetido à corrente de azoto, directamente para o passo de polimerização de enxerto, sem que se tenha de recear qualquer penetração apreciável do monómero enxertado no substrato polímero.

Naqueles casos em que uma penetração deste género do monómero de vinilo enxertado possa implicar um certo problema, procede-se de maneira que o substrato ozonizado, seco numa corrente de ar, seja submetido à acção de azoto, e em seguida, saturado com um líquido para preencher os interstícios e lacunas no interior do substrato. O líquido será escolhido de forma tal que seja assegurada a insolubilidade nele do sistema do monómero de enxerto. Desta forma evita-se que o monómero seja 'enxertado' em locais do substrato onde não interessa, limitando-se a sua fixação (enxerto) estritamente à superfície do substrato. Este procedimento representa um método simples através do qual se pode orientar o enxerto do monómero para as zonas do substrato onde se pretende modificar a sua superfície, deixando ao mesmo tempo intactas as



-18-

as propriedades físicas gerais do substrato.

Em função da facilidade com que se dissolve ou solubiliza o sistema de monômero de enxerto que se está a utilizar, o líquido que serve para a saturação poderá ser água, qualquer hidrocarboneto orgânico, um hidrocarboneto iⁿperhalogenado ou uma mistura de vários líquidos.

Os líquidos constituídos por hidrocarbonetos orgânicos que podem ser empregados para a saturação do substrato ozonizado são inertes em relação a uma polimerização com grupos de vinilo e incluem hidrocarbonetos alifáticos, cicloalifáticos e aromáticos, tais como, inter alia, hexano, heptano, ciclohexano, tolueno e xileno.

Os hidrocarbonetos iⁿperhalogenados que se podem empregar para a saturação do substrato ozonizado são, inter alia, tetracloreto de carbono, 1,2,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, octafluorociclobutano, perfluorohexano, perfluoroheptano, perfluorociclohexano, 1,1,2-tricloro-2,2,2-trifluoroetano, perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano), 1,1,1,2-tetracloro-2,2,-difluoroetano e 1,1,2,2-tetracloro-1,2-difluoroetano.

De uma maneira geral para se conseguir a desejada modificação das características superficiais do substrato apenas se requer uma relativamente pequena quantidade (em termos ponderais) do monômero que irá ser adicionado à superfície de um substrato polímero.

Geralmente, realiza-se a polimerização de enxerto com uma solução aquosa de um monómero, etilénicamente insaturado, ou uma mistura de monómero, que sejam capazes de suportarem as condições de uma polimerização de enxerto, em que o monómero é adicionado à superfície de um substrato apropriado. Caso o monómero utilizado não seja muito solúvel em água, utilizar-se-á um solvente adicional (co-solvente), de preferência terc.-butanol, a fim de melhorar a solubilidade do monómero no sistema aquoso de polimerização por enxerto.

Caso se desejar, a mistura para a polimerização de enxerto poderá conter uma quantidade catalítica de um catalisador usual, que se utilize geralmente, no âmbito de uma polimerização com compostos de vinilo, de preferência um catalisador de radical livre. Revestem-se de especial interesse os catalisadores tradicionais, tais como peróxidos e catalisadores azóicos, por ex., peróxido de hidrogénio, peróxido de benzoílo, peroctaato de terc.-butilo, ou azo-bis-(isobutironitrilo). Em muitos casos, não se precisa da presença ou da adição de um iniciador catalisante da reacção em virtude da grande actividade reaccional do substrato ozonizado contendo os grupos peroxi e hidroperoxi.

Além disso, e caso esteja indicado, a polimerização de enxerto pode realizar-se na presença de uma radiação actínica, com ou sem a presença de um iniciador de acção fotoquímica.

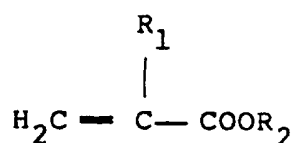
A escolha do monómero ou dos monómeros depende da natureza do substrato e do tipo de modificção que se pretende introduzir na superfície. Assim, os



monómeros podem ser compostos hidrófilos, hidrófobos, agentes de reticulação, dotados de propriedade bactericidas, corantes ou de uma larga gama de características que são indispensáveis para se conseguir a desejada modificação superficial.

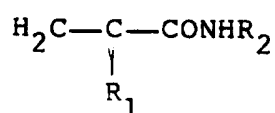
Geralmente, os monómeros hidrófilos apropriados incluem monómeros de vinilo hidrossolúveis usuais, tais como:

acrilatos e metacrilatos que apresentam a estrutura geral



em que R_1 representa hidrogénio ou metilo e R_2 representa hidrogénio ou significa um grupo hidrocarboneto alifático com um número máximo de cerca de 10 átomos de carbono, substituído por um ou mais grupos hidrossolúveis, tais como carboxi, hidroxí, amino, alquilo inferior-amino, dialquilo inferior-amino, um grupo de óxido de polietileno com 2 a cerca de 100 unidades de repetição, ou substituído por um ou vários grupos sulfato, fosfato, sulfonato, fosfonato, carboxamida, sulfonamida ou fosfonamida, ou suas misturas:

acrilamidas e metacrilamidas de fórmula

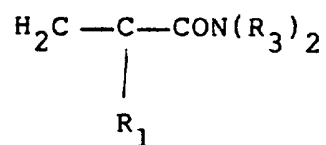




-21-

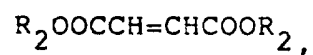
em que R_1 e R_2 são tal como atrás se define:

acrilamidas e metacrilamidas de fórmula



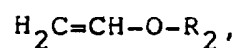
em que R_3 representa alquilo inferior com 1 a 3 átomos de carbono e R_1 é tal como atrás se define:

maleatos e fumaratos de fórmula



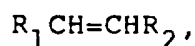
em que R_2 é tal como atrás se define:

éteres de vinilo de fórmula



em que R_2 é tal como atrás se define:

compostos de vinilo alifáticos de fórmula



em que R_1 é tal como atrás se define e R_2 é tal como atrás se define com a condição de que R_2 seja diferente de hidrogénio; e

compostos heterocíclicos substituídos por vinilo, tais como piridina de vinilo, piperidina de vinilo e imidazoles de vinilo, e bem assim lactamas de N-vinilo, tal como N-vinil-2-pirrolidona.

Os seguintes compostos contam-se entre os monómeros hidrossolúveis adequados, embora nem todos eles estejam abrangidos pelas fórmulas gerais atrás indicadas: acrilatos, metacrilatos, acrilamidas e metacrilamidas de 2-hidroxietilo, 2- e 3-hidroxipropilo, 2,3-dihidroxipropilo, polietoxietilo e polietoxipropilo;

acrilamida, metacrilamida, N-metilacrilamida, N-metilmetacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, N,N-dimetilmetacrilamida;

N,N-dimetil- e N,N-diethyl-aminoetil-acrilato e -metacrilato, e as correspondentes acrilamidas e metacrilamidas;

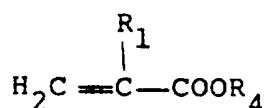
2- e 4-vinil-piridina; 4- e 2-metil-5-vinil-piridina; N-metil-4-vinilpiperidina; 2-metil-1-vinil-imidazole; N,N-dimetilalilamina; éter dimetilaminoetil-vinílico; N-vinilpirrolidona; ácidos acrílico e metacrílico; ácidos itacónico, crotonico, fumarico e maleico e seus mono- ou di-ésteres de hidroxialquilo inferior; tais como fumarato e maleato de 2-hidroxietilo,

acrilato de sódio e metacrilato de sódio; anidrido do ácido maleico; ácido 2-metacrilatoíloxiethylsulfônico e ácido alilsulfônico.

Monómeros hidrossolúveis preferidos abrangem metacrilato de 2-hidroxietilo, N,N-dimetilacrilamida, ácido acrílico e ácido metacrílico e, mais preferentemente, metacrilato de 2-hidroxietilo.

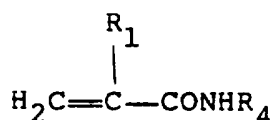
Monómeros hidrófobos copolimerizáveis, apropriados, incluem monómeros de vinilo usuais, insolúveis na água, como:

acrilatos e metacrilatos de fórmula geral



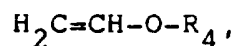
em que R_1 é tal como atrás se define e R_4 representa um grupo alifático de cadeia linear ou ramificada, um grupo cicloalifático ou aromático, contendo um número máximo de 20 átomos de carbono e que está insubstituído ou substituído por um ou vários grupos alcoxi, alcanoíloxi ou alquilo com um número máximo de 12 átomos de carbono, ou por halogénio, em especial cloro ou, de preferência, flúor, ou C_3-C_5 -polialcilenoxi com 2 a cerca de 100 unidades;

acrilamidas e metacrilamidas de fórmula geral



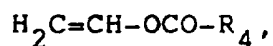
em que R_1 e R_4 são tal como atrás se define;

éteres de vinilo de fórmula



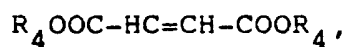
em que R_4 é tal como atrás se define;

ésteres de vinilo de fórmula



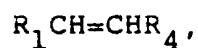
em que R_4 é tal como atrás se define;

maleatos e fumaratos de fórmula

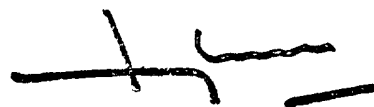


em que R_4 é tal como atrás se define;

e hidrocarbonetos vinílicos substituídos de fórmula



e m que R_1 e R_4 são tal como atrás se define.



-25-

Monómeros hidrófobos úteis incluem, embora nem todos eles estejam abrangidos pelas fórmulas gerais atrás indicadas, 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, fumarato de dietilo, éter metilvinílico, éter etoxietilvinílico, acetato de vinilo, propionato de vinilo, benzoato de vinilo, acrilonitrilo, estireno, alfa-metil-estireno, 1-hexeno, cloreto de vinilo, vinilmetilcetona, estearato de vinilo, 2-hexeno e metacrilato de 2-etilhexilo.

Agentes de reticulação adequados são monómeros diolefínicos, tais como:

acrilato e metacrilato de alilo; diacrilatos e dimetacrilatos de alcileno glicol e de polialcileno glicol, como dimetacrilato de etilenoglicol e dimetacrilato de propilenoglicol; tri-acrilato de trimetilolpropano; tetra-acrilato de pentaeritritol; divinilbenzeno; éter divinílico; divinilsulfona; diacrilato ou metacrilato de bis-fenol A, bis--fenolamida de metileno; ftalato de dialilo; melamina de trialilo; bem como diacrilato e dimetacrilato de hexametileno.

Os exemplos seguintes servem apenas para melhor ilustrar o presente invento e não pretendem limitar-lhe de modo algum o alcance inventivo.

EXEMPLO 1

Efeito da ozonização de poli-siloxanos num meio de carboneto halogenado sobre o rendimento em termos de grupos de hidroperoxi (teor em hidroperoxi)

Para determinar as taxas de ozonização relativas em películas de polissiloxanos, em água, em comparação com hidrocarbonetos de perhalogenados, introduzem-se amostras separadas de uma mesma película de polissiloxano em água e em 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (Freon TF ou 113); em seguida, faz-se passar ozono, preparado através de um gerador de ozono normal, à temperatura ambiente, durante 30 minutos. A solubilidade de ozono em água é de 4,5 ppm, ao passo que para Freon TF ou 113, este valor ascende a 491 ppm.

As amostras de películas de polissiloxano, no sistema de água, aglutinam-se muito rapidamente. Uma análise do teor em hidroperoxi (método: titulação iodométrica) nas referidas películas revela um valor de 0,924 mg/g ou um teor de hidroperoxi de 0,09%.

As amostras de películas de polissiloxano, ozonizadas no sistema de Freon TF ou 113, não aderem umas às outras, ficando separadas, e a análise do teor em hidroperoxi nas referidas películas revela valores de 12mg/g, ou seja um teor em hidroperoxi de 1,2%.

É nítido que a ozonização de substratos no sistema de Freon conduz a conteúdos de hidroperoxi



xi mais elevados no substrato após a ozonização.

EXEMPLO 2

Ozonização de polissiloxanos (ex
tensão da polimerização de enxerto)

Com base no método do exemplo 1, realizam-se várias experiências com o fim de demonstrar o efeito da dilatação de uma película de um macrómero de silicone em vários hidrocarbonetos halogenados, como tetracloreto de carbono, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoretano (Freon 113) e perfluoro-(1,3-dimetildiciclohexano), antes da ozonização, pelo que se consegue aumentar ou intensificar a formação de grupos hidropoxi na superfície da película.

Coloca-se uma amostra da película num vaso contendo tetracloreto de carbono; uma segunda amostra da película é colocada num vaso com Freon 113 e uma terceira amostra é introduzida num vaso contendo perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano).

Depois de se estabelecer o equilíbrio em cada película, realiza-se a ozonização durante 5 minutos. As películas são secas numa corrente de ar, durante um período de 45 minutos. Em seguida, colocam-se as películas numa solução para a polimerização de enxerto, constituída por 100 g de água desionizada, 1,0 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de metileno-bis-acrilamida e 0,3 g de hexahidrato de sulfato de amónio ferroso, sob aplicação constante de uma cor-



-28-

rente de azoto.

Decorridos 8 minutos, retiram-se as películas da solução para a polimerização de enxerto. As películas estão deformadas, opacas e com uma face muito oleosa e escorregadia por causa da excessiva e profunda penetração no substrato do monómero de enxerto.

As películas de polissiloxano ozonizadas em água durante 5 minutos, e submetidas à polimerização de enxerto nas condições atrás referidas, apresentam uma superfície muito menos oleosa. Estas películas não exibem um elevado grau de polimerização por enxerto, nem apresentam uma forma distorcida, tal como se observa nas películas ozonizadas em carbonetos halogenados, uma vez que o teor em grupos hidroperoxi não é tão elevado.

EXEMPLO 3

Avaliação de lentes de contacto de poli-siloxano submetidas a polimerização de enxerto.

Lentes de contacto de polissiloxanos são ozonizadas com ozono dissolvido em 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (Freon TF ou 113), durante 15 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, as lentes ozonizadas são secas numa corrente de ar e são de novo introduzidas em Freon 113 para poderem inchar.

As lentes dilatadas em Freon 113 são seguidamente introduzidas numa solução de um monómero que se pretende 'enxertar', constituída por 1 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de dimetilacrilato de etilenoglicol, 0,1 g de sulfato de amónio ferroso. $6H_2O$, em 50 g de água e 50 g de terc-butanol. Procede-se à polimerização de enxerto durante um período de 30 minutos, à temperatura ambiente, numa atmosfera de azoto. Em seguida, removem-se as lentes 'enxertadas' da solução monómera, extraem-se em água e hidratam-se com água desionizada, para se poderem efectuar testes oftalmológicos, através dos quais se pretende verificar a sua idoneidade geral para a vista humana.

Depois da sua aplicação sobre a vista humana (globo ocular), onde permanece durante um período de 15 minutos, a lente de contacto de polissiloxano, modificada por polimerização de enxerto, continua límpida (transparente) e humectável, sem que se observe qualquer depósito de matéria proteica ou lipídica.

Uma lente-testemunha de polissiloxano, não-modificada por polimerização de enxerto, tende a secar totalmente e a tornar-se opaca quando posta em contacto com a vista humana, decorrido apenas 1 minuto.

EXEMPLO 4

Efeito de soluções de enxerto de composição variável sobre o ângulo de contacto.

Procede-se a ozonização em lentes de contacto de polissiloxano e, em seguida, deixa-se inchar as lentes em Freon 113, tal como se refere no exemplo 3. As lentes ozonizadas e inchadas são seguidamente introduzidas, separadamente, em soluções de 'enxerto', seleccionadas, tal como se indica no exemplo 3, com a excepção de que nas referidas soluções estão presentes quantidades variáveis do monómero hidrófobo, ou seja, metacrilato de metilo. Procede-se à medição dos ângulos de contacto nas lentes 'enxertadas' a fim de se determinar o efeito do respectivo teor em metacrilato de metilo sobre a propriedade hidrófoba das lentes 'enxertadas'.

<u>Teor em metacrilato de metilo (em gramas) na solução de 'enxerto'</u>	<u>Ângulo de contacto nas lentes modificadas por um monómero de 'enxerto'</u>
0	27
0,1	32
0,2	32
0,4	34
0,8	44
1,0	44
Lente não-modificada por polimerização de enxerto.	80

Não restam dúvidas de que a natureza hidrófoba mais acentuada do polímero de enxerto na superfície da lente de polissiloxano aumenta nítidamente o ângulo de contacto e a hidrofobia da lente de contacto.

EXEMPLO 5

Uma película de um macrómero de silicone é ozonizada, em água, durante 5 minutos, à temperatura ambiente. Deixa-se secar a película assim tratada, durante um período de 30 minutos e, em seguida, coloca-se a película num recipiente contendo água desionizada, sob uma atmosfera de azoto, que se mantém durante 15 minutos. Em seguida, a película é introduzida numa solução de "enxerto", constituída por 100 g de água desionizada, 1,0 g de N,N-dimetil-acrilamida, 0,14 g de metileno-bis-acrilamida e 0,3 g de sulfato de amónio ferroso. $6H_2O$. Mantém-se a película dentro da solução polimerizante durante 15 minutos, numa atmosfera de azoto, antes da sua remoção e apreciação qualitativa.

Verifica-se de que a película é muito oleosa, mas também apresenta deformações e opacidade, devidas à penetração excessiva do material monómero enxertado na película-substrato.

EXEMPLO 6

Neste exemplo demonstra-se o efeito de uma dilatação prévia de um substrato, num carboneto halogenado, ou num hidrocarboneto, antes da polimerização de enxerto, com o fim de limitar o enxerto apenas à superfície da amostra.

Procede-se à ozonização, em água de lentes de contacto de polisiloxano durante 5 minutos, à temperatura ambiente. Em seguida, as lentes são secas ao ar, durante um período de 30 minutos, antes de serem introduzidas, separadamente, em recipientes contendo tetracloreto de carbono hexano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (freon 113) ou perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano). Cada balão é submetido a uma corrente de azoto e as lentes mergulham na solução durante um período de 15 minutos.

Em seguida, as lentes inchadas são introduzidas numa solução de 'enxerto' constituída por 100 g de água desionizada, 1,0 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de bis-acrilamida de metileno e 0,3 g de sulfato de amónio ferroso. $6H_2O$. Realiza-se a polimerização de enxerto sob uma corrente de azoto contínua, durante 15 minutos.

As lentes modificadas por polimerização de enxerto são transparentes, oleosas e isentas de qualquer deformação, dado que a polimerização de enxerto do polímero hidrófilo fica limitada à superfície das lentes de contacto de polissiloxano.

As propriedades observadas contrastam francamente com as verificadas na película 'enxertada' go exemplo 5, a qual é opaca e deformada por causa da excessiva penetração do enxerto (monómero).



EXEMPLO 7

Modificação de lentes de contacto

Tratam-se lentes de contacto de polissiloxano com azoto, numa corrente de ar, durante 1 minuto para a fixação de ozono à superfície das lentes. Em seguida, as lentes são secas numa corrente de ar e são introduzidas em 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (freon TF ou 113) para a saturação e intumescência das referidas lentes.

Em seguida, as lentes são introduzidas, numa atmosfera de azoto, numa solução de 1 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de bis-acrilamida de metileno e 0,3 g de sulfato de amónio ferrosohexahidrato, em 100 ml de água. Realiza-se a polimerização de enxerto durante um período de 15 minutos, à temperatura ambiente.

As lentes são seguidamente extraídas em água. A seguinte tabela apresenta as propriedades das lentes modificadas por polimerização de enxerto e, para fins de comparação, as características de lentes-testemunhas não-modificadas.

	Lentes <u>modificadas</u>	Lentes <u>não-modificadas</u>
Espessura da lente (mícrons)	104	102
Fluxo de oxigénio *	0,65	0,66
Permeabilidade ao oxigénio **	76,6	72,8
Ângulo de contacto		
saliente	94	25
reentrante	51	25

* Fluxo de oxigénio expresso em ul de $O_2/cm^2.min.$

** Permeabilidade ao oxigénio $O_2-Dk=cm^3 (STP) \times cm/cm^2 \times$
seg.-cm de Hg.

EXEMPLO 8

Efeito de um agente de transferência de cadeias carbobadas empregado durante a ozonização, para limitar a polimerização de enxerto (adição do monómero) à superfície do substrato.

Uma película de um silicone-macrómero, equilibrada numa solução aquosa de isopropanol, a 10% (90 g de água e 10 g de isopropanol) é mergulhada num balão contendo água desionizada, durante 5 segundos e, em seguida, é introduzida numa proveta contendo perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano) e é submetida a ozonização durante 5 minutos. A seguir à secagem numa corrente de ar, durante um período de 30 minutos, a película é introduzida num balão com água desionizada, sob uma atmosfera de azoto, durante 15 minutos, antes de ser introduzida numa solução polimerizante constituída por 100 g de água desionizada, 1,0 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de bis-acrilamida de metileno e 0,3 g de hexahidrato de sulfato de amónio ferroso. Procede-se à polimerização de enxerto durante um período de 15 minutos, numa atmosfera de azoto. Em seguida, remove-se a película e avalia-se as suas propriedades. A película podificada por polimerização de enxerto apresenta aspecto transparente, liso e perfeito quanto à sua forma, dado que a adição do monómero de 'enxerto' ficou limitada à superfície do substrato, em virtude das características inerentes ao sistema de transferência de cadeias carbonadas do isopropanol aquoso.

As referidas características contrastam com as observadas numa película modificada segundo o processo do exemplo 5, a qual é opaca e deformada dado que, nesse caso, o monómero enxertado ipenetrrou demasiado na estrutura do substrato.

EXEMPLO 9

Realiza-se um ensaio com o fim de demonstrar o efeito do agente de transferência de cadeias carbonadas sobre a polimerização de enxerto subsequente, de acordo com o método genérico adoptado no exemplo 8, com a excepção de que se reduz de 5 (cinco) para três (3) segundos o período de tempo durante o qual a película do mecrómero de silicone equilibrada mergulha na água.

Terminada a etapa de polimerização de enxerto, a película não se apresenta tão oleosa (escorregadia) como a película obtida no exemplo 8.

Ficou comprovado de que a quantidade do agente de transferência de cadeias carbonadas (isopropanol, no caso vertente) que existe na película-substrato equilibrada condiciona e extensão da polimerização de enxerto subsequente que se pode esperar.

Neste caso, existe maior quantidade de isopropanol e, por conseguinte, a polimerização terá uma extensão menor.

EXEMPLO 10

O efeito da quantidade do agente de transferência de cadeias carbonadas existentes sobre a extensão da polimerização de enxerto subsequente pode também ser

demonstrada quando se repetir rigorosamente o processo do exemplo 8, variando apenas a concentração da solução aquosa de isopropanol, utilizando uma solução aquosa de isopropanol a 50% (50 g de água e 50 g de isopropanol), empregada para equilibrar a película do macrómero de siloxano.

Terminada a etapa de polimerização de enxerto, a película não é tão oleosa (escorregadia) como a película obtida no exemplo 8, o que prova mais uma vez que o aumento da quantidade do agente de transferência de cadeias carbonadas (isopropanol, no presente caso) que existe no substrato equilibrado, resulta numa redução da extensão da polimerização de enxerto subsequente que se pode esperar.

EXEMPLO 11

Coloca-se uma película de um silicone-macrómero numa solução aquosa de isopropanol, a 10% (90 g de água e 10 g de isopropanol) e ozoniza-se durante 5 minutos, à temperatura ambiente. Após a secagem numa corrente de ar, durante 15 minutos, a película é introduzida num balão de água, numa corrente de azoto, durante 15 minutos. Em seguida, a película é introduzida numa solução polimerizante constituída por 100 g de água desionizada, 1,0 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de bis-acrilamida de metileno e 0,3 g de sulfato de amónio ferroso. $6H_2O$, durante 30 minutos.

Decorrido este tempo, remove-se a película e verifica-se de que ela apresenta um aspecto transparente e isento de qualquer modificação decorrente de uma polimerização de enxerto, o que a distingue totalmente da

película modificada por polimerização de enxerto obtida no exemplo 5, que é altamente oleosa, opaca e deformada.

A única diferença entre os métodos utilizados nos exemplos 5 e 11 reside na presença de uma quantidade, em excesso, do agente de transferência de cadeias carbonadas (isopropanol) no presente exemplo, que impede qualquer polimerização de enxerto.

EXEMPLO 12

Equilibra-se, em isopropanol, uma película de polissiloxano/poli-uretano e, em seguida, ozoniza-se durante 10 minutos, em perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano), à temperatura ambiente. Uma película-testemunha que não é equilibrada previamente em isopropanol, é também ozonizada, durante 10 minutos, em perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano), à temperatura ambiente.

Em seguida, cada película ozonizada é colocada num balão contendo água. A película equilibrada com isopropanol mantém-se transparente, ao passo que a película-testemunha (não-equilibrada em isopropanol) adquire um aspecto muito opaco.

Na película-testemunha ozonizada formam-se grupos hidroperoxi polares, que permitem a absorção de água, e que provoca a opacidade na superfície.



-39-

Na película ozonizada e previamente equilibrada em isopropanol, não estão presentes quaisquer grupos hidropoxi, dado que o agente de transferência de cadeias carbonadas (isopropanol) impede a sua formação através da transferência de um átomo de hidrogénio para o radical livre gerado sobre a película durante a ozonização. Desta forma, evita-se a formação de grupos hidropoxi na película, pelo que a película conserva a sua transparência.

EXEMPLO 13

Uma película de polissiloxano é introduzida em 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (freon TF ou 113) e submetida à acção de ozono, à temperatura ambiente, durante 15 minutos, para ozonizar a superfície da referida película. Em seguida, remove-se a película e deixa-se secar ao ar durante 25 minutos. A película é depois introduzida em água sob uma atmosfera de azoto, que atravessa a água durante um período de 15 minutos.

Em seguida, a película ozonizada mergulha numa solução polimerizante constituída por 100 g de água, 1,0 g de N,N-dimetilacrilamida, 0,14 g de bis-acrilamida de metileno e 0,3 g de sulfato de amónio ferroso. $6H_2O$. Durante todo o período da polimerização de enxerto (30 minutos) mantém-se a solução numa atmosfera de azoto contínua.

Em seguida, remove-se a película da solução polimerizante e enxagua-se com água. Formou-se uma camada densa do enxerto na superfície da película, o que se evidencia através de um produto final enxertado (substrato)



-40-

oleoso e liso e não-dilatado (não-intumescido).

EXEMPLO 14

Procede-se à ozonização de uma segunda película de polissiloxano e à sua polimerização de enxerto, tal como se refere no exemplo 13. No entanto, no presente caso, reduz-se de 0,3 g para 0,1 g o teor em sulfato de amónio ferroso. $6H_2O$ contido na solução polimerizante.

Neste caso, a película de polissiloxano enxertada e passada por água fica totalmente encapsulada num invólucro de hidrogel.

Quando hidratado, o invólucro tem uma espessura de vários milímetros.

A cápsula de hidrogel é indissolúvel, o que comprova que a sua estrutura é constituída por elevado número de ligações cruzadas. O hidrogel apresenta um/ elevado teor em água, conforme se observa no âmbito de ensaios de desidratação/re-hidratação, que mostram de que a hidratação e a desidratação é reversível com os referidos hidrogeles.

Os exemplos 13 e 14 demonstram o efeito da concentração de um ião ferroso sobre a capacidade da solução polimerizante de criar uma cápsula de hidrogel à volta de um substrato específico. Através da regulação da concentração do ião ferroso torna-se possível decompor o grupo

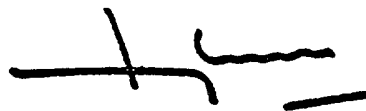
hidroperóxido, que se transforma num radical alcoxi e hidroxil. Em presença de uma concentração reduzida do ião ferroso, o radical hidroxilo não se converte no ião hidróxido, dando início assim, à formação de um polímero na solução de enxerto, que se liga, por reticulação, ao polímero de enxerto na superfície do substrato. Obtém-se, assim, uma cápsula de hidrogel reticulada à volta do substrato, e igualmente fixada ao referido substrato.

EXEMPLO 15

Preparação de lentes de contacto envolvidas por uma cápsula flexível.

Algumas lentes de contacto de polissiloxano rígidas são introduzidas em 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano (freon TF ou 113) onde são ozonizadas, durante um período de 15 minutos, à temperatura ambiente, a fim de se formarem grupos peroxi e hidroperoxi na superfície das lentes. Em seguida, as lentes são secas numa corrente de ar e hidratadas com água desionizada, numa atmosfera de azoto, durante 45 minutos.

Colocam-se seguidamente as lentes em moldes que recobrem o centro de cada lente e que deixam descoberta a periferia de cada lente de contacto. Faz-se passar azoto através de uma solução de metacrilato de 2-hidroxietilo contendo 5,5% , em peso, de dimetacrilato de etilenoglicol como agente de reticulação, e põe-se a solução em contacto com a zona periférica da lente de contacto contida no molde, numa atmosfera de nitrogénio.



-42-

Em seguida, irradia-se esta zona por raios ultra-violeta, sob nitrogénio, durante um período de 3 horas, pelo que se dá início à polimerização de enxerto (adição do monómero) e à copolimerização.

Verifica-se de que cada lente apresenta uma apropriada cápsula de um polímero flexível inteiro, que está firmemente ligada à superfície da lente de contacto.

REIVINDICAÇÕES

1a. - Processo para encapsular um substrato polímero pré-formado, caracterizado por se tratar um substrato polímero pré-formado com ozono, para se formarem nele grupos peroxi e grupos hidropoxi, e por se proceder à copolimerização de enxerto do referido substrato peroxidado e hidroperoxidado com um monómero etilénicamente insaturado ou uma mistura de monómeros, que deverá conter, pelo menos, um monómero com ligações cruzadas para poder encapsular o substrato polímero pré-formado com um revestimento de um polímero reticulado derivado do referido monómero ou mistura monómera, sendo que o substrato é dilatado ou saturado com um líquido, antes ou depois da etapa de ozonização, no qual o monómero etilénicamente insaturado ou a mistura de monómeros seja insolúvel.

2a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se realizar a etapa de copolimerização na presença ou na ausência de apenas uma baixa concentração de um ião metálico variável, a fim de facilitar a homo-polimerização durante o processo de copolimerização de enxerto de monómero etilénicamente insaturado ou da mistura de monómeros.

3a. - Processo de acordo com a reivindicação 2, caracterizado por o ião ser um ião ferroso.

4a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por se realizar a ozonização em água, ar, oxigénio ou num meio de hidrocarbonetos perhalogenados.



-44-

5a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por se realizar a ozonização num seio de hidrocarbonetos perhalogenados.

6a. - Processo de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o meio líquido perhalogenado ser tetracloreto de carbono, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, perfluorohexano ou perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano).

7a. - Processo de acordo com a reivindicação 6, caracterizado por o meio líquido perhalogenado ser perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano).

8a. - Processo de acordo com a reivindicação 1, para a preparação de uma camada macia à volta da periferia de uma lente de contacto de um polímero rígido, caracterizado por se proceder à ozonização um substrato polímero rígido para uma lente de contacto, a fim de se formarem nele grupos peroxi e grupos hidropoxi, se colocar a lente ozonizada num molde em que o centro da lente está coberta e a periferia da referida lente ozonizada sofre a acção de uma solução aquosa polimerizante, capaz de promover uma polimerização de enxerto, e que contém uma mistura de um monómero vinílico hidrofílico e um agente vinílico de reticulação, e se irradiar o molde por luz de raios UV para conseguir a decomposição dos grupos peroxi e hidropoxi presentes na porção periférica da lente ozonizada para se dar início à copolimerização de enxerto reticulante com os monómeros vinílicos contidos na solução aquosa polimerizante atrás referida, para se obter uma camada macia de um polímero vinílico reticulado, obtida por copolimerização de enxerto, em redor da periferia da lente de contacto rígida, e que se encontra aderente à referida lente,



resultando num maior conforto para o globo ocular e numa melhor adaptação da referida lente de contacto à vista do paciente.

9a. - Processo de acordo com a reivindicação 8, caracterizado por o monómero vinílico hidrófilo ser metacrilato de 2-hidroxietilo e o agente vinílico reticulante ser dimetilacrilato de etileno glicol.

10a. - Lente de contacto rígida apresentando, a ela aderente, uma capa macia de um polímero vinílico, caracterizado por ser obtida de acordo com o processo da reivindicação 8.

11a. - Processo para encapsular um substrato polímero pré-formado, caracterizado por se pôr o substrato polímero em contacto com uma solução que constitui ou que contém um agente de transferência de cadeia para dilatar ou saturar o referido polímero, sendo que a referida solução é insolúvel no meio líquido perhalogenado utilizado seguidamente, durante a etapa de ozonização, a fim de limitar a subsequente hidroperoxidação e peroxidação à superfície do referido polímero, e se ozonizar o polímero saturado ou dilatado com ozono dissolvido num meio líquido perhalogenado, insolúvel na solução que contém o agente de transferência de cadeias, e se proceder à copolimerização de enxerto do referido substrato peroxidado e hidroperoxidado, com um monómero etilénicamente insaturado, ou uma mistura de monómeros, que deverá pelo menos conter um monómero reticulado, para encapsular o substrato polímero pré-formado com uma capa de um polímero reticulado derivado do referido monómero ou mistura de monómeros.

12a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por se realizar a etapa de copolimerização na ausência ou na presença de apenas uma



baixa concentração de um ião metálico variável, a fim de promover a homopolimerização durante a incorporação, por copolimerização de enxerto, do monômero etilénicamente insaturado ou da mistura monómera.

13a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o ião metálico ser o ião ferroso.

14a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o agente de transferência de cadeias ser um alcanol primário ou secundário contendo 1 a 4 átomos de carbono.

15a. - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por se dissolver o agente de transferência de cadeias em água ou numa solução aquosa contendo terc.-butanol.

16a. - Processo de acordo com a reivindicação 14, caracterizado por o agente de transferência de cadeias ser isopropanol.

17a. - Processo de acordo com a reivindicação 11, caracterizado por o meio líquido perhalogenado ser tetracloreto de carbono, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, perfluorohexano ou perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano).

18a. - Processo de acordo com a reivindicação 17, caracterizado por o meio líquido perhalogenado ser perfluoro-(1,3-dimetilciclohexano).

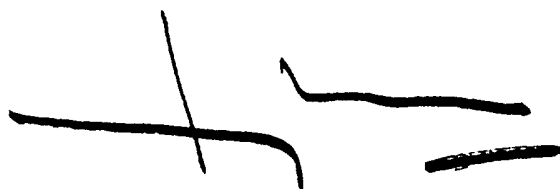
19a. - Processo de acordo com a

reivindicação 11, caracterizado para a preparação de uma capa polímera macia em redor da periferia de uma lente de contacto polímera, rígida, caracterizado por se ozonizar uma lente de contacto rígida, polímera, que forma o substrato, para se obterem nela grupos peroxi e grupos hidroxiperoxi, se colocar a lente ozonizada num molde, em que o centro da lente está recoberto e a periferia da referida lente ozonizada sofre a acção de uma solução aquosa, capaz de promover uma polimerização de enxerto e que contém uma mistura de um monómero vinílico hidrófilo e um agente vinílico reticulante e se irradiar o molde por raios de luz UV para decompor os grupos peroxi e grupos hiperperoxi presentes na porção periférica da lente ozonizada, para dar início à copolimerização reticulante de enxerto com os monómeros vinílicos contidos na solução polimerizante, para a formação de uma capa macia de um polímero vinílico reticulado, obtida por copolimerização de enxerto, à volta da periferia da lente de contacto rígida e aderente à referida lente de contacto, resultando num maior conforto para o globo ocular e uma melhor adaptação da lente de contacto à vista do paciente.

20a. - Processo de acordo com a reivindicação 19, caracterizado por o monómero vinílico hidrófilo ser metacrilato de 2-hidroxietilo e o agente vinílico reticulante ser dimetacrilato de etileno glicol.

21a. - Lente de contacto rígido, polímero, com uma capa macia de um polímero vinílico, a ela aderente, caracterizado por ser obtida segundo o processo de acordo com a reivindicação 19.

Lisboa, 9 de Janeiro de 1990



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