



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 305 205**

51 Int. Cl.:
C08F 30/08 (2006.01)
C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **02705149 .9**
86 Fecha de presentación : **13.03.2002**
87 Número de publicación de la solicitud: **1403296**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2004**

54 Título: **Monómeros, polímeros, lentes oftálmicas de contacto fabricadas con ayuda de los mismos.**

30 Prioridad: **30.03.2001 JP 2001-100211**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.11.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.11.2008

73 Titular/es: **Johnson & Johnson Vision Care, Inc.**
7500 Centurion Parkway, Suite 100
Jacksonville, Florida 32256, US

72 Inventor/es: **Fujisawa, Kazuhiko;**
Shimoyama, Naoki y
Yokota, Mitsuru

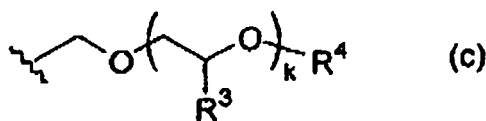
74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 305 205 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

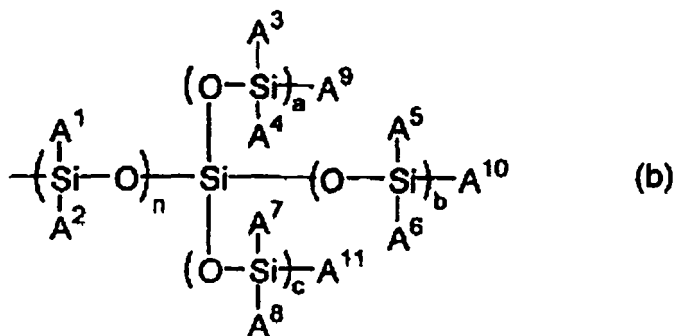
ES 2 305 205 T3

en las cuales A es un grupo siloxanilo; R¹ es H o un grupo metilo; R² es un grupo sustituido que es seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos, grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y la fórmula (c) siguiente:



donde en la fórmula (c), R³ es H o un grupo metilo y R⁴ es un grupo sustituido que es seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos; k indica un número entero de 0 a 200.

- (2) El monómero del punto (1) anterior en el que el grupo siloxanilo (A) de la fórmula (a) o (a') es un grupo sustituido como el representado por la fórmula (b) siguiente:



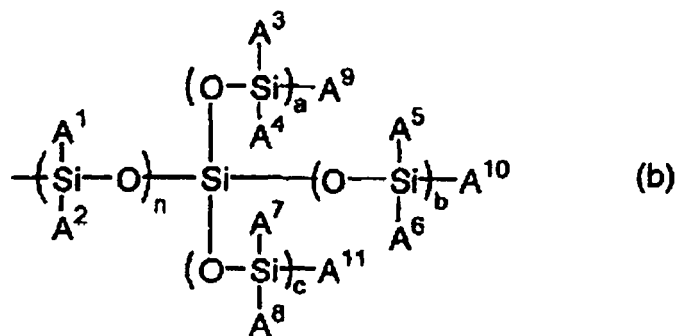
donde en la fórmula (b), A¹ a A¹¹ son seleccionados, independientemente y respectivamente, de H, grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos o grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos; n indica un número entero de 0 a 200 y a, b y c indican, independientemente y respectivamente, números enteros de 0 a 20, con la condición de que se elimine el caso en el que n, a, b y c sean todos cero.

- (3) El monómero del punto (1) anterior en el que el grupo siloxanilo (A) de las fórmulas generales (a) o (a') anteriormente mencionadas es un grupo sustituido que es seleccionado de grupos tris(trimetilsiloxi)si-lilo, grupos bis(trimetilsiloxi)metilsililo y grupos trimetilsiloxidimetilsililo.
- (4) Un polímero que comprende el monómero descrito en el punto (1) anterior como un componente de la polimerización.
- (5) El polímero del punto (4) anterior en el que una proporción del grupo sustituido que contiene un grupo éster y el grupo siloxanilo es de 0,1 a 1.
- (6) Un polímero que es un homopolímero del monómero descrito en el punto (1) anterior.
- (7) Un polímero que comprende el monómero descrito en el punto (1) anterior en un rango del 10% al 80% como componente de la polimerización.
- (8) Una lente oftálmica que contiene el polímero descrito en el punto (4) anterior.
- (9) Una lente de contacto que contiene en polímero descrito en el punto (4) anterior.

Realización de la invención

En primer lugar, describiremos los diferentes grupos funcionales de los monómeros. El doble enlace insaturado polimerizable puede ser cualquier doble enlace, siempre que pueda producir polímeros mediante polimerización de radicales. Ejemplos de grupos que pueden ser utilizados incluyen grupos (met)acrililo, grupos estirilo, grupos benzoilo y grupos vinilo. De éstos, es deseable la utilización de grupos (met)acrililo desde el punto de vista de la facilidad de síntesis y de la polimerizabilidad.

El término "grupo siloxanilo" indica un grupo que tiene al menos un enlace Si-O-Si. Es deseable la utilización de grupos sustituidos representados por la fórmula (b) siguiente, como los grupos siloxanilo, desde el punto de vista de la facilidad de adquisición de materias primas y de la facilidad de síntesis.



15 [En la fórmula (b), A¹ a A¹¹, independientemente y respectivamente, indican H, grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos o grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos; n indica un número entero de 0 a 200 y a, b y c, independientemente y respectivamente, indican números enteros de 0 a 20, con la condición de que se elimine el caso en el que n, a, b y c sean todos cero].

20 Los grupos sustituidos que tienen grupos éster de esta invención son introducidos con el fin de mitigar la repelencia al agua de los monómeros de esta invención y para incrementar sus propiedades hidrofílicas. Además de grupos éster sencillos, grupos sustituidos que tengan cadenas de polialquilén glicol y enlaces éter pueden ser citados como ejemplos deseables.

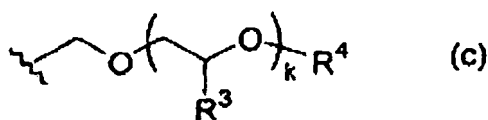
25 Con el fin de facilitar adicionalmente la comprensión de la naturaleza de esta invención, describiremos a continuación más específicamente los diferentes grupos sustituidos en las fórmulas generales (a) o (a').

30 En la fórmula (b), que ilustra los grupos siloxanilo de A, A¹ a A¹¹, independientemente y respectivamente, indican H, grupos alquilo tales como grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos isopropilo, grupos butilo, grupos isobutilo, grupos sec-butilo, grupos t-butilo, grupos hexilo, grupos ciclohexilo, grupos 2-etilhexilo y grupos octilo, y grupos arilo tales como grupos fenilo y grupos naftilo. Ejemplos de grupos alquilo y de grupos arilo que pueden estar sustituidos pueden incluir grupos 3-glicidoxipropilo, grupos 2-hidroxi-etoxipropilo, grupos 3-hidroxi-propilo, grupos 3-aminopropilo y grupos fluorofenilo. De éstos, los más deseables son los grupos metilo.

35 En la fórmula (b), n es un número entero de 0 a 200, preferiblemente de 0 a 50 y, más preferiblemente, de 0 a 10. a, b y c son, respectivamente e individualmente, números enteros de 0 a 20 y, preferiblemente, a, b y c son, respectivamente e individualmente, números enteros de 0 a 5. Cuando n = 0, las combinaciones deseables de a, b y c son a = b = c = 1, a = b = 1 y c = 0.

40 De los grupos sustituidos representados por la fórmula (b), los que son particularmente deseables desde el punto de vista de que pueden ser adquiridos industrialmente de manera comparativamente barata, son los grupos tris (trimetilsiloxi)sililo, los grupos bis(trimetilsiloxi)metilsililo, los grupos trimetilsiloxidimetilsililo, los grupos polidimetilsiloxano, los grupos polimetilsiloxano y los grupos poli-co-metilsiloxano-dimetilsiloxano.

45 En las fórmulas (a) o (a'), R² indica grupos sustituidos que son seleccionados del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos, grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y la fórmula (c) siguiente.



55 Cuando R² es seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y de grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos, ejemplos deseables incluyen grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos butilo, grupos pentilo, grupos hexilo, grupos heptilo, grupos octilo, grupos decilo, grupos ciclohexilo, grupos bencilo, grupos fenilo y grupos naftilo. De éstos, son preferibles los grupos metilo, los grupos etilo y los grupos fenilo, y los grupos metilo son los más preferibles. Cuando R² es seleccionado de un grupo compuesto por grupos sustituidos de la forma de fórmula (c), R⁴ en la fórmula (c) indica grupos sustituidos que son seleccionados del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos. Ejemplos deseables incluyen grupos metilo, grupos etilo, grupos propilo, grupos butilo, grupos pentilo, grupos hexilo, grupos heptilo, grupos octilo, grupos decilo, grupos ciclohexilo, grupos bencilo, grupos fenilo y grupos naftilo. De éstos, son preferibles los grupos metilo, los grupos etilo y los grupos fenilo, y los grupos metilo son los más preferibles.

65

ES 2 305 205 T3

En la fórmula (c), k indica un número entero de 0 a 200. Cuando k aumenta, la propiedad hidrofílica es más potente. Sin embargo, se deteriora el equilibrio con la elevada permeabilidad al oxígeno, razón por la cual debe ser de 0 a 50 y, más preferiblemente de 0 a 20, con el fin de obtener un buen equilibrio de propiedades físicas.

5 Los polímeros de esta invención pueden ser obtenidos mediante polimerización de los monómeros de esta invención individualmente y pueden ser también obtenidos mediante copolimerización con otros monómeros. No existen limitaciones particulares sobre los demás monómeros que son copolimerizados, siempre que puedan ser copolimerizados, y pueden utilizarse monómeros que tengan grupos (met)acrililo, grupos estirilo, grupos alilo, grupos vinilo y otros enlaces carbono-carbono insaturados polimerizables.

10 Más adelante se presentan varios ejemplos. Sin embargo, esta invención no está limitada a los mismos. Un grupo de ejemplos incluye un grupo de monómeros hidrofílicos compuesto por ácido (met)acrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido vinil benzoico, (met)acrilamidas tales como N,N-dimetilacrilamida y N-vinil lactamas tales como N-vinil pirrolidona. Otro grupo de ejemplos es un grupo de monómeros hidrofóbicos que incluye (met)acrilatos de alquilo
15 tales como (met)acrilato de metilo y monómeros de vinilo aromáticos tales como estireno. Además, monómeros que tienen permeabilidad al oxígeno incluyen (met)acrilatos que contienen grupos fluoroalquilo, macrómeros de silicona tales como polidimetilsiloxano con grupos (met)acrililo en los extremos y propilmetacrilato de 3-[tris(trimetilsiloxi) sililo].

20 La proporción de (co)polimerización de los monómeros representados por las fórmulas generales (a) o (a') en los polímeros de esta invención, en el caso de que no incluyan monómeros que contengan grupos silicio y desde el punto de vista del establecimiento de las propiedades de alta permeabilidad al oxígeno y de alta hidrofiliidad, debe ser del 30 al 100% en peso, preferiblemente del 40 al 99% en peso y, más preferiblemente, del 50 al 95% en peso.

25 En la copolimerización con monómeros permeables al oxígeno, es deseable que el total de los monómeros de esta invención y de otros monómeros permeables al oxígeno esté dentro del rango de la proporción de copolimerización anteriormente mencionada. Además, en este caso, si la proporción de grupos siloxanilo es excesivamente elevada, es difícil asegurar un equilibrio entre la humectabilidad y la permeabilidad al oxígeno, razón por la cual es necesario establecer una proporción entre el grupo sustituido que tiene grupos éster y el grupo siloxanilo del polímero por encima
30 de un valor fijado. Esto es, es necesario que ésta sea de 0,1 a 1. Valores de 0,3 a 0,7 son particularmente deseables.

Con el fin de obtener buenas propiedades mecánicas y de obtener una buena resistencia a las soluciones desinfectantes y a las soluciones limpiadoras, es deseable utilizar en los polímeros de esta invención monómeros que tengan dos o más enlaces carbono-carbono insaturados copolimerizables en una molécula. La proporción de copolimerización
35 de los monómeros que tienen dos o más enlaces carbono-carbono insaturados copolimerizables en una molécula, debe ser mayor del 0,1% en peso, preferiblemente mayor del 0,3% en peso y, más preferiblemente, mayor del 0,5% en peso.

En polímero de esta invención puede contener también absorbentes de ultravioleta, pigmentos y colorantes. Puede contener también absorbentes de ultravioleta, pigmentos y colorantes que tengan grupos polimerizables en la forma
40 en que son copolimerizados.

Con el fin de facilitar la polimerización cuando los polímeros de esta invención son obtenidos por polimerización, es deseable la adición de iniciadores de la polimerización térmica y de iniciadores de la fotopolimerización, de los cuales son representativos los peróxidos y los compuestos azo. Cuando se lleva a cabo la polimerización térmica, se
45 selecciona y utiliza una sustancia que tenga características de descomposición óptimas a la temperatura de reacción deseada. En general, son adecuados los iniciadores azo y los iniciadores peróxido que tienen una semivida de 10 horas a temperaturas de 40°C a 120°C. Pueden citarse como iniciadores de la fotopolimerización compuestos carbonilo, peróxidos, compuestos azo, compuestos de azufre, compuestos halogenados y sales metálicas. Estos iniciadores de la polimerización pueden ser utilizados individualmente o en mezclas y son empleados en cantidades de hasta el 1% en peso aproximadamente.

Puede utilizarse un solvente para la polimerización cuando los polímeros de esta invención son obtenidos mediante polimerización. Pueden utilizarse como solventes diferentes solventes orgánicos e inorgánicos y no hay limitaciones
55 particulares sobre ellos. Ejemplos que pueden ser citados incluyen agua, varios solventes alcohólicos tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, butanol y ter-butanol, diferentes solventes hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno, varios solventes hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, éter de petróleo, queroseno, ligroína y parafina, varios solventes cetónicos tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona, diferentes solventes ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, benzoato de metilo, ftalato de dioctilo y diacetato de etilén glicol y diferentes solventes éteres glicólicos tales como éter dietílico, tetrahidrofurano,
60 dioxano, etilén glicol dialquil éteres, dietilén glicol dialquil éteres, trietilén glicol dialquil éteres, tetraetilén glicol dialquil éteres y polietilén glicol dialquil éteres. Pueden ser utilizados individualmente o en mezclas.

Pueden utilizarse métodos habituales como métodos de polimerización y métodos de moldeado de los polímeros de esta invención. Incluyen, por ejemplo, un método en el que cual son moldeados en forma de varillas o placas
65 y son procesados posteriormente para dar lugar a las formas deseadas mediante corte y procesamiento, un método de polimerización en moldes y un método de polimerización en moldes centrífugos ("spin cast"). Como ejemplo, describiremos a continuación el caso en el cual el polímero de esta invención es obtenido mediante el método de polimerización en moldes.

ES 2 305 205 T3

La composición de monómeros es vertida en el espacio de dos moldes que tienen una forma fijada. Se lleva a cabo la fotopolimerización o la polimerización térmica y se moldea según la forma del molde. El molde puede ser de resina, vidrio, cerámica o metal. En el caso de fotopolimerización, se utiliza un material que sea ópticamente transparente y, comúnmente, se utiliza resina o vidrio. En muchos casos, cuando se produce un polímero, se forma un espacio por los dos moldes opuestos y el espacio es relleno con la composición de monómeros. Dependiendo de la forma del molde y de las propiedades del monómero, puede utilizarse una junta obturadora con el fin de conferir al polímero un grosor fijado y de prevenir la fuga de la solución de la composición monomérica de relleno. El molde en cuyo espacio se vertió la composición monomérica es irradiado posteriormente con rayos de luz activos tal como rayos ultravioleta o es introducido en una estufa o en un baño de agua o en un baño de aceite y es calentado para polimerizar los monómeros. Los dos métodos pueden ser utilizados también en combinación, realizándose la polimerización térmica después de la fotopolimerización o, por el contrario, puede realizarse la fotopolimerización después de la polimerización térmica. En el caso de fotopolimerización, por ejemplo, se irradia normalmente luz que contenga una gran proporción de rayos ultravioleta durante un corto periodo de tiempo (normalmente 1 hora o menos) utilizando una lámpara de mercurio o una lámpara para atraer insectos como fuente de luz. Cuando se lleva a cabo una polimerización térmica, la temperatura es elevada gradualmente desde una temperatura próxima a la temperatura ambiente que es incrementada hasta una temperatura de 60°C a 200°C a lo largo de un periodo que varía de varias horas a varias decenas de horas. Estas condiciones son deseables con el fin de mantener la homogeneidad óptica y la calidad del polímero y de incrementar la reproducibilidad.

El producto moldeado en el cual es utilizado el polímero de esta invención puede ser sometido a tratamientos de modificación mediante varios métodos. Es deseable llevar a cabo dichos tratamientos de modificación con el fin de incrementar la humectabilidad de la superficie.

Los métodos de modificación específicos pueden incluir irradiación con ondas electromagnéticas (incluyendo luz), irradiación plasmática, tratamientos de deposición de vapores químicos tales como vaporización y deposición electrónica, tratamientos con calor, tratamientos con bases, tratamiento con ácidos y la utilización de otros agentes adecuados para el tratamiento de superficies, y combinaciones de estos tratamientos. De estos procedimientos de modificación, son deseables el tratamiento con bases y el tratamiento con ácidos, ya que son sencillos.

Ejemplos de tratamientos con bases y tratamientos con ácidos que pueden ser citados incluyen un método en el cual el producto moldeado es puesto en contacto con una solución básica o ácida y un método en el cual el producto moldeado es puesto en contacto con un gas básico o ácido. Ejemplos más específicos incluyen, por ejemplo, un método en el cual el producto moldeado es sumergido en una solución básica o ácida, un método en el cual una solución básica o ácida o un gas básico o ácido son pulverizados sobre el producto moldeado, un método en el cual se aplica con una espátula o un cepillo al producto moldeado la solución básica o ácida, y un método en el cual se aplica la solución básica o ácida al producto moldeado mediante un método de revestimiento centrífugo o mediante un método de revestimiento por inmersión. El método más sencillo mediante el cual pueden obtenerse enormes efectos modificadores es el método en el cual el producto moldeado es sumergido en una solución básica o ácida.

No existen limitaciones particulares sobre la temperatura cuando el producto moldeado es sumergido en la solución básica o ácida. Sin embargo, el procedimiento se lleva a cabo normalmente en un rango de temperatura de -50°C a 300°C. Cuando se considera la manejabilidad, es preferible un rango de temperatura de -10°C a 150°C y, es más preferible, un rango de -5°C a 60°C.

El periodo óptimo de inmersión del producto moldeado en la solución básica o ácida varía dependiendo de la temperatura. En general, es deseable un periodo de hasta 100 horas, es más preferible un periodo de hasta 24 horas y es muy preferible un periodo de hasta 12 horas. Cuando el tiempo de contacto es demasiado largo, se deterioran la manejabilidad y la productividad y existen casos en los que hay efectos tan nocivos como una disminución de la permeabilidad al oxígeno y una disminución de las propiedades mecánicas.

Las bases que pueden ser utilizadas incluyen hidróxidos de metales alcalinos, hidróxidos de metales alcalinotérreos, diferentes carbonatos, diferentes boratos, diferentes fosfatos, amonio, diferentes sales de amonio, diferentes aminas y bases de alto peso molecular tales como polietilén iminas y polivinil aminas. De todas éstas, las más deseables son los hidróxidos de metales alcalinos debido a su bajo coste y a su gran eficacia de tratamiento.

Los ácidos que pueden ser utilizados incluyen diferentes ácidos inorgánicos tales como ácido sulfúrico, ácido fosfórico, ácido clorhídrico y ácido nítrico; diferentes ácidos orgánicos tales como ácido acético, ácido fórmico, ácido benzoico y fenol, y diferentes ácidos de alto peso molecular tales como ácidos poliacrílicos y ácidos poliestirénsulfónicos. De todos éstos, los más deseables son los ácidos de alto peso molecular debido a que tienen una gran eficacia de tratamiento y tienen pocos efectos nocivos sobre otras propiedades físicas.

Como solventes de las soluciones básicas y ácidas pueden utilizarse diferentes solventes inorgánicos y orgánicos. Por ejemplo, pueden incluir agua, diferentes alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, butanol, etilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, tetraetilén glicol, polietilén glicol y glicerol; diferentes hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; diferentes hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, éter de petróleo, queroseno, ligroína y parafina; diferentes cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; diferentes ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, benzoato de metilo y ftalato de dioctilo; diferentes éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano, etilén glicol dialquil éter, dietilén glicol dialquil éter, trietilén glicol dialquil éter, tetraetilén glicol dialquil éter y polietilén glicol dialquil éter;

ES 2 305 205 T3

diferentes solventes polares no protónicos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, dimetilimidazolidinona, triamida hexametil fosfórica y dimetil sulfóxido; solventes halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetano y tricloroetileno y solventes freones. De todos éstos, el más deseable es el agua desde el punto de vista de factores económicos, comodidad de manejo y estabilidad química. Estos solventes pueden ser utilizados también en mezclas de dos o más.

La solución básica o ácida que es utilizada en esta invención puede contener también componentes distintos de las sustancias básicas o ácidas y de los solventes.

Una vez que el producto moldeado ha sido sometido a tratamiento con bases o ácidos, la sustancia básica o ácida puede ser eliminada mediante lavado.

Como solventes de lavado pueden utilizarse diferentes solventes inorgánicos y orgánicos. Por ejemplo, pueden incluir agua, diferentes alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, 2-propanol, butanol, etilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, tetraetilén glicol, polietilén glicol y glicerol; diferentes hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno; diferentes hidrocarburos alifáticos tales como hexano, heptano, octano, decano, éter de petróleo, que-roseno, ligroína y parafina; diferentes cetonas tales como acetona, metil etil cetona y metil isobutil cetona; diferentes ésteres tales como acetato de etilo, acetato de butilo, benzoato de metilo y ftalato de dioctilo; diferentes éteres tales como éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano, etilén glicol dialquil éter, dietilén glicol dialquil éter, trietilén glicol dialquil éter, tetraetilén glicol dialquil éter y polietilén glicol dialquil éter, diferentes solventes polares no protónicos tales como dimetilformamida, dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, dimetilimidazolidinona, triamida hexametil fosfórica y dimetil sulfóxido; solventes halogenados tales como cloruro de metileno, cloroformo, dicloroetano, tricloroetano y tricloroetileno y solventes freones.

Pueden utilizarse también como solventes de lavado mezclas de dos o más de estos solventes. El solvente de lavado puede contener componentes distintos de los solventes, por ejemplo sales inorgánicas, surfactantes y detergentes.

El producto moldeado completo puede ser sometido a dicho tratamiento de modificación o el mismo puede llevarse a cabo únicamente en una porción del producto moldeado, por ejemplo en la superficie. Cuando únicamente la superficie es sometida al tratamiento de modificación, solamente la propiedad de humectabilidad acuosa de la superficie puede ser mejorada sin producir grandes cambios en las propiedades físicas del producto moldeado completo.

Los polímeros de esta invención deben tener un coeficiente de permeabilidad al oxígeno mayor de 70×10^{-11} (cm²/segundo) mlO₂/(ml·hPa) en términos de permeabilidad al oxígeno.

Los polímeros de esta invención son particularmente idóneos para lentes oftálmicas tales como lentes de contacto, lentes intraoculares y córneas artificiales.

Ejemplos

A continuación describiremos esta invención en términos específicos por medio de ejemplos. Sin embargo, esta invención no está limitada por los mismos.

Métodos de Determinación

Las diferentes determinaciones de estos ejemplos se llevaron a cabo mediante los métodos descritos a continuación.

(1) Espectro de resonancia magnética nuclear de protones

Las determinaciones se llevaron a cabo utilizando el modelo EX270 fabricado por JEOL Ltd. Se utilizó como solvente cloroformo-d.

(2) Cromatografía de gases (GC)

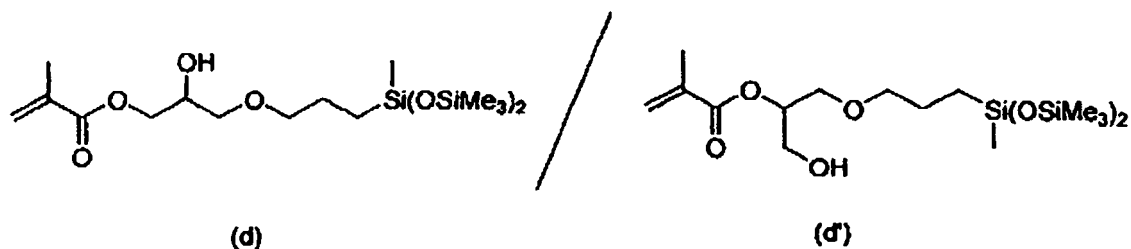
Se utilizó una columna capilar (TC-5HT) fabricada por GL Sciences Inc. con el modelo GC-18A fabricado por SHIMADZU CORPORATION. Las determinaciones se realizaron con un programa de elevación de la temperatura en el cual la temperatura era mantenida a 100°C durante 1 minuto, después de lo cual la temperatura era elevada hasta 340°C a una velocidad de 10°C/minuto y mantenida posteriormente a 340°C durante 5 minutos (temperatura de introducción en la entrada, 340°C; temperatura de detección, 360°C). Se utilizó helio como gas portador.

(3) Coeficiente de permeabilidad al oxígeno

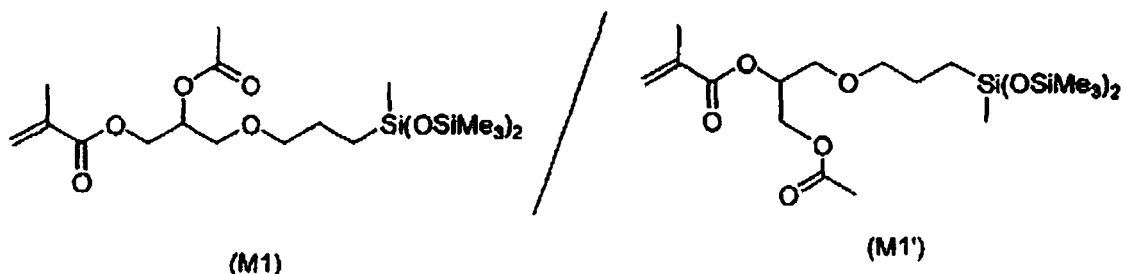
El coeficiente de permeabilidad al oxígeno de una muestra en forma de lente de contacto fue determinado en agua a 35°C utilizando un medidor de permeabilidad al oxígeno en forma de película Seikaken-shiki fabricado por RIKKA SEIKI KOGYO Co., Ltd.

Ejemplo 1

Se añadieron 40 mg (95 mmoles) de una mezcla de monómeros de siloxanilo representados por las fórmulas (d) y (d') siguientes:

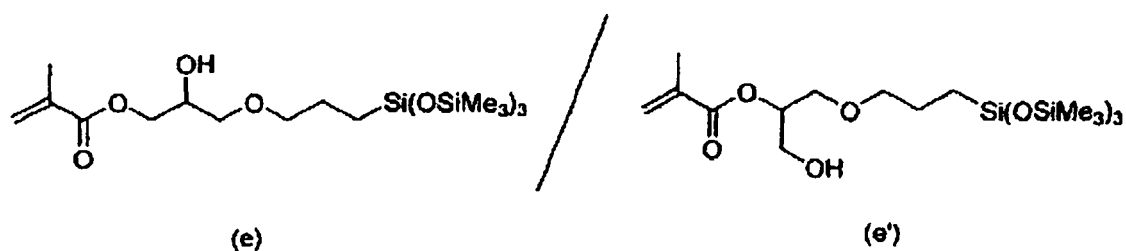


sintetizados mediante un método en el cual se hicieron reaccionar ácido metacrílico y 3-glicidoxipropilmetilbis(trimetilsiloxi) silano utilizando como catalizador metacrilato de sodio, según está descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Dejada Abierta N° 22325/1981, 14,36 g (142 mmoles) de trietilamina y 80 ml de acetato de etilo a un matraz de destilación de 200 ml de tipo berenjena y se añadieron gota a gota, a 0°C, 10,1 ml (142 mmoles) de cloruro de acetilo a medida que la mezcla estaba siendo agitada. La solución de reacción fue agitada durante 2 horas a temperatura ambiente, después de lo cual el precipitado fue retirado por filtración y se añadió acetato de etilo. Posteriormente fue lavada dos veces con una solución saturada de hidrógenocarbonato de sodio y una vez con solución salina saturada y secada con sulfato de sodio. El solvente fue eliminado con un evaporador y el líquido que fue obtenido fue purificado mediante destilación bajo presión reducida, y se obtuvo un líquido transparente. Se observaron dos picos (proporción de las áreas de los picos, 82/18) en la GC del líquido que fue obtenido. Cuando se determinaron los pesos moleculares de los compuestos que comprendían los picos mediante GC-MS, se indicó que los pesos moleculares de los compuestos que comprendían estos picos eran iguales. Por esta razón, se confirmó que los compuestos que comprendían estos picos eran isómeros entre sí. El espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido fue determinado y analizado. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0 ppm (3H), en las proximidades de 0,1 ppm (18H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 2,1 ppm (3H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). Se concluyó a partir de estos hallazgos que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M1) y (M1') siguientes.



Ejemplo 2

Se realizó una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 1, utilizando una mezcla de monómeros de siloxanilo representados por las fórmulas (e) y (e') siguientes, en lugar de la mezcla de monómeros siloxanilo (d) y (d'),

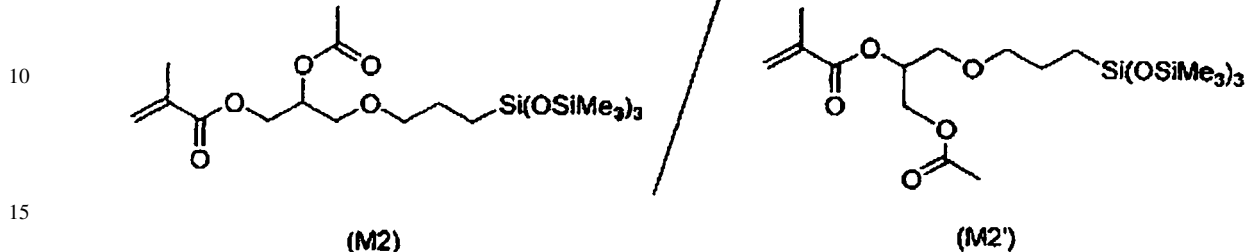


sintetizados mediante un método en el cual se hicieron reaccionar ácido metacrílico y 3-glicidoxipropiltris(trimetilsiloxi) silano, utilizando como catalizador metacrilato de sodio según está descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Dejada Abierta N° 22325/1981. Se determinó y analizó el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido que fue obtenido. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0,1 ppm (27H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades

ES 2 305 205 T3

de 2,1 ppm (3H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M2) y (M2') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 87/13.

5



15

Ejemplo 3

20

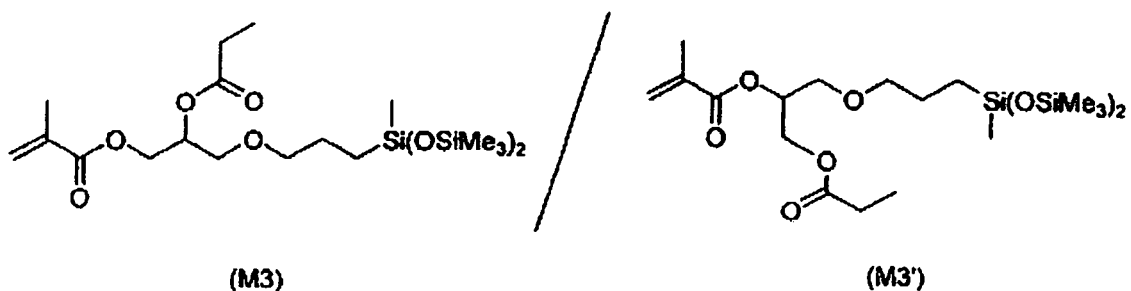
Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 1, utilizando cloruro de propionilo en lugar de cloruro de acetilo. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0,1 ppm (3H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,1 ppm (3H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 2,3 ppm (2H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M3) y (M3') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 84/16.

25

30

35

40



Ejemplo 4

45

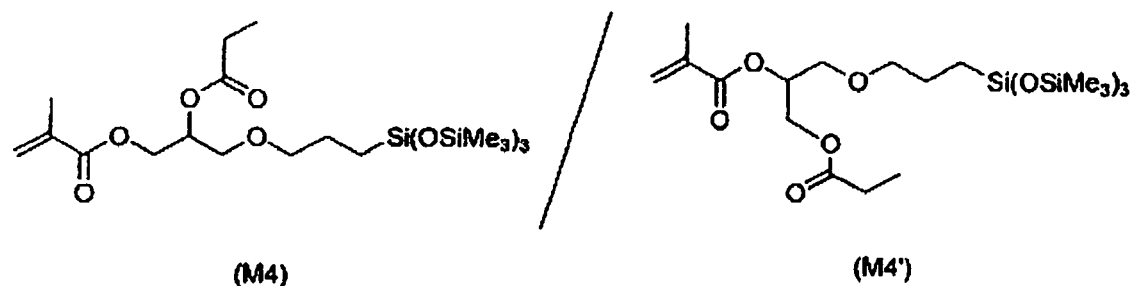
Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 2, utilizando cloruro de propionilo en lugar de cloruro de acetilo. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0,1 ppm (27H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,1 ppm (3H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 2,3 ppm (2H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M4) y (M4') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 86/14.

50

55

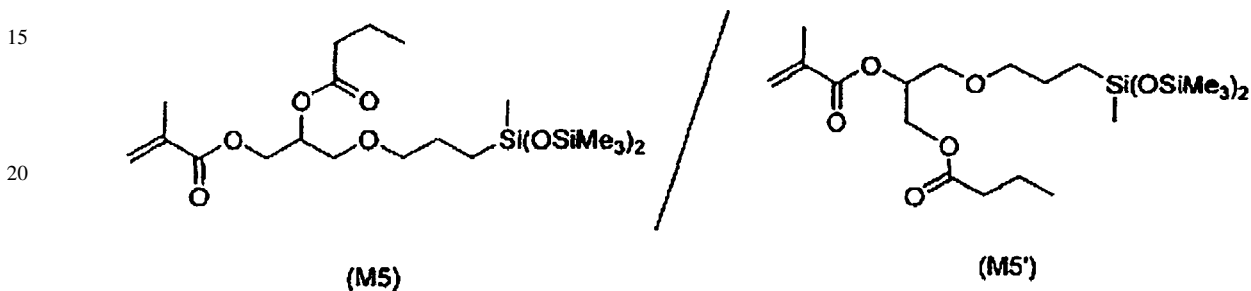
60

65



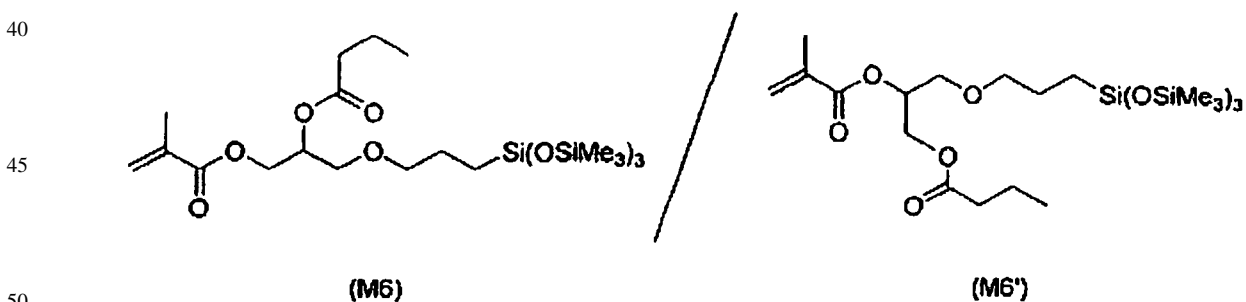
Ejemplo 5

Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 1, utilizando cloruro de butirilo en lugar de cloruro de acetilo. Se determinó y analizó el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido que fue obtenido. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0 ppm (3H), en las proximidades de 0,1 ppm (18H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 0,9 ppm (3H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,7 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 2,3 ppm (2H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M5) y (M5') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 85/15.



Ejemplo 6

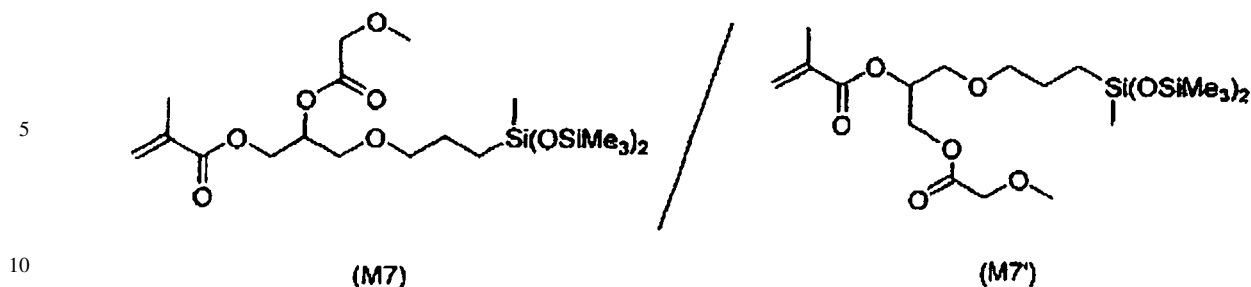
30 Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 2, utilizando cloruro de butirilo en lugar de cloruro de acetilo. Se determinó y analizó el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido que fue obtenido. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0,1 ppm (27H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 0,9 ppm (3H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,7 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 2,3 ppm (2H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M6) y (M6') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 85/15.



Ejemplo 7

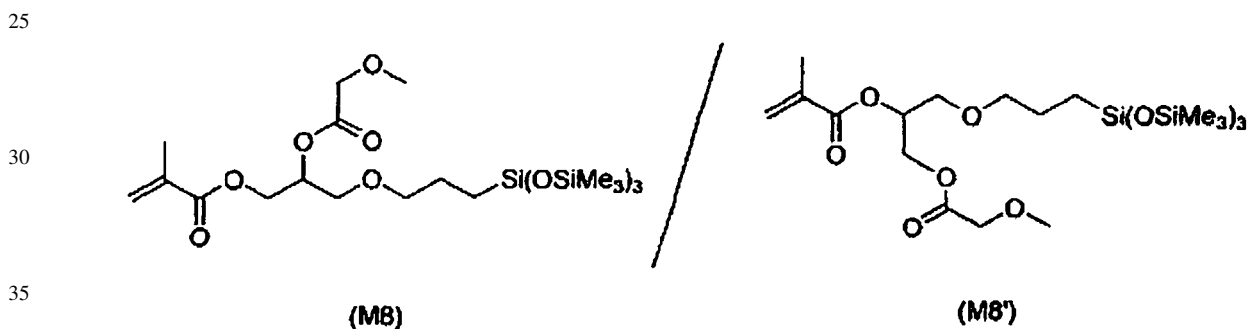
55 Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 1, utilizando cloruro de metoxiacetilo en lugar de cloruro de acetilo. Se determinó y analizó el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido que fue obtenido. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0 ppm (3H), en las proximidades de 0,1 ppm (18H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 3,4 ppm (4H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,0 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M7) y (M7') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 83/17.

65



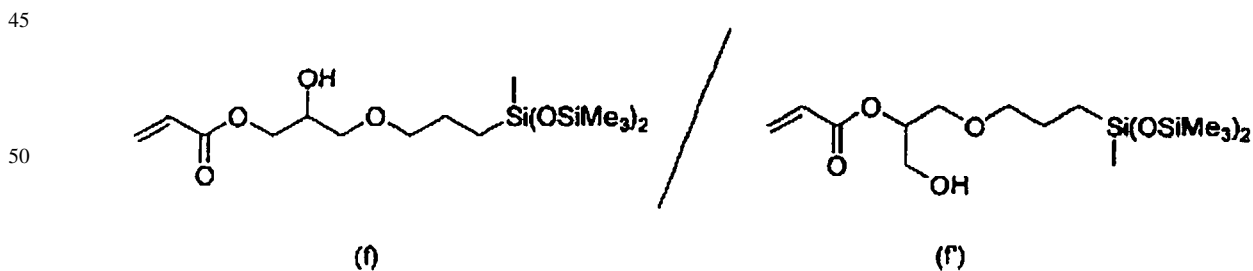
Ejemplo 8

15 Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 2, utilizando cloruro de metoxiacetilo en lugar de cloruro de acetilo. Se determinó y analizó el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido que fue obtenido. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0,1 ppm (27H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 3,4 ppm (4H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,0 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H) y en las proximidades de 6,1 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M8) y (M8') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 87/13.

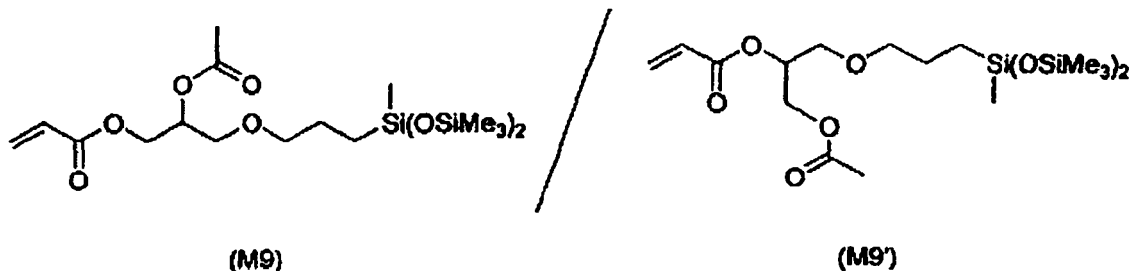


Ejemplo 9

40 Se llevó a cabo una síntesis de la misma forma que en el Ejemplo 1, utilizando una mezcla de monómeros de siloxanilo representados por las fórmulas (f) y (f') siguientes, en lugar de la mezcla de monómeros de siloxanilo (d) y (d'),



que fue sintetizada utilizando ácido acrílico y acrilato de sodio en lugar de ácido metacrílico y metacrilato de sodio, mediante un método en el cual se hicieron reaccionar ácido metacrílico y 3-glicidoxipropil-metil-bis(trimetilsiloxi) silano, utilizando como catalizador metacrilato de sodio, según está descrito en la Solicitud de Patente Japonesa Dejada Abierta N° 22325/1981. Se determinó y analizó el espectro de resonancia magnética nuclear de protones del líquido que fue obtenido. Como resultado, se detectaron picos en las proximidades de 0,1 ppm (27H), en las proximidades de 0,4 ppm (2H), en las proximidades de 1,5 ppm (2H), en las proximidades de 1,9 ppm (3H), en las proximidades de 2,1 ppm (3H), en las proximidades de 3,4 ppm (1H), en las proximidades de 3,6 ppm (2H), en las proximidades de 4,2 ppm (1H), en las proximidades de 4,4 ppm (1H), en las proximidades de 5,2 ppm (1H), en las proximidades de 5,6 ppm (1H), en las proximidades de 6,1 ppm (1H) y en las proximidades de 6,4 ppm (1H). A partir de estos hallazgos se concluyó que era una mezcla de los compuestos representados por las fórmulas (M9) y (M9') siguientes. La proporción de las áreas de los picos de la GC de esta mezcla era 85/15.



Ejemplo 10

Se mezclaron y agitaron la mezcla de los compuestos de fórmulas (M1) y (M1') obtenida en el Ejemplo 1 (30 partes en peso), N,N-dimetilacrilamida (40 partes en peso), polidimetilsiloxano cuyos extremos habían sido metacrilados (peso molecular 1.000 aproximadamente; 30 partes en peso), dimetacrilato de trietilén glicol (1 parte en peso) y Darocure 1173 (CIBA Specialty Chemicals Inc.; 0,2 partes en peso). Se obtuvo una mezcla de monómeros homogénea y transparente. Esta mezcla de monómeros fue desaireada en una atmósfera de argón. Fue vertida en un molde para lentes de contacto de resina transparente (poli 4-metilpenteno-1) en una caja de manipulación con guantes en una atmósfera de nitrógeno y se polimerizó mediante irradiación lumínica (1 mW/cm², 10 minutos) utilizando una lámpara de atracción de insectos, y se obtuvo una muestra con forma de lente de contacto.

La muestra con forma de lente que fue obtenida fue sometida a un tratamiento de hidratación, después de lo cual fue sumergida en una solución acuosa del 5% en peso de ácido poliacrílico (peso molecular 150.000 aproximadamente) y se llevó a cabo un tratamiento de modificación durante 8 horas a 40°C. Después del tratamiento de modificación, fue lavada exhaustivamente con agua purificada y sumergida en una solución tampón de ácido bórico (pH 7,1 a 7,3) en un vial y el vial fue cerrado herméticamente. Dicho vial fue introducido en un autoclave y se llevó a cabo un tratamiento de ebullición durante 30 minutos a 120°C. Después de que se hubo enfriado, la muestra con forma de lente fue extraída del vial y sumergida en una solución tampón de ácido bórico (pH 7,1 a 7,3).

La muestra que se obtuvo era transparente y no turbia. Cuando esta muestra fue sometida a un tratamiento de hidratación, su coeficiente de permeabilidad al oxígeno era de 79×10^{-11} (cm²/segundo)mlO₂/(ml·hPa). Por tanto, tenía gran transparencia y una elevada permeabilidad al oxígeno.

Ejemplos 11 a 18

Se utilizaron las mezclas de monómeros obtenidas en los Ejemplos 2 a 9 y se obtuvieron muestras con forma de lente de contacto mediante el mismo método que en el Ejemplo 10. Todas las muestras que se obtuvieron eran transparentes y no turbias. Los coeficientes de permeabilidad al oxígeno [$\times 10^{-11}$ (cm²/segundo)mlO₂/(ml·hPa)] cuando estas muestras fueron sometidas al tratamiento de hidratación están mostrados en la Tabla 1 siguiente. Todos los polímeros tenían una gran transparencia y una elevada permeabilidad al oxígeno.

TABLA 1

	Coefficiente de permeabilidad al oxígeno [$\times 10^{-11}$ (cm ² /segundo)mlO ₂ /(ml·hPa)]
Ejemplo 11	107
Ejemplo 12	78
Ejemplo 13	108
Ejemplo 14	78
Ejemplo 15	104
Ejemplo 16	75
Ejemplo 17	105
Ejemplo 18	80

ES 2 305 205 T3

Ejemplos Comparativos

5 Cuando se preparó una mezcla de monómeros en la misma proporción molar que en el Ejemplo 10 utilizando metacrilato de 3-tris(trimetilsiloxi) sililpropilo, las sustancias no se mezclaban suficientemente y se separaban. Esta mezcla de monómeros fue polimerizada mediante irradiación lumínica de la misma manera que en el Ejemplo 10, pero no se obtuvo una muestra con forma de lente de contacto transparente.

Aplicabilidad Industrial

10 Por medio de esta invención, se proporcionan monómeros de tal manera que los polímeros que son obtenidos por polimerización tienen una elevada permeabilidad al oxígeno y una gran transparencia.

15

20

25

30

35

40

45

50

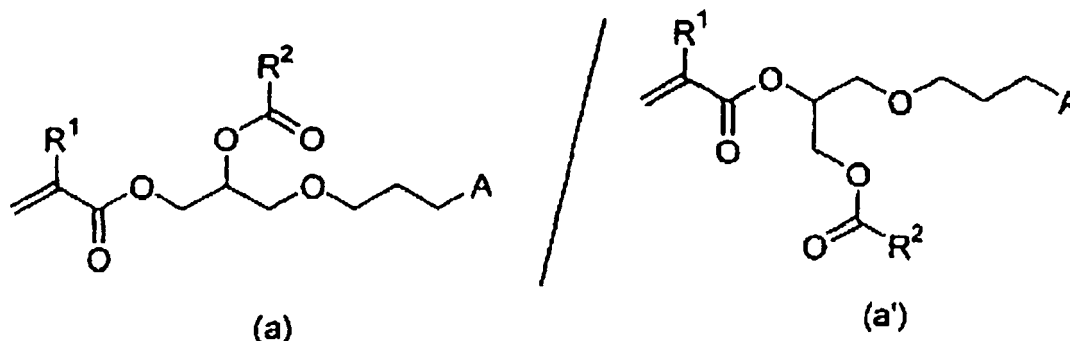
55

60

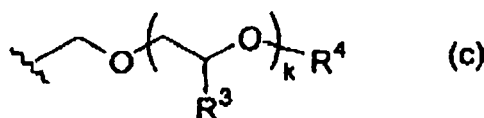
65

REIVINDICACIONES

1. Un monómero que está representado por las fórmulas generales (a) o (a') siguientes:

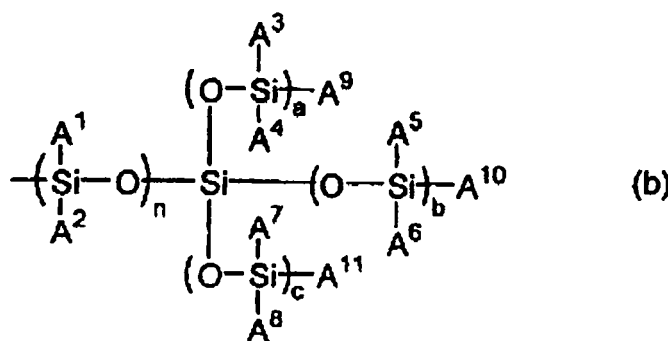


en las cuales A es un grupo siloxanilo; R¹ es H o un grupo metilo; R² es un grupo sustituido que es seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos, grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y la fórmula (c) siguiente:



donde en la fórmula (c), R³ es H o un grupo metilo y R⁴ es un grupo sustituido que es seleccionado del grupo que consta de grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos y grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos; k indica un número entero de 0 a 200.

2. El monómero de la Reivindicación 1, en el que el grupo siloxanilo (A) de las fórmulas (a) o (a') es un grupo sustituido como el representado por la fórmula (b) siguiente:



donde en la fórmula (b), A¹ a A¹¹ son seleccionados, independientemente y respectivamente, de H, grupos alquilo de 1 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos o grupos arilo de 6 a 20 átomos de carbono que pueden estar sustituidos; n indica un número entero de 0 a 200 y a, b y c indican, independientemente y respectivamente, números enteros de 0 a 20, con la condición de que se elimine el caso en el que n, a, b y c sean todos cero.

3. El monómero de la Reivindicación 1, en el que el grupo siloxanilo (A) de las fórmulas generales (a) o (a') anteriormente mencionadas es un grupo sustituido que es seleccionado de grupos tris(trimetilsiloxi)sililo, grupos bis(trimetilsiloxi)metilsililo y grupos trimetilsiloxidimetilsililo.

4. Un polímero que contiene el monómero mostrado en la reivindicación 1 como componente de la polimerización.

5. El polímero de la reivindicación 4, en el que la proporción del grupo sustituido que contiene un grupo éster y el grupo siloxanilo es de 0,1 a 1.

ES 2 305 205 T3

6. Un polímero que es un homopolímero del monómero descrito en la Reivindicación 1.

7. Un polímero que contiene el monómero descrito en la Reivindicación 1 como componente de la polimerización en un rango del 10% al 80%.

5

8. Una lente oftálmica que contiene el polímero descrito en la Reivindicación 4.

9. Una lente de contacto que contiene el polímero descrito en la Reivindicación 4.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65