



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 360 493**

51 Int. Cl.:
C08F 226/10 (2006.01)
C08F 222/10 (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08781756 .5**
96 Fecha de presentación : **14.07.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2170966**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.04.2010**

54 Título: **Agentes de reticulación y un polímero de doble curado por radicales.**

30 Prioridad: **20.07.2007 US 950993 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.06.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.06.2011

73 Titular/es: **BAUSCH & LOMB INCORPORATED**
One Bausch & Lomb Place
Rochester, New York 14604-2701, US

72 Inventor/es: **Nunez, Ivan, M.;**
McGee, Joseph y
Seelye, David, E.

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 360 493 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).

DESCRIPCIÓN

Agentes de reticulación y un polímero de doble curado por radicales

5 La presente invención se refiere a agentes de reticulación y al uso de agentes de reticulación para proporcionar una composición polimérica. La composición polimérica comprende unidades monoméricas de dos o más monómeros y dos o más agentes de reticulación. El polímero puede usarse como un material polimérico óptico para una lente oftálmica.

10 **Antecedentes de la invención**

Se espera que los materiales para lente de contacto de hidrogel preparados con N-vinil-2-pirrolidona (NVP) tengan un contenido de agua relativamente alto y, de esta manera, un nivel aceptable de permeabilidad a oxígeno. Por ejemplo, NVP a menudo está copolimerizada con un acrilato o metacrilato de alquilo, tal como metacrilato de metilo, para proporcionar materiales para lente que típicamente tienen un contenido de agua del 50% al 80% en peso. Sin embargo, dichos copolímeros son difíciles de sintetizar de una manera controlada, debido a la diferencia en la capacidad de polimerización entre los grupos N-vinilo de NVP y los grupos acrilóilo y metacrilóilo del acrilato o metacrilato de alquilo. Típicamente, se observa una separación de fases y una disminución correspondiente en la transparencia del material polimérico para lente, o las propiedades mecánicas del material para lente se deterioran a medida que la lente absorbe agua.

En un intento por superar las diferencias entre NVP y los acrilatos/metacrilatos de alquilo, la Patente de Estados Unidos N° 4.547.543 describe el uso de N-metil-3-metilen-2-pirrolidona (NMMP). Se indica que NMMP tiene una capacidad de polimerización superior con los otros monómeros de acrilato/metacrilato, y aún proporciona el carácter hidrófilo necesario deseado de la NVP. Por consiguiente, la Patente '543 describe un copolímero que consiste básicamente en: (a) de 50 a 95 partes en peso de las unidades monoméricas totales, de las cuales, de 25 a 100 partes son NMMP y de 0 a 75 partes NVP; y (b) de aproximadamente 5 a aproximadamente 50 partes en peso de las unidades monoméricas totales, de unidades monoméricas de refuerzo que consisten básicamente en al menos un monómero seleccionado entre el grupo que consiste en acrilatos de alquilo, metacrilatos de alquilo, estireno, estirenos de alquilo, acrilato de bencilo y metacrilato de bencilo.

La Patente de Estados Unidos N° 3.949.021 describe un enfoque algo diferente al problema mencionado anteriormente. La Patente '021 describe el atrapamiento o encapsulación de un polímero insoluble en agua ya formado (por ejemplo, poli(metacrilato de metilo), poliestireno o poli(acetato de vinilo) en poli(NVP). También, las Patentes de Estados Unidos de McCabe et al. (U.S. 6.822.016 y U.S. 7.052.131) describen un proceso de fabricación de un material polimérico para lente oftálmica a partir de un polímero hidrófilo de alto peso molecular y un monómero de silicona. El proceso de McCabe polimeriza el monómero de silicona en presencia de un polímero hidrófilo ya formado, por ejemplo, poli(NVP) que tiene un peso molecular de no menos de aproximadamente 100.000 dalton.

El documento US-A-4.547.543 describe una lente de contacto fabricada de un copolímero que consiste básicamente en 50 a 90 partes en peso de una unidad monomérica hidrófila que consiste básicamente en N-metil-3-metilen-2-pirrolidona y, opcionalmente, N-vinil-2-pirrolidona, y de 5 a 50 partes en peso de unidades monoméricas de refuerzo que consisten básicamente en al menos un monómero seleccionado entre, por ejemplo, acrilatos específicos (véase la reivindicación 1 del documento US-A-4.547.543). El documento US-A-4.547.543 describe, en la columna 4, líneas 26 a 35, que para la polimerización puede emplearse un iniciador de polimerización habitual.

El documento EP-A-0 175 648 describe composiciones curables por calor que comprenden a) del 10 al 90% en peso de al menos un compuesto de Fórmula I, b) del 90 al 10% en peso de al menos un compuesto de Fórmula II, basado en la suma de a) + b), y c) del 0 al 30% de al menos un compuesto capaz de reaccionar con el compuesto b) (véase la reivindicación 1). Estas composiciones curables por calor son útiles para la preparación de artículos moldeados, recubrimientos y enlaces por curado y similares (véase la reivindicación 12 y la página 13, penúltimo párrafo del documento EP-A-0 175 648).

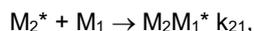
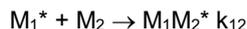
Las formulaciones poliméricas convencionales que incluyen dos o más monómeros por radicales libres, con dos proporciones de reactividad muy diferentes y un solo agente de reticulación, pueden proporcionar un polímero en el que los dos monómeros coexisten básicamente como dos homopolímeros. Durante las fases iniciales de la reacción de polimerización, un monómero reacciona preferentemente con el agente de reticulación y sólo después de que el monómero casi se haya consumido el segundo monómero empieza a reaccionar con el agente de reticulación. En algunos casos, la gran diferencia en las proporciones de reactividad del agente de reticulación y el segundo monómero puede proporcionar un polímero con cantidades relativamente grandes del segundo monómero u oligómero no reaccionado, que después debe extraerse del polímero. Esto es muy ineficaz en términos de costes de producción (rendimientos), y puede ser perjudicial para las propiedades del material. También, a menudo es difícil producir repetidamente un polímero sin especificaciones de diseño en dichas condiciones de reacción variables.

La composición teórica del polímero formado por la reacción de dos monómeros diferentes (uno de los cuales es un

agente de reticulación) se determina de la siguiente manera:

$$dn_1/dn_2 = (N_1/N_2)(r_1N_1 + N_2) / (r_2N_2 + N_1)$$

5 donde n_1 son los moles de monómero 1 en el copolímero, n_2 son los moles de monómero 2 en el copolímero, N_1 y N_2 son el número de moles de los monómeros 1 y 2, respectivamente, en la mezcla de monómeros, y r_1 y r_2 son las proporciones de reactividad del monómero. Las proporciones de reactividad se definen en términos de constantes de velocidad de propagación, k_{11} , k_{12} , k_{22} y k_{21} , de acuerdo con las siguientes reacciones de polimerización.

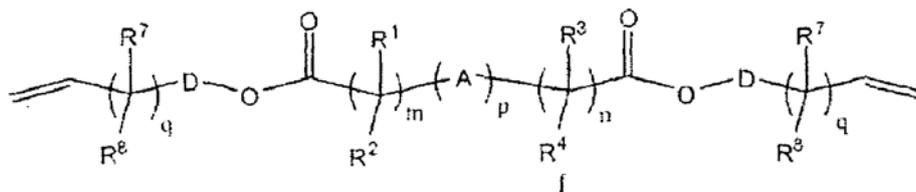


y $r_1 = k_{11}/k_{12}$ y $r_2 = k_{22}/k_{21}$.

20 La invención supera los inconvenientes que resultan de los intentos de copolimerizar al menos dos monómeros con un solo agente de reticulación si uno de los dos monómeros tiene una proporción de reactividad muy diferente respecto al agente de reticulación.

Sumario de la Invención

25 La invención se refiere a un compuesto de fórmula general I



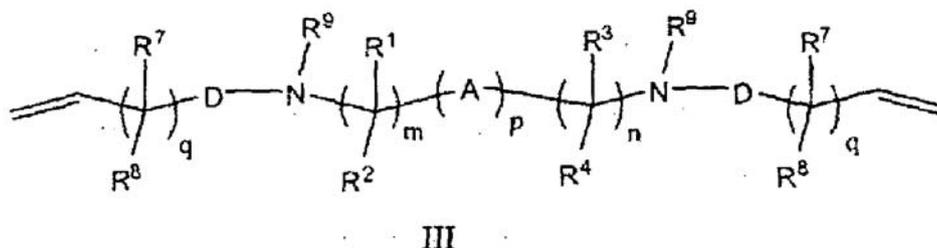
en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcohol C_1 - C_2 o hidroxilo;

30 A es O, $O(CH_2CH_2O)_v$ o $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo C_1 - C_4 o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho carbonos o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono del anillo está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

35 m y n son números enteros seleccionados, independientemente, de 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

La invención se refiere también a un compuesto de la fórmula general III



40 en la R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcohol C_1 - C_2 o hidroxilo; y R^9 se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 o alcohol C_1 - C_3

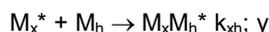
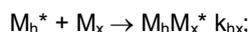
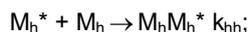
A es O, $O(CH_2CH_2O)_v$ o $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo C_1 - C_4 o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

45 D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho carbonos, o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

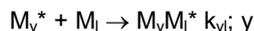
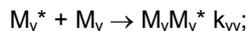
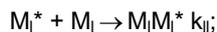
m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

La invención se refiere también a un polímero que comprende el producto de reacción de dos o más agentes de reticulación, un monómero hidrófilo y un monómero para lente, y al menos uno de los agentes de reticulación es de fórmula general I o fórmula general III, como se ha definido anteriormente. Los polímeros pueden usarse para formar una lente oftálmica.

La invención se refiere también a un polímero preparado mediante un proceso que consiste en proporcionar una mezcla de polimerización que comprende un monómero hidrófilo que tiene una proporción de reactividad $R_h = k_{hh}/k_{hx}$, un agente de reticulación de fórmula general I o fórmula general III como se ha definido anteriormente, en el que k_{hh} , k_{hx} , k_{xx} y k_{xh} son las constantes de propagación de las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_h representa el monómero hidrófilo M_h^* representa el radical monomérico hidrófilo, M_x representa el agente de reticulación de fórmula general I o fórmula general III y M_x^* representa el agente de reticulación por radicales de fórmula general I o fórmula general III,



la proporción R_h/R_x es de 0,1 a 10, en el que R_x es k_{xx}/k_{xh} . La mezcla de polimerización comprende también un monómero para lente que tiene una proporción de reactividad $R_l = k_{ll}/k_{ly}$ y un agente de reticulación que tiene una proporción de reactividad $R_y = k_{yy}/k_{yl}$ en la que k_{ll} , k_{ly} , k_{yy} y k_{yl} son las constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_l representa los monómeros para lente, M_l^* representa los radicales de monómero para lente, M_y representa el agente de reticulación y M_y^* representa el radical del agente de reticulación,



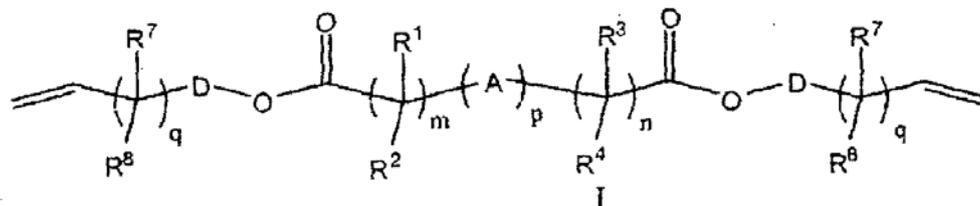
la proporción R_l/R_y es de 0,1 a 10. El polímero resultante puede usarse para formar una lente oftálmica.

Descripción detallada de la invención

La invención proporciona una ruta sintética para polímeros compuestos por al menos dos monómeros y, en particular, al menos dos monómeros de vinilo, cada uno con una proporción de reactividad muy diferente, usando un agente de reticulación correspondiente para cada monómero. Se describen nuevos agentes de reticulación que permiten copolimerizar al menos un monómero hidrófilo, por ejemplo cualquier N-vinil lactama, con al menos un monómero convencional usado para preparar materiales poliméricos para lentes oftálmicas. En lo sucesivo en este documento, se hará referencia a un monómero convencional, algunos de los cuales se describen más adelante, como "monómero para lente". Los nuevos agentes de reticulación tienen una selectividad relativamente alta para el monómero hidrófilo y una reactividad limitada con el agente de reticulación usado para polimerizar el monómero para lente.

La invención se refiere a un método de fabricación de un polímero reticulado hidrófilo que comprende, al menos, dos unidades monoméricas y, al menos, dos unidades de reticulación diferentes. De nuevo, se requieren los dos agentes de reticulación diferentes porque el al menos un monómero hidrófilo y el al menos un monómero para lente no copolimerizan fácilmente con un solo agente de reticulación. El uso de un agente de reticulación correspondiente para cada uno del monómero hidrófilo y el monómero para lente asegura un polímero mutuamente compatible. Como resultado, la cantidad de monómero hidrófilo u oligómero hidrófilo que puede extraerse después de la reacción de polimerización se reduce significativamente. El uso del sistema de reticulación doble también proporciona un medio mejorado para controlar las características químicas, físicas y estructurales finales del polímero resultante.

La invención se refiere a un compuesto de fórmula general I



en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcohol C_1-C_2 o hidroxilo;

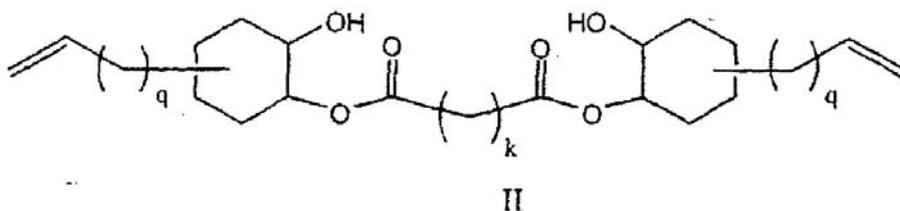
A es O, $O(CH_2CH_2O)_v$ o $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo C_1-C_4 o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

D es alquilo lineal o ramificado con dos a ocho átomos de carbono o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

Las expresiones "alquilo lineal o ramificado" e "hidrocarburo cíclico" son radicales alifáticos que pueden incluir uno o más grupos sustituyentes que no son carbono, por ejemplo hidroxilo, amina, ácido carboxílico, éster o éter.

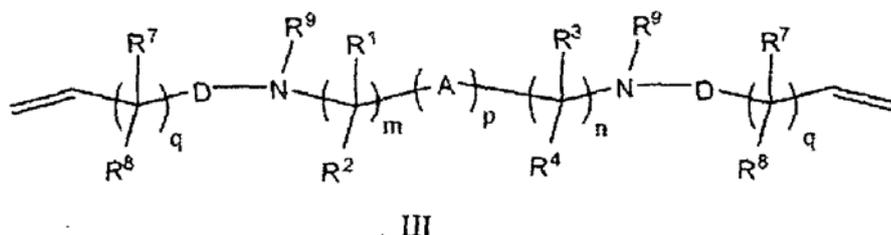
En una realización, D es un cicloalquilo sustituido con hidroxilo o un alquilo lineal o ramificado, sustituido con hidroxilo. En muchos casos, el hidroxilo se forma a partir del epóxido correspondiente usado en la preparación del compuesto. También, en muchos casos p es 0, $m + n$ es de 4 a 10 y R^1, R^2, R^3 y R^4 son hidrógeno. Por ejemplo, los compuestos que se representan mediante la fórmula general I incluyen compuestos de la fórmula general II, en la que k es 1 a 12 y q es 0, 1 ó 2.



Los agentes de reticulación de fórmula general I pueden usarse también para copolimerizar un monómero hidrófilo con un monómero o macromonómero de silicio. En dicho caso, puede ser ventajoso preparar agentes de reticulación con una estructura básica de siloxano, es decir, cuando A es $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$ y $m + n$ es de 2 a 10.

Como alternativa, si se desea un mayor carácter hidrófilo, puede ser ventajoso preparar agentes de reticulación con una estructura básica de oxietileno, es decir, cuando p es 1, A es $O(CH_2CH_2O)_v$ y $m + n$ es de 2 a 10.

La invención se refiere también a un compuesto de fórmula general III.



en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcohol C_1-C_2 o hidroxilo;

y R^9 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o alcohol C_1-C_3

A es O, $O(CH_2CH_2O)_v$ o $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo C_1-C_4 o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

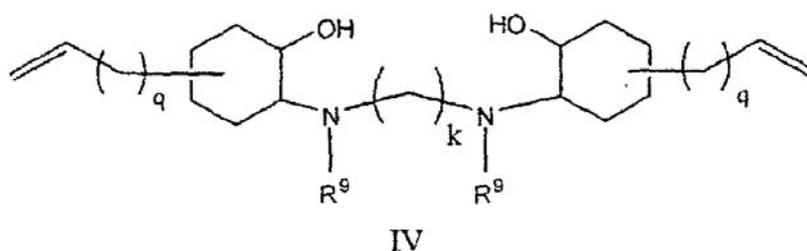
D es alquilo lineal o ramificado con dos a ocho átomos de carbono o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

Los agentes de reticulación de fórmula general III pueden usarse también para copolimerizar un monómero hidrófilo con un monómero o macromonómero de silicio. En dicho caso, puede ser ventajoso preparar agentes de reticulación con una estructura básica de siloxano, es decir, cuando A es $[\text{SiR}^5\text{R}^6]_m\text{SiR}^5\text{R}^6$ y $m + n$ es de 2 a 10.

5 Como alternativa, si se desea un carácter más hidrófilo, puede ser ventajoso preparar agentes de reticulación con una estructura básica de oxietileno, es decir, cuando p es 1, A es $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v$ y $m + n$ es de 2 a 10.

En una realización, D es un ciclohexano sustituido con hidroxilo o un alquilo lineal o ramificado sustituido con hidroxilo. De nuevo, el hidroxilo se forma a partir del epóxido correspondiente usado en la preparación del compuesto. También, en muchos casos p es 0, $m + n$ es de 4 a 10 y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno. Por ejemplo, un compuesto que está representado por la descripción anterior se representa como la fórmula general IV, en la que k es de 1 a 12 y q es 0, 1 o 2.



El método de copolimerización descrito de un monómero hidrófilo con un monómero para lente, en presencia de un agente de reticulación de fórmula general I, fórmula general II, fórmula general III o fórmula general IV, proporciona ciertas ventajas si el monómero de vinilo hidrófilo es N-vinil lactama, particularmente N-vinil lactama seleccionada entre el grupo que consiste en N-vinil pirrolidona, N-vinil piperidona y N-vinil-ε-caprolactama y mezclas de las mismas. Se sabe que las N-vinil lactamas son notoriamente lentas en las reacciones de polimerización por radicales libres, con muchos de los monómeros basados en acrilato, metacrilato o acrilamida habituales. Particularmente, aquellos monómeros basados en acrilato, metacrilato o acrilamida usados típicamente para proporcionar materiales poliméricos para lentes oftálmicas tales como metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), tris-(trimetilsiloxi)-3-metacriloxipropilsilano (TRIS), dimetilacrilamida (DMA), dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), ácido metacrílico (MA), acrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-metoxietilo, monometacrilato de glicerol, metacrilatos de monometoxi polietilenglicol (PEG).

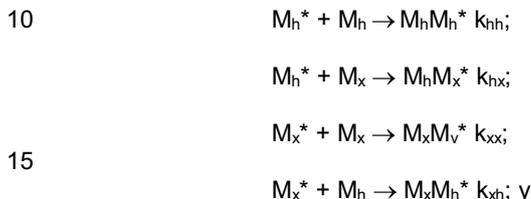
Por ejemplo, los intentos previos de copolimerizar NVP con uno cualquiera o más de los monómeros para lente indicados anteriormente, dan como resultado invariablemente la formación de un acrilato, un metacrilato o un polímero de acrilamida con muy poca incorporación de NVP. En lugar de ello, la mayor parte del NVP presente en el polímero está presente como cadenas de homopolímero fijadas de manera no covalente de poli(NVP). Estas cadenas de poli(NVP) tienden a lixiviarse del polímero con el tiempo. El lixiviado de la poli(NVP) reduce el carácter hidrófilo del polímero, y se observa una reducción en el contenido de agua o capacidad de humectación con el polímero. Además, los intentos de copolimerizar NVP con uno o más de los macromonómeros de siloxano descritos a continuación puede conducir a una separación de fases y, en el caso de una lente oftálmica, dicha separación de fases puede conducir a la opacificación del material para lente.

La Tabla 1 enumera las proporciones de reactividad para NVP (monómero 1) y monómeros de vinilo (monómero 2) que se usan típicamente para preparar materiales para lente oftálmicos. Estas proporciones de reactividad se toman de J. Brandrup y E.J. Immergut, "Polymer Handbook", 3ª Ed. Wiley Interscience (1989).

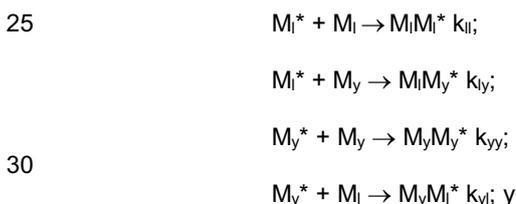
Tabla 1. Proporciones de Reactividad para NVP

monómero 2	r_1	r_2
metacrilato de 2-hidroxietilo	-0,019	4,841
Estireno	0,057	17,20
Metacrilato de metilo	0,010	4,04
Vinil ciclohexil éter	1,91	-0,110
Vinil isopropilo éter	0,870	0,030
Vinil butil éter	1,49	0
benzoato de vinil	2,507	0,408
acetato de vinil	0,340	0,195
N-vinil caprolactama	2,8	1,7
N-vinil-t-butil carbamato	0,4	2,4
AMPS	0,13	0,66
AMPS: ácido 2-acrilamido-2-metil-1-propanosulfónico, sal sódica		

El método de la invención es particularmente útil para copolimerizar un monómero hidrófilo y un monómero para lente. Por consiguiente, la invención se refiere a un polímero preparado mediante un proceso que consiste en proporcionar una mezcla de polimerización que comprende un monómero hidrófilo que tiene una proporción de reactividad $R_h = k_{hh}/k_{hx}$, un agente de reticulación de fórmula general I o fórmula general III, como se ha definido anteriormente, en la que k_{hh} , k_{hx} , k_{xx} y k_{xh} son las constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización y M_h representa el monómero hidrófilo M_b^+ representa el radical del monómero hidrófilo, M_x representa el agente de reticulación de fórmula general I o fórmula general III y M_x^+ representa el radical del agente de reticulación de fórmula general I o fórmula general III,

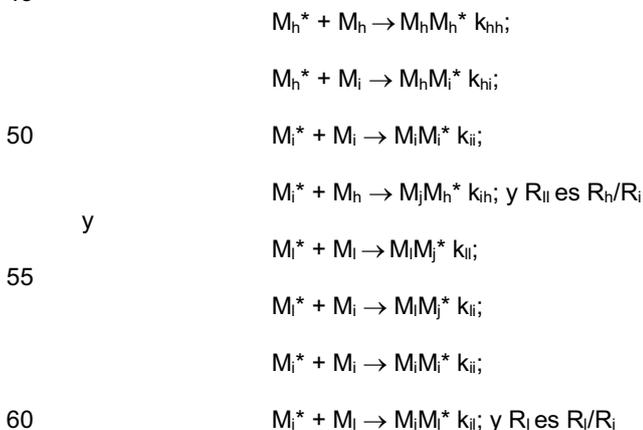


la proporción R_h/R_x es de 0,1 a 10, en la que R_x es k_{xx}/k_{xh} . La mezcla de polimerización comprende también un monómero para lente que tiene una proporción de reactividad $R_l = k_{ll}/k_{ly}$ y un agente de reticulación que tiene una proporción de reactividad $R_y = k_{yy}/k_{yl}$ en la que k_{ll} , k_{ly} , k_{yy} y k_{yl} son las constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_l representa el monómero para lente, M_l^+ representa el radical del monómero para lente, M_y representa el agente de reticulación y M_y^+ representa del agente de reticulación por radicales,



la proporción R_l/R_y es de 0,1 a 10. El polímero resultante puede usarse para formar una lente oftálmica.

En la preparación de muchas de las mezclas de polimerización, el monómero hidrófilo y el monómero para lente típicamente tendrán una diferencia de reactividad relativamente grande. En otras palabras, si tuviera que definirse una proporción de reactividad R_H/R_L , basada en un conjunto similar de reacciones de polimerización mostrado a continuación (siendo el mismo el agente de reticulación - un sistema de reticulación sencillo), la proporción de reactividad debería ser grande, es decir, una diferencia de 10 veces (por ejemplo, mayor de 10 o menor de 0,1). Por consiguiente, el monómero hidrófilo y el monómero para lente tienen una proporción de reactividad R_H/R_L mayor de 10 o menor de 0,1, la proporción de reactividad R_H/R_L , se define en las siguientes reacciones de polimerización por radicales, en la que M_h representa el monómero hidrófilo, M_h^+ representa el monómero hidrófilo, M_l representa el monómero para lente, M_l^+ representa el radical monomérico para lente, M_j representa el agente de reticulación y M_j^+ representa el radical del agente de reticulación,



Por consiguiente, en una realización, el monómero hidrófilo es una N-vinil lactama seleccionada entre el grupo que consiste en N-vinil pirrolidona, N-vinil piperidona y N-vinil-ε-caprolactama y mezclas de las mismas. Otros monómeros hidrófilos adecuados incluyen N-vinilimidazolidona y N-vinilsuccinimida. En muchos casos, sin embargo, el monómero hidrófilo será N-vinilpirrolidona.

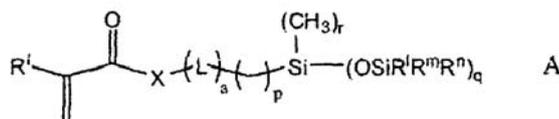
Los monómeros ejemplares que se copolimerizan con el uno o más monómeros hidrófilos incluyen monómeros basados en acrilato, metacrilato o acrilamida. Particularmente, aquellos monómeros basados en acrilato, metacrilato o acrilamida usados típicamente para proporcionar materiales poliméricos para lentes oftálmicas, tales como HEMA, TRIS, DMA, EGDMA, MA, acrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, metacrilato de isobornilo, metacrilato de 2-metoxietilo, monometacrilato de glicerol, metacrilatos de monometoxi polietilenglicol (PEG).

El método descrito también es particularmente útil para la preparación de hidrogeles de silicio poliméricos. En este caso, uno o más macromonómeros de siloxano descritos a continuación se polimerizan con el monómero hidrófilo. En algunos casos, puede ser ventajoso insertar una unión siloxano en el agente de reticulación, es decir, A es $[\text{SiR}^i\text{R}^j\text{O}]_p\text{SiR}^m\text{R}^n$ y p es 1 de acuerdo con la fórmula general I o la fórmula general III, para la síntesis de un hidrogel de silicio.

1. El uso del agente de reticulación para fabricar materiales para lente de contacto

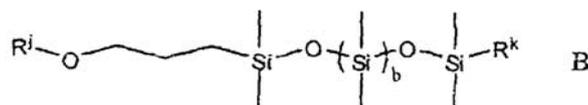
Uno cualquiera o más de los monómeros o macromonómeros que contienen silicio conocidos pueden combinarse con el monómero hidrófilo y un agente de reticulación de fórmula general I, fórmula general II, fórmula general III o fórmula general IV para proporcionar una mezcla monomérica que se polimeriza después para proporcionar un polímero de siloxano para la fabricación de un material para lente oftálmica.

Un monómero de silicio particular que puede usarse es de Estructura A.



en la R^i es H o CH_3 , q es 1 ó 2 y cada q, R^i , R^m y R^n se seleccionan, independientemente, entre etilo, metilo, bencilo, fenilo o una cadena de siloxano monovalente que comprende de 1 a 30 unidades de repetición Si-O, p es un número entero de 1 a 10, $r = (3 - q)$, X es O, NH o N(alquilo C_{1-4}), a es 0 ó 1, y L es un grupo de unión divalente que preferiblemente comprende de 2 a 5 carbonos, que puede comprender también, opcionalmente, grupos éter o hidroxilo, por ejemplo, una cadena de poli(etilenglicol).

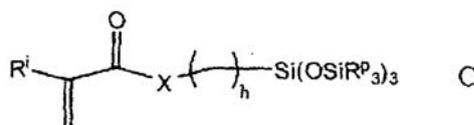
Los ejemplos de monómeros que contienen silicio de Estructura A que pueden usarse son (3-metacrililoiloxipropil) bis(trimetilsiloxi)metilsilano, (3-metacrililoiloxipropil)-pentametildisiloxano, (3-metacrililoiloxi-2-hidroxiopropiloxi)bis(trimetilsiloxi)metilsilano. Los monómeros que contienen silicio preferidos son polidimetilsiloxanos terminados monometacrililoiloxialquilo ("mPDMS"), tales como los mostrados en la estructura B.



en la que $b=0$ a 100 y R^k es cualquier grupo alifático o aromático C_{1-10} que puede incluir heteroátomos; con la condición de que R^k no esté funcionalizado en el punto en el que se une a Si. Preferiblemente, R^k es un grupo alquilo C_{3-8} con grupos butilo, particularmente grupos sec-butilo, siendo los más preferidos. R^j es un resto etilénicamente insaturado; preferiblemente un grupo vinilo polimerizable individual. Más preferiblemente, R^j es un resto metacrililo aunque puede ser un resto acrililo o estirénico u otro resto similar.

Otros monómeros que contienen silicio que pueden usarse incluyen (3-metacrililoiloxipropil)tris(trimetilsiloxi)silano (TRIS), análogos de amida de TRIS descritos en la Patente de Estados Unidos N° 4.711.943 y análogos de vinilcarbamato o carbonato descritos en la Patente de Estados Unidos N° 5.070.215.

Los ejemplos de algunos otros monómeros que contienen silicio incluyen monómeros (met)acrílicos de polisiloxanilalquilo voluminosos. Un ejemplo de monómeros (met)acrílicos de polisiloxanilalquilo voluminosos se representa mediante la Estructura C:

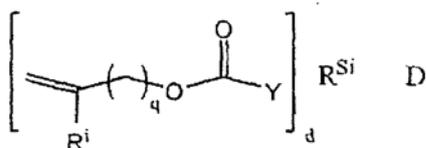


en la que X denota O o NR^1 ; h es un número entero hasta 10; cada R^i denota, independientemente, hidrógeno o metilo; y cada R^p denota, independientemente, un radical alquilo inferior o un radical fenilo.

Otra clase de monómeros que contienen silicio representativa incluye carbonato de vinilo o monómeros de carbamato de vinilo que contienen silicio, tales como:

- 1,3-bis[4-viniloxicarboniloxi]but-1-il]tetrametildisiloxano;
 1,3-bis[4-viniloxicarboniloxi]but-1-il]polidimetilsiloxano;
 3-(trimetilsilil)propil vinil carbonato;
 3-(viniloxicarbonil)propil-[tris(trimetilsiloxi)silano];
 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinil carbamato;
 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil alil carbamato;
 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinil carbonato;
 t-butildimetilsiloxietil vinil carbonato;
 trimetilsililetil vinil carbonato; y trimetilsililmetil vinil carbonato.

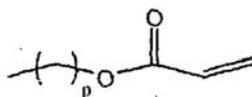
Los ejemplos de carbonato de vinilo o monómeros de carbamato de vinilo que contienen silicio se representan mediante la Estructura D:



en la que:

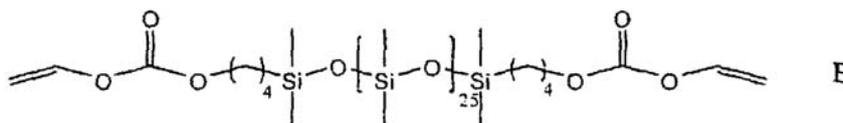
- Y denota O, S o NH;
 R^{Si} denota un radical orgánico que contiene silicio;
 R^i denota hidrógeno o metilo;
 d es 1, 2, 3 ó 4 y q es 0 ó 1.

Los radicales orgánicos que contienen silicio adecuados R^{Si} incluyen los siguientes: $-(CH_2)_nSi[(CH_2)_mCH_3]_3$; $-(CH_2)_nSi[OSi(CH_2)_nCH_3]_3$; $-(CH_2)_nSi[OSi(R^f)_3]_3$; $-(CH_2)_n[Si(R^f)_2O]_cSi(R^f)_3$; y $-(CH_2)_n[Si(R^f)_2O]_cM$, en la que M se representa mediante

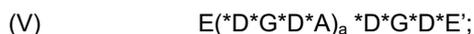
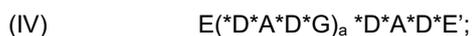


- en la que p es de 1 a 6;
 R^f denota un radical alquilo o un radical fluoroalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono;
 e es un número entero de 1 a 200; n es 1, 2, 3 ó 4; y m es 0, 1, 2, 3, 4 ó 5.

Un ejemplo de una especie particular dentro de la Estructura D está representada por la Estructura E



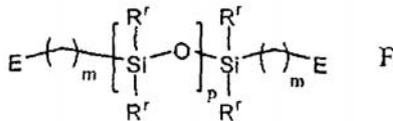
Otra clase de monómeros que contienen silicio incluye macromonómeros de poliuretano-polisiloxano (en ocasiones denominado también prepolímeros), que pueden tener bloques duro-blando-duro como los elastómeros de uretano tradicionales. Los ejemplos de monómeros de silicona uretano se representan mediante las Fórmulas generales IV y V:



en las que:

- D denota un dirradical alquilo, un dirradical alquil cicloalquilo, un dirradical cicloalquilo, un dirradical arilo o un dirradical alquilarilo que tiene de 6 a 30 átomos de carbono;
 G denota un dirradical alquilo, un dirradical alquil cicloalquilo, un dirradical arilo o un dirradical alquil arilo que tiene de 1 a 40 átomos de carbono y que puede contener uniones éter, tio o amina en la cadena principal;
 *denota una unión de uretano o ureido;
 a es al menos 1;

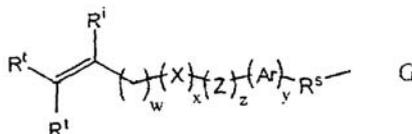
A denota un radical polimérico divalente de Estructura F:



en la que:

- 5 cada R^r denota, independientemente, un grupo alquilo o alquilo sustituido con flúor que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, que pueden contener uniones éter entre los átomos de carbono;
 m es al menos 1; y
 p es un número que proporciona un peso del resto de 400 a 10.000;

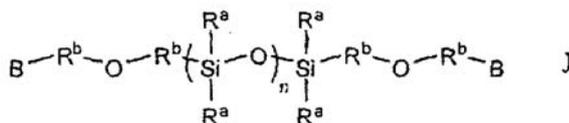
- 10 E denota un radical orgánico insaturado polimerizable representado por la Estructura G:



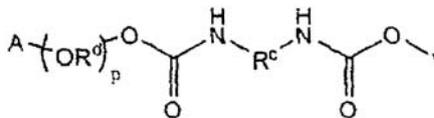
en la que

- 15 R^i es hidrógeno o metilo;
 R^t es hidrógeno, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un radical $-CO-Y-R^u$, en la que Y es O, S o NH;
 R^s es un radical alquileo divalente que tiene de 1 a 10 átomos de carbono;
 R^u es un radical alquilo que tiene de 1 a 12 átomos de carbono;
 X denota CO o OCO;
 20 Z denota O o NH;
 Ar denota un radical aromático que tiene de 6 a 30 átomos de carbono;
 w es un número entero de 0 a 6; x es 0 ó 1; y es 0 ó 1; z es 0 ó 1.

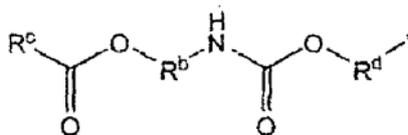
- 25 Un ejemplo de otro monómero que contiene silicio que puede combinarse con el monómero que contiene silicóna/epoxi se muestra mediante la Estructura J.



en la que B se representa por

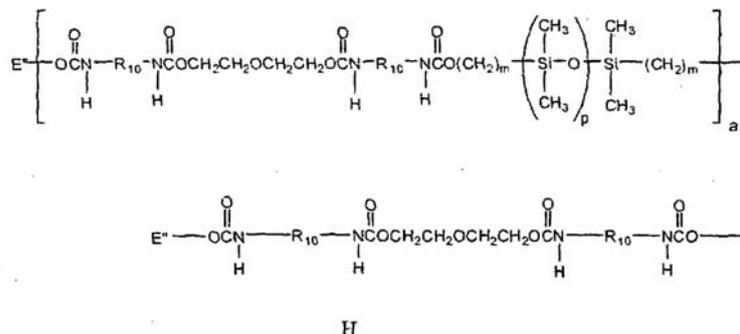


- 30 y A se representa por

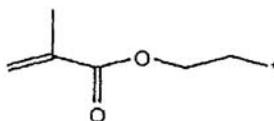


- 35 y en la que; R^a denota, independientemente, un alquilo C_1-C_6 ; R^b denota, independientemente, un alquileo C_1-C_6 ;
 R^c denota, independientemente, un alquileo lineal o ramificado; R^d denota, independientemente, un alquileo C_1-C_2 ;
 R^e denota, independientemente, un alquileo C_1-C_6 ; m y p son números enteros seleccionados, independientemente, entre los números enteros de 3 a 44; y n es un número entero de 13 a 80, y el monómero que contiene silicio tiene un peso molecular promedio en número de 2000 a 10.000.

- 40 Un ejemplo más específico de un monómero de uretano que contiene silicio se representa mediante la Estructura H.



5 en la que m es al menos 1, y es preferiblemente 3 ó 4, a es al menos 1 y preferiblemente es 1,... p es un número entero que proporciona un peso de resto de 400 a 10.000 y es preferiblemente al menos 30, R₁₀ es un dirradical de un diisocianato después de la retirada del grupo isocianato, tal como el dirradical de diisocianato de isoforona, y cada E'' es un grupo representado por:



10 Los hidrogeles de silicona, después de la hidratación de los polímeros, típicamente comprenderán del 10 al 60 por ciento en peso de agua o del 25 a aproximadamente el 50 por ciento en peso del peso total del hidrogel de silicona.

15 Los materiales de hidrogel de silicio pueden caracterizarse también por tener una baja turbidez, buena capacidad de humectación y módulo. La turbidez se mide poniendo lentes de ensayo en solución salina en una célula transparente, por encima de un fondo negro, iluminando desde debajo con una lámpara de fibra óptica a un ángulo de 66° perpendicular a la celda de la lente y capturando una imagen de la lente desde arriba con una videocámara. La imagen de luz dispersada sustraída al fondo se analiza cuantitativamente, integrando sobre los 10 mm centrales de la lente, y después se compara con una CSI Thin Lens® de -1,00 dioptría, que se ajusta arbitrariamente para que tenga un valor de turbidez de 100, ajustando la ausencia de lente como valor de turbidez 0.

20 La capacidad de humectación se mide midiendo el ángulo de contacto dinámico, o DCA, a 23°C con solución salina tamponada con borato, usando una balanza de Wilhelmy. La fuerza de humectación entre la superficie de la lente y la solución salina tamponada con borato se mide usando una microbalanza de Wilhelmy mientras la muestra está sumergida en o extraída de la solución salina. Se usa la siguiente ecuación

$$F = 2\gamma p \cos\theta$$

25 en la que F es la fuerza de humectación, γ es la tensión superficial en el líquido de la sonda, p es el perímetro de la muestra en el menisco y θ es el ángulo de contacto. Típicamente, se obtienen dos ángulos de contacto a partir de un experimento de humectación dinámico, es decir, el ángulo de contacto de avance y el ángulo de contacto de retroceso. El ángulo de contacto de avance se obtiene a partir de la parte del experimento de humectación donde la muestra se está sumergiendo en el líquido de ensayo. Se miden al menos cuatro lentes de cada composición y se informa de la media.

35 Los materiales de hidrogel de silicio tienen un módulo de al menos aproximadamente 0,21 MPa (30 psi), preferiblemente de 0,21 MPa (30 psi) a 0,69 MPa (100 psi) o entre 0,28 MPa (40 psi) y 0,48 MPa (70 psi). El módulo se mide usando la cruceta de una máquina de ensayo de tracción de tipo movimiento a velocidad constante, equipada con una celda de carga que se baja a la altura de calibre inicial. Una máquina de ensayo adecuada incluye un Instron modelo 1122. Una muestra con forma de hueso para perro, que tiene una longitud de 1,33 cm (0,522 pulgadas), una anchura de "oreja" de 0,70 cm (0,276 pulgadas) y una anchura de "cuello" de 0,54 cm (0,213 pulgadas) se carga entre las mordazas y se alarga a una velocidad constante de tracción de 5 cm/min (2 pulg/min) hasta que se rompe. Se miden la longitud de calibre inicial de la muestra (L₀) y la longitud de la muestra a rotura (L_f). Se miden doce muestras de cada composición y se informa sobre la medida. El módulo de tracción se mide en la parte lineal inicial de la curva de tensión/deformación.

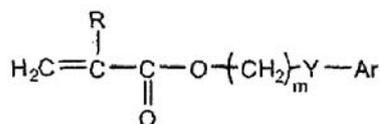
45 Los materiales de hidrogel de silicio tienen valores de Dk de O₂ entre 40 barrer y 300 barrer, determinado por el método polarográfico. Las lentes se sitúan en un sensor y después se cubren por el lado superior con un soporte de malla. La lente se expone a una atmósfera de oxígeno al 21% en peso humidificado. El oxígeno que se difunde a través de las lentes se mide usando un sensor de oxígeno polarográfico que consiste en un cátodo de oro de 4 mm de diámetro y un ánodo de tipo anillo de plata. Los valores de referencia son lentes Balafilcon A (Bausch & Lomb), que tienen un valor de Dk de aproximadamente 80 barrer.

2. El uso del agente de reticulación para fabricar materiales para lente intraocular

Para la aplicación como una lente intraocular, se preparan materiales poliméricos con el agente de reticulación de fórmula general I, o de fórmula general II, un monómero hidrófilo y un monómero para lente. El polímero resultante es de una claridad óptica suficiente y tendrá un índice de refracción relativamente alto, de aproximadamente 1,40 o mayor.

Una lista ejemplar de monómeros para lente incluye: metacrilatos de alquilo C₁-C₁₀ (por ejemplo, metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, metacrilato de butilo, metacrilato de octilo, o metacrilato de 2-etilhexilo; acrilatos de alquilo C₁-C₁₀ (por ejemplo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo, acrilato de n-butilo, acrilato de n-hexilo, acrilato de 2-etilhexilo o acrilato de 2-etoxietilo; acrilatos de arilalquilo C₆-C₄₀ (por ejemplo, acrilato de 2-feniletilo, acrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, acrilato de bencilo, acrilato de 3-fenilpropilo, acrilato de 4-fenilbutilo, acrilato de 5-fenilpentilo, acrilato de 8-feniloctilo, o acrilato de 2-feniletotoxi; y metacrilatos de arilalquilo C₆-C₄₀ (por ejemplo, metacrilato de 2-feniletilo, metacrilato de 3-fenilpropilo, metacrilato de 4-fenilbutilo, metacrilato de 5-fenilpentilo, metacrilato de 8-feniloctilo, metacrilato de 2-fenoxietilo, metacrilato de 3,3-difenilpropilo, metacrilato de 2-(1-naftiletilo), metacrilato de bencilo, o metacrilato de 2-(2-naftiletilo).

Como alternativa, los acrilatos de arilalquilo C₆-C₄₀ pueden definirse mediante la siguiente fórmula:



en la que: R es H o CH₃; m es 0-10;

Y es nada; O, S o NR, en la que R es H, CH₃ u otro alquilo inferior, iso-OC₃H₇, fenilo o bencilo;

Ar es cualquier anillo aromático, por ejemplo, fenilo que puede estar no sustituido o sustituido con H, CH₃, C₂H₅, n-C₃H₇, iso-C₃H₇, OCH₃, C₆H₁₁, Cl, Br u OH.

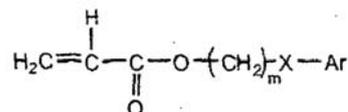
Los elastómeros de silicona reticulados reforzados pueden prepararse con el agente de reticulación de fórmula general I o de fórmula general II, y un monómero de vinilo hidrófilo. Estos elastómeros de silicona incluyen un polímero de siloxano que contiene del 12 al 18 por ciento en moles de unidades siloxano sustituido con arilo, de la fórmula R⁴R⁵-SiO. En la fórmula, R⁴ y R⁵ son iguales o diferentes y representan grupos fenilo sustituidos con fenilo, mono-alquilo inferior o grupos fenilo sustituidos con di-alquilo inferior. Preferiblemente, ambos R⁴ y R⁵ son fenilo. El polímero de siloxano tendrá bloqueadores terminales que contienen unidades siloxano de la fórmula R¹R²R³-SiO₅, en la que R¹ y R² son alquilo, arilo o grupos alquilo sustituido o arilo sustituido, y R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes. El grupo R³ de las unidades siloxano de bloque terminal es un grupo alquenoilo. Preferiblemente, el bloqueador terminal es una unidad dimetilvinil siloxano.

El resto del polímero consiste en unidades dialquil siloxano de la fórmula R⁶R⁷-SiO en la que R⁶ y R⁷ son iguales o diferentes, y son grupos metilo o etilo, y el polímero tiene un grado de polimerización de 100 a 2000. Preferiblemente, R⁶ y R⁷ son ambos metilo, y el grado de polimerización es de aproximadamente 250.

Un reforzador de sílice tratado con trimetil sililo se dispersa finamente en el polímero, en una proporción en peso de aproximadamente 15 a 45 partes del reforzador a 100 partes del polímero. Preferiblemente, hay aproximadamente 27 partes de reforzador por 100 partes del copolímero.

Los materiales poliméricos preparados con el agente de reticulación de fórmula general I o de fórmula general II y el monómero de vinilo hidrófilo pueden prepararse polimerizando los siguientes componentes monoméricos:

(A) del 5% al 25% en peso de acrilato, representado por la fórmula general



en la que Ar representa un anillo aromático cuyo átomo de hidrógeno puede estar sustituido por un grupo de sustitución, X representa un átomo de oxígeno o un enlace directo y m representa un número entero de 1 a 5;

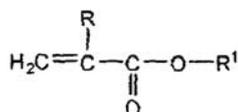
(B) del 50% al 90% en peso de (met)acrilato de 2-hidroxietilo; y

(C) del 5% al 45% en peso de un monómero de (met)acrilato, aunque no de la fórmula que representa al monómero (A), y no (met)acrilato de 2-hidroxietilo. También, el coeficiente de absorción de agua del homopolímero del monómero (C) no es mayor del 30% en peso. El coeficiente de absorción de agua (% H₂O_{abs}) se define como la siguiente ecuación: % H₂O_{abs} = [(W_h-W_d)/W_d] x 100, en la que el valor se calcula a 25°C usando una muestra de 1 mm de espesor; W_h representa un peso (g) de la muestra en un estado de equilibrio con agua y W_d representa un

peso (g) de la muestra en un estado seco. El contenido de agua (% agua) se da mediante la siguiente fórmula:

$$\% \text{ Agua} = [(W_n - W_d) / W_d] \times 100$$

- 5 Una lista ejemplar de monómero de (met)acrilato (C) incluye un (met)acrilato de alquilo que contiene una cadena lineal, una cadena ramificada o una cadena cíclica, tal como (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de pentilo, (met)acrilato de hexilo, (met)acrilato de heptilo, (met)acrilato de nonilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de octilo, (met)acrilato de decilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de pentadecilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de ciclopentilo, (met)acrilato, (met)acrilato de ciclohexilo: un (met)acrilato de alquilo que contiene de 1 a 5 átomos de carbono de un grupo alquilo: un (met)acrilato de hidroxialquilo que contiene una cadena lineal, una cadena ramificada o una cadena cíclica, excepto para 2-HE(M)A(B), y cualquier mezcla de los mismos. Entre los metacrilatos de hidroxialquilo se prefieren aquellos que contienen de 3 a 6 átomos de carbono de grupo hidroxialquilo.
- 10
- 15 Los materiales poliméricos pueden prepararse con un agente de reticulación de fórmula general I, fórmula general II o fórmula general III y un monómero vinílico hidrófilo, por copolimerización de una mezcla monomérica específica que comprende (met)acrilato de perfluorooctiloxipropileno, (met)acrilato de 2-feniletilo y monómero de (met)acrilato de alquilo que tiene la siguiente fórmula general,



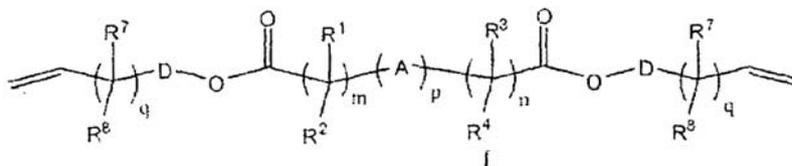
- 20 en la que R es hidrógeno o metilo y R¹ es un grupo alquilo C₄-C₁₂ lineal o ramificado. El (met)acrilato de perfluorooctiloxipropileno está presente del 5% al 20% en peso, el (met)acrilato de 2-feniletilo está presente del 40% al 60% en peso, el monómero de (met)acrilato de alquilo está presente del 30% al 50% en peso y el agente de reticulación está presente del 0,5% al 4% en peso.
- 25

- Los materiales poliméricos descritos anteriormente se preparan generalmente por procedimientos de polimerización convencionales, a partir de los componentes monoméricas respectivos. Se prepara una mezcla de polimerización de los monómeros en las cantidades seleccionadas. A esta mezcla se le añade un agente de reticulación de fórmula general I o de fórmula general II, al menos otro agente de reticulación particularmente adecuado para un monómero basado en acrilato, metacrilato o acrilamida, y un iniciador por radicales libres térmico convencional. La mezcla se introduce en un molde de forma adecuada para formar el material óptico y la polimerización se inicia mediante calentamiento suave. Los iniciadores de radicales libres térmicos típicos incluyen peróxidos, tales como peróxido de benzofenona, peroxicarbonatos, tales como bis-(4-t-butilciclohexil) peroxidicarbonato, azonitrilos, tales como azobisisobutironitrilo y similares. Un iniciador preferido es bis-(4-t-butilciclohexil) peroxidicarbonato (PERK).
- 30
- 35

- Como alternativa, los monómeros pueden fotopolimerizarse usando un molde que es transparente a la radiación actínica de una longitud de onda capaz de iniciar la polimerización de estos monómeros acrílicos y agentes de reticulación. Pueden introducirse compuestos fotoiniciadores convencionales, por ejemplo, un fotoiniciador de tipo benzofenona, para facilitar la fotopolimerización.
- 40

Algunas realizaciones de la presente invención se resumen en los siguientes puntos:

1. Un compuesto de fórmula general I
- 45



- en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁷ y R⁸ se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcohol C₁-C₂ o hidroxilo;
- 50

A es O, O(CH₂CH₂O)_v o [SiR⁵R⁶O]_wSiR⁵R⁶, en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan, independientemente, entre alquilo C₁-C₄ o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

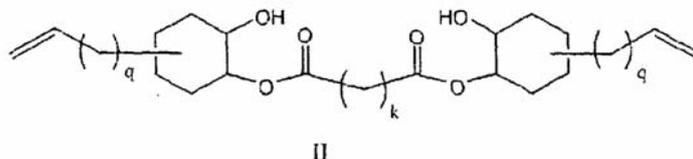
- D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho carbonos o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está sustituido opcionalmente por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y
- 55

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

2. El compuesto del punto 1 en el que D es un cicloalquilo sustituido con hidroxilo o un alquilo lineal o ramificado sustituido con hidroxilo.

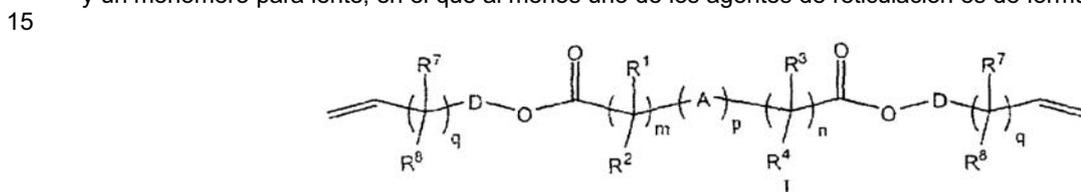
3. El compuesto del punto 1 ó 2 en el que p es 0, m + n es de 2 a 10 y R¹, R², R³ y R⁴ son hidrógeno.

4. El compuesto del punto 3 de fórmula general II



10 en la que k es de 1 a 12 y q es 0, 1 ó 2.

7. Un polímero que comprende el producto de reacción de dos o más agentes de reticulación, un monómero hidrófilo y un monómero para lente, en el que al menos uno de los agentes de reticulación es de fórmula general I



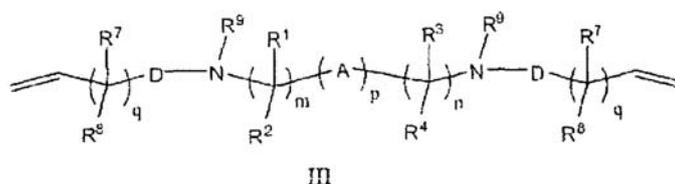
en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁷ y R⁸ se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcohol C₁-C₂ o hidroxilo;

A es O, O(CH₂CH₂O)_v o [SiR⁵R⁶O]_wSiR⁵R⁶, en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan, independientemente, entre metilo, etilo o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho carbonos o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

8. Un compuesto de fórmula general III



en la R¹, R², R³, R⁴, R⁷ y R⁸ se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcohol C₁-C₂ o hidroxilo;

y R⁹ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o alcohol C₁-C₃;

A es O, O(CH₂CH₂O)_v o [SiR⁵R⁶O]_wSiR⁵R⁶, en la que R⁵ y R⁶ se seleccionan, independientemente, entre metilo, etilo o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

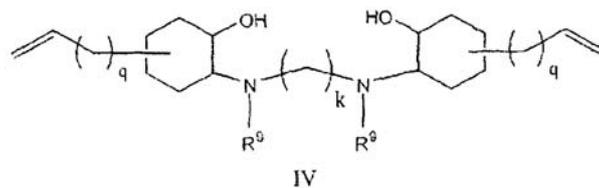
D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho átomos de carbono o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

9. El compuesto del punto 8 en el que D es un cicloalquilo sustituido con hidroxilo o un alquilo, lineal o ramificado, sustituido con hidroxilo.

10. El compuesto de los puntos 8 ó 9, en el que p es 0, m + n es de 2 a 10 y R¹, R², R³ y R⁴ son hidrógeno.

11. El compuesto del punto 10 de fórmula general IV



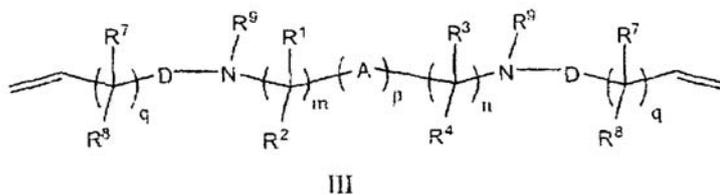
en la que k es de 1 a 12 y q es 0, 1 ó 2.

5

12. El compuesto de los puntos 8 ó 9 en el que p es 1, A es $[\text{SiR}^5\text{R}^6\text{O}]_w\text{SiR}^5\text{R}^6$ y m + n es de 2 a 10.

13. El compuesto de los puntos 8 ó 9, en el que p es 1, A es $\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v$ y m + n es de 2 a 10.

14. Un polímero que comprende el producto de reacción de dos o más agentes de reticulación, un monómero hidrófilo y un monómero para lente, en el que al menos uno de los agentes de reticulación es de fórmula general III



10

en la que $\text{R}^1, \text{R}^2, \text{R}^3, \text{R}^4, \text{R}^7$ y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$, alcohol $\text{C}_1\text{-C}_2$ o hidroxilo;

A es $\text{O}, \text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_v$ o $[\text{SiR}^5\text{R}^6\text{O}]_w\text{SiR}^5\text{R}^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo $\text{C}_1\text{-C}_4$ o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

15

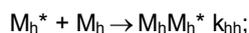
D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho carbonos o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

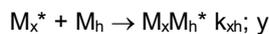
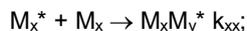
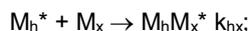
20

18. El uso del compuesto de los puntos 1 u 8 como un agente de reticulación para la copolimerización de un monómero hidrófilo, en el que el monómero hidrófilo tiene una proporción de reactividad $R_h = k_{hh}/k_{hx}, k_{hh}, k_{hx}, k_{xx}$ y k_{xh} son constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_h representa el monómero hidrófilo, M_h^* representa el radical monomérico hidrófilo, M_x representa el agente de reticulación de fórmula general III y M_x^* representa el agente de reticulación por radicales de fórmula general I o fórmula general III,

25



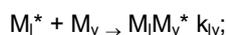
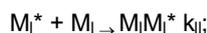
30



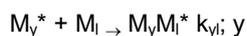
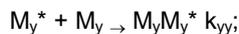
35

la proporción R_h/R_x es de 0,1 a 10, en la que R_x es k_{xx}/k_{xh} y un monómero para lente que tiene una proporción de reactividad $R_l = k_{ll}/k_{ly}$ y un agente de reticulación que tiene una proporción de reactividad $R_y = k_{yy}/k_{yl}$ en el que k_{ll}, k_{ly}, k_{yy} y k_{yl} son constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_l representa el monómero para lente, M_l^* representa el radical monomérico para lente, M_y representa el agente de reticulación y M_y^* representa el radical del agente de reticulación,

40



45

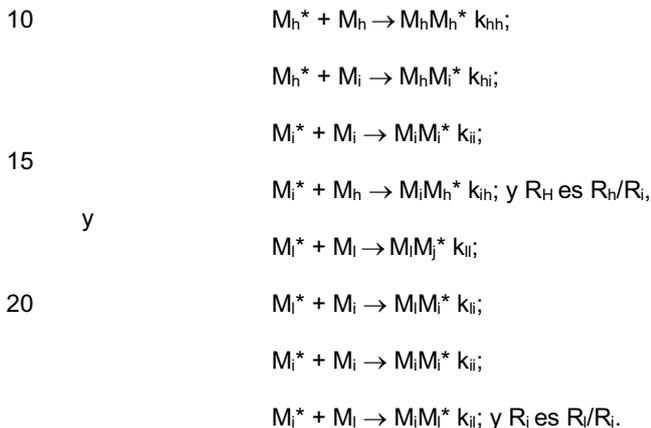


50

la proporción R_l/R_y es de 0,1 a 10.

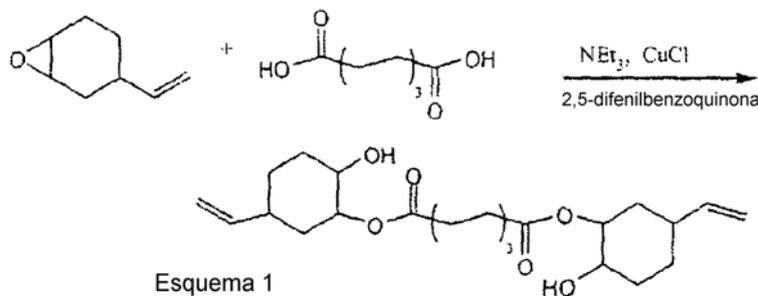
19. Una lente oftálmica que comprende el polímero del punto 7, 14 ó 17.

20. La composición polimérica de uno cualquiera de los puntos 7 ó 14 a 17 en el que el monómero hidrófilo y el monómero para lente tiene una proporción de reactividad R_H/R_L , mayor de 10 o menor de 0,1, la proporción de reactividad R_H/R_L definida mediante las siguientes reacciones de polimerización por radicales, en las que M_h representa el monómero hidrófilo, M_h^* representa el monómero hidrófilo, M_i representa el monómero para lente, M_i^* representa el radical del monómero para lente, M_j representa el agente de reticulación y M_j^* representa el radical del agente de reticulación,



dos veces con HCl 2 N y dos veces con NaOH 2 N (100 ml cada lavado). La capa orgánica se seca después con sulfato de magnesio y el tolueno se retira por evaporación instantánea. El metanol se usó para retirar las trazas de tolueno por destilación azeotrópica. Se aplicó un vacío al producto destilado (presión menor de un mm durante varias horas con calentamiento moderado a 50°C). Se obtuvo un aceite viscoso marrón, 6,4 g (rendimiento del 22%). El producto se analizó por espectroscopía de masas de tiempo de vuelo con electro-nebulización (fragmentos M + G y M + Na).

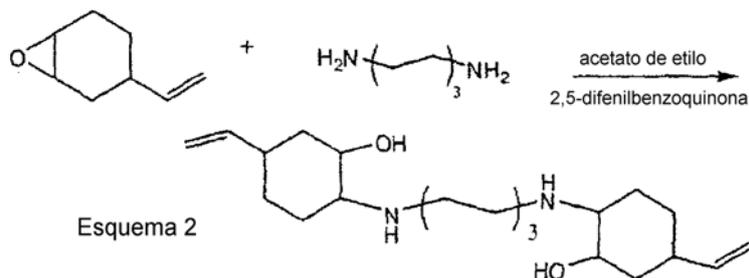
Ejemplo 1. Síntesis del enlazador X bis(2-hidroxi-5-vinil-ciclohexil) suberato



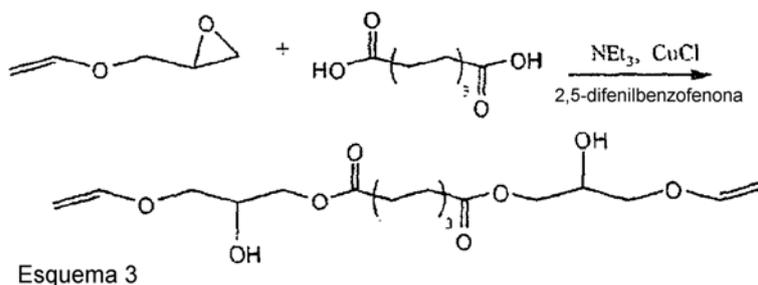
Como se muestra en el esquema I, los reactivos, 4-vinil-1-ciclohexeno-1,2-epóxido (12,4 g, 0,1 moles), ácido subérico (13,7 g, 0,07 moles), trietilamina (15,9 g, 0,016 moles) y tolueno (60 ml) se combinaron en un matraz de reacción equipado con una barra de agitación, condensador de agua y tubo de secado. Se añadieron cloruro cuproso y 2,5-difenilbenzoquinona (200-500 ppm) para inhibir la polimerización. La temperatura del matraz de reacción se controló con una unidad de calentamiento térmico. La mezcla de reacción se calentó a 90°C y el progreso de la reacción se controló por cromatografía de gases (GC). Después de aproximadamente 5 horas el epóxido no pudo detectarse por análisis GC. La mezcla de reacción se lavó.

Ejemplo 2. Copolimerización con N-vinil-2-pirrolidinona (NVP)

Con una mezcla de polimerización que contenía el reticulante bis(2-hidroxi-5-vinil-ciclohexilo) (0,044 g), NVP (2 g), glicerina (0,2 g) y Darocur 1173® (0,3 g) se moldeó una sola película contra placas de vidrio tratadas con silano con espaciadores de teflón de 0,3 mm. La película se curó bajo luz UV durante dos horas dando como resultado una película dura y transparente que captó una cantidad significativa del agua, convirtiéndose en un gel viscoso.

Ejemplo 3.

5 Como se muestra en el esquema 2, los reactivos, 4-vinil-1-ciclohexeno-1,2-epóxido (12,4 g, 0,1 moles) en 50 ml de acetato de etilo anhidro se añaden lentamente gota a gota a una solución en agitación de 1,6-diaminohexano (5,81 g, 0,05 moles), acetato de etilo anhidro (50 ml) y 2,5-difenilbenzoquinona (250 ppm) a 60°C. La adición se realiza durante el transcurso de una hora para mantener la amina en exceso. La 2,5-difenilbenzoquinona se añade para inhibir la polimerización durante la reacción. El progreso de la reacción se controla por cromatografía de gases (GC) hasta que no hay epóxido presente. La mezcla de reacción se lava dos veces con HCl 2 N y dos veces con agua purificada (100 ml cada lavado). La capa orgánica se seca después con sulfato de magnesio se concentra por evaporación instantánea.

Ejemplo 4.

15 Como se muestra en el esquema 3, los reactivos, alilglicidil éter destilado (11,4 g, 0,1 moles), ácido subérico (13,7 g, 0,07 moles), trietilamina (15,9 g, 0,016 moles) y tolueno (60 ml) se combinan en un matraz de reacción equipado con una barra de agitación, un condensador de agua y un tubo de secado. El cloruro cuproso y 2,5-difenilbenzoquinona (200-500 ppm) se añaden para inhibir la polimerización. La temperatura del matraz de reacción se controló con una unidad de calentamiento térmico. La mezcla de reacción se calentó a 90°C y el progreso de la reacción se controló por cromatografía de gases (GC). Después de que no pudiera detectarse epóxido por análisis GC la mezcla de reacción se lavó dos veces con HCl 2 N, y dos veces con NaOH 2 N (100 ml cada lavado). La capa orgánica se secó después con sulfato de magnesio y el tolueno se retiró por evaporación instantánea. Se usa metanol para retirar las últimas trazas de tolueno por destilación azeotrópica. Se aplica un vacío al producto (presión menor de un mm durante varias horas con calentamiento moderado a 50°C). Se obtiene un aceite viscoso.

Ejemplos 5A y 5B.

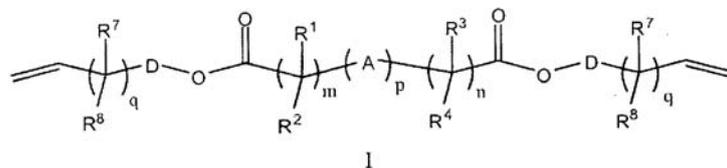
30 Las mezclas de polimerización que contienen el reticulante bis(2-hidroxi-5-vinil-ciclohexilo) del Ejemplo 1, monómeros y otros componentes de polimerización mostrados en la Tabla 2 se polimerizaron usando química de polimerización bien conocida por los expertos en la materia y se resume de la siguiente manera. Los materiales poliméricos resultantes se moldean en películas. Las películas se moldean contra placas de vidrio silanizadas con espaciadores de teflón de 0,3 mm. Las películas se curaron bajo luz UV (3000-3500 $\mu\text{W}/\text{cm}^2$) durante dos horas, y se extrajeron en etanol durante 2 horas con un cambio de disolvente después de la primera hora. El procedimiento de extracción se repitió con agua purificada. Las películas se pusieron después en solución salina tamponada con borato. Las películas transparentes se ensayaron entonces para las propiedades mecánicas en un Instron usando los métodos ASTM 1708 y 1938. Los resultados están contenidos en la siguiente tabla.

Tabla 2.

componente	5A	5B
TRIS	43m8	35,3
DMA	2,8	-
NVP	18,6	17,8
agente de reticulación del Ej. 1	2,7	1,9
M2D25	4,5	16,9
Darocure 1173	0,3	0,3
1-hexanol	27,3	27,7
propiedades		
aspecto	transparente	transparente
contenido de agua, % en peso	27,1	27,4
módulo, g/mm ²	586 ± 36	132 ± 4
tracción, g/mm ²	154 ± 28	73 ± 4
alargamiento %	202 ± 13	72 ± 5
desgarro, g/mm	65 ± 9	10 ± 1

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de fórmula general 1



5 en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcohol C₁-C₂ o hidroxilo;

A es O, O(CH₂CH₂O)_v o [SiR⁵R⁶O]_wSiR⁵R⁶, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo C₁-C₄ o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

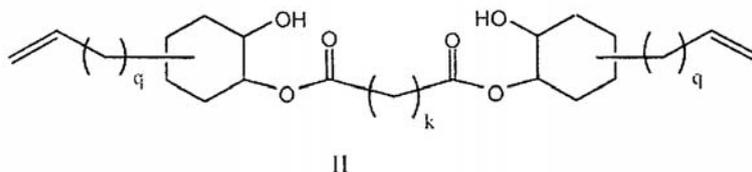
10 D es un alquilo lineal o ramificado con dos a ocho átomos de carbono o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

15 2. El compuesto de la reivindicación 1, en el que D es un cicloalquilo sustituido con hidroxilo o un alquilo lineal o ramificado sustituido con hidroxilo.

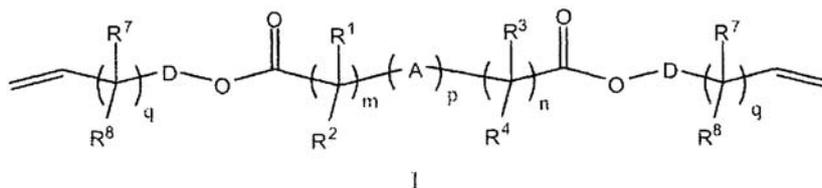
3. El compuesto de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que p es 0, m + n es de 2 a 10 y R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son hidrógeno.

20 4. El compuesto de la reivindicación 3 de fórmula general II



en la que k es de 1 a 12 y q es 0, 1 ó 2.

25 5. Un polímero que comprende el producto de reacción de dos o más agentes de reticulación, un monómero hidrófilo y un monómero para lente, en el que al menos uno de los agentes de reticulación es de fórmula general I



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 , R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcohol C₁-C₂ o hidroxilo;

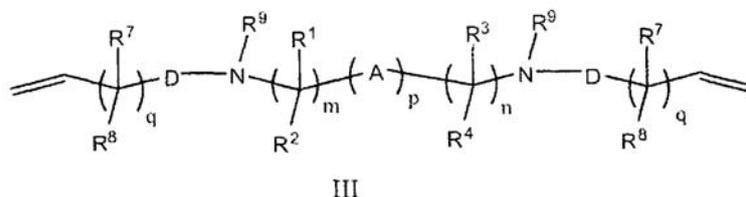
30 A es O, O(CH₂CH₂O)_v o [SiR⁵R⁶O]_wSiR⁵R⁶, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre metilo, etilo o fenilo y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

D es un alquilo lineal o ramificado con de dos a ocho carbonos o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho átomos de carbono,

en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

35 m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

6. Un compuesto de fórmula general III



en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcohol C_1-C_2 o hidroxilo;

y R^9 se selecciona, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 o alcohol C_1-C_3

5 A es O, $O(CH_2CH_2O)_v$ o $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre metilo, etilo o fenilo, y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

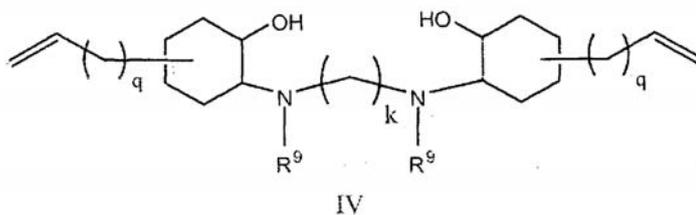
D es alquilo lineal o ramificado con dos a ocho átomos de carbono o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

10 m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

7. El compuesto de la reivindicación 6, en el que D es un cicloalquilo sustituido con hidroxilo o un alquilo lineal o ramificado sustituido con hidroxilo.

15 8. El compuesto de las reivindicaciones 6 ó 7 en el que p es 0, m + n es de 2 a 10 y R^1, R^2, R^3 y R^4 son hidrógeno.

9. El compuesto de la reivindicación de fórmula general IV

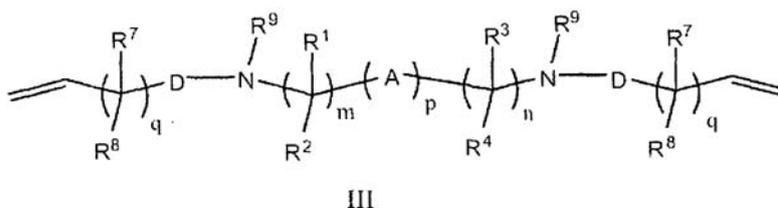


en la que k es de 1 a 12 y q es 0, 1 ó 2.

20 10. El compuesto de las reivindicaciones 1 ó 2 o las reivindicaciones 6 ó 7, en el que p es 1, A es $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$ y m + n es de 2 a 10.

25 11. El compuesto de las reivindicaciones 1 ó 2 o las reivindicaciones 6 ó 7, en el que p es 1, A es $O(CH_2CH_2O)_v$ y m + n es de 2 a 10.

12. Un polímero que comprende el producto de reacción de dos o más agentes de reticulación, un monómero hidrófilo y un monómero para lente, en el que al menos uno de los agentes de reticulación de fórmula general III



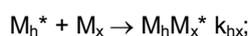
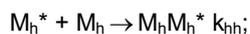
30 en la que R^1, R^2, R^3, R^4, R^7 y R^8 se seleccionan, independientemente, entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcohol C_1-C_2 o hidroxilo;

A es O, $O(CH_2CH_2O)_v$ o $[SiR^5R^6O]_wSiR^5R^6$, en la que R^5 y R^6 se seleccionan, independientemente, entre alquilo C_1-C_4 o fenilo, y v es 1-20 y w es de 0 a 60;

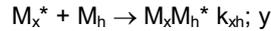
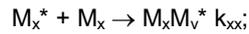
35 D es alquilo lineal o ramificado con dos a ocho átomos de carbono o un hidrocarburo cíclico con cinco a ocho carbonos en el anillo, en el que uno o dos de los alquilos o átomos de carbono cíclicos está opcionalmente sustituido por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un radical nitrógeno; y

m y n son números enteros seleccionados, independientemente, entre 1 a 10; p es 0 ó 1; y q es un número entero de 0 a 6.

40 13. El uso de los compuestos de las reivindicaciones 1 ó 6 como un agente de reticulación para la copolimerización de un monómero hidrófilo, en el que el monómero hidrófilo tiene una proporción de reactividad $R_h = k_{hh}/k_{hx}$, k_{hh} , k_{xx} y k_{xh} son las constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_h representa el monómero hidrófilo M_h^* representa el radical monomérico hidrófilo, M_x representa el agente de reticulación de fórmula general I o de fórmula general III y M_x^* representa el radical del agente de reticulación de fórmula general I o fórmula general III,

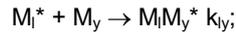
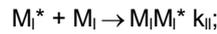


50

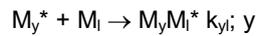
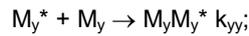


5 la proporción R_h/R_x es de 0,1 a 10, en la que R_x es k_{xx}/k_{xh} y un monómero para lente que tiene una proporción de reactividad $R_l = k_{ll}/k_{ly}$ y un agente de reticulación que tiene una proporción de reactividad $R_y = k_{yy}/k_{yl}$ en la que k_{ll} , k_{ly} , k_{yy} y k_{yl} son las constantes de propagación para las siguientes reacciones de polimerización por radicales y M_l representa el monómero para lente, M_l^* representa el radical del monómero para lente, M_y representa el agente de reticulación y M_y^* representa del agente de reticulación por radicales,

10



15



la proporción R_l/R_y es de 0,1 a 10.

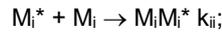
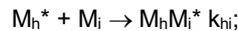
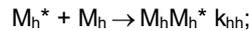
20

14. Una lente oftálmica que comprende el polímero de la reivindicación 5 ó 12.

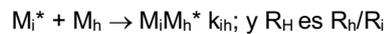
25

15. La composición polimérica de la reivindicación 5 ó 12, en la que el monómero hidrófilo y el monómero para lente tienen una proporción de reactividad R_H/R_L mayor de 10 o menor de 0,1, definiendo la proporción de reactividad R_H/R_L las siguientes reacciones de polimerización por radicales, en las que M_h representa el monómero hidrófilo, M_h^* representa el monómero hidrófilo, M_l representa el monómero para lente, M_l^* representa el radical de monómero para lente, M_i representa el agente de reticulación y M_i^* representa el radical del agente de reticulación,

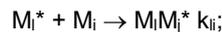
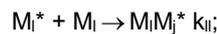
30



35



y



40

