

P - 31.904

S 4330-Z 1776
227/6/Km



326992

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar

PATENTE DE INVENCION

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED, entidad checo
eslovaca, establecida en Praga, Checoeslovaquia, por:
"UN METODO DE FABRICAR ARTICULOS A PARTIR DE HIDROGELES
POR MOLDEO DE POLIMERIZACION DURANTE EL MOLDEO DE UNA
MEZCLA MONOMERA".

=====

Se conoce el preparar diversos artículos, tales
como lentes de contacto, membranas etc. por polimerización
durante el moldeo, usando mezclas de un monómero monoolefí-
nico hidrófilo, tal como el etileno-glicol-monometaacrilato
5 con una cantidad menor (alrededor de 0,1 a 2,0%) de un
agente reticulador tal como el etileno-glicol-dimetilacri-
lato, siendo diluídos dichos monómeros en agua, etileno-gli-
col, glicerol u otros líquidos inertes fácilmente miscibles
con agua. Otros ejemplos de monómeros monoolefínicos hidró-

326992



filos son: etileno-glicol-acrilato, dietileno-glicol-meta
acrilato, dietileno-glicol-acrilato, acrilamida, metaacrili
amida y sus mezclas, esteres monovinílicos y monoalílicos
de ácidos orgánicos hidroxicarboxílicos, tales como el
5 tartárico, el pirúvico, el maléico y otros ácidos, siendo
utilizables al mismo tiempo los diesteres o triesteres
correspondientes como agentes reticuladores. Otros ejemplos
de agentes reticuladores son la N,N'-etileno-bis-metaacrili
amida, la N,N'-etileno-bis-acrilamida, el divinilbenceno
10 sulfonado, la divinilsulfona, la hexahidro-1,3,5-triacrilil
triazina. Por lo regular, cualquier compuesto monocolefínico
soluble en agua suficientemente estable puede ser usado
como el monómero principal y cualquier monómero poliolefi-
nico suficientemente estable suficientemente soluble en la
15 mezcla monómera puede ser utilizado como agente reticulador.
También pueden usarse para el propósito del invento mono
y polimetaacrilatos o acrilatos de diferentes polioles,
con tal de que cumplan los requisitos arriba mencionados.
Como polioles son utilizables por ejemplo el manitol, sor-
20 bitol y otros azúcares, el pentaeritritol, el alcohol
polivinílico y otros.

Como líquidos inertes miscibles con agua y reem-
plazables por ésta pueden ser mencionados, por ejemplo,
la formamida, la dimetil-formamida, el dimetilsulfóxido,
25 los ésteres glicólicos del ácido láctico, los polietileno
glicoles, aguas, varias soluciones acuosas, etc.

Hasta ahora, dichos líquidos inertes miscibles
con agua, preferiblemente el agua, etileno-glicol o el
glicerol, se han empleado en una cantidad de hasta el 40%.
30 Este límite viene dado por la capacidad del polimerizado



de hincharse en agua: Si la mezcla monómera contiene menos de aproximadamente un 40% de tal líquido inerte, el polimerizado puede aún hincharse en agua o alcohol y puede ser separado así fácilmente del molde. A aproximadamente 40% del líquido inerte, el polimerizado ya no se hincha en agua o alcohol y puede ser separado del molde, pero con dificultades. Era evidente que este límite de aproximadamente 40% no debía ser sobrepasado.

Se ha encontrado, sin embargo, que este límite del 40% es aproximadamente fijo, independientemente del tipo de líquido usado, y que cambia, pero no sustancialmente, con otros monómeros hidrófilos y con diferente grado de reticulación. En conexión con ello se ha encontrado además que excediendo de dicho límite de aproximadamente 40% hacia arriba, de nuevo los polimerizados se separan fácilmente del molde, en lugar de haberse hinchado, encogen cuando son lavados con agua o alcohol y la contracción es proporcional al porcentaje del líquido inerte añadido a la mezcla monómera en exceso del 40%. Luego se ha encontrado que es aún más ventajoso utilizar porcentajes por encima del 40% del líquido inerte, lográndose con ello las siguientes ventajas:

Los artículos moldeados por polimerización, hechos con más del 40% de líquido inerte, son más exactos en la forma y el tamaño, siendo reducidas proporcionalmente cualesquiera pequeñas irregularidades. Además, los moldes para artículos pequeños tales como lentes de contacto, donde la exactitud es esencial, son proporcionalmente mayores, y resulta más fácil cortar y pulir exactamente un molde mayor que uno pequeño. Los artículos que han encogido son

326992



al mismo tiempo completamente transparentes y tienen muy buenas propiedades mecánicas. La contracción es bastante uniforme y los artículos terminados poseen disminuídos, pero con exactitud, el tamaño y la forma del molde. La calidad óptica general resulta acrecentada y la potencia dióptrica de la lente no cambia.

La calidad incrementada es bastante sorprendente, puesto que cuando un polímero es preparado con un exceso de un solvente que se extrae luego, usualmente se reduce la calidad. Esto es por ejemplo el caso en la fabricación de fibras artificiales. El sorprendente efecto favorable puede ser explicado acaso porque las fuerzas internas en el sistema reticulado, que usualmente aumentan por hinchamiento, por el contrario son reducidas en este caso por la contracción, siendo aflojados los enlaces transversales bajo tensión y al mismo tiempo parcialmente enrolladas las cadenas principales. Como resultado los artículos son más tenaces, elásticos y resistentes al desgarramiento.

Otra ventaja más que no podía ser prevista de ningún modo es la completa eliminación de cualquier anisotropía óptica. Esta anisotropía se manifiesta a veces por una turbidez u opacidad más o menos visible, que se presenta cuando se usan mezclas monómeras con menos del 40% de líquido inerte. En particular cuando se usa el monoetileno-glicol-monometaacrilato sólo, sin adición de un dietileno o polietileno-glicol-monometaacrilato, la turbidez es casi inevitable. Sorprendentemente se ha encontrado que con porcentajes de líquidos inertes por encima del 40% la turbidez nunca se presenta. El empleo de un único monómero principal no solo es más sencillo, sino también sus-



tancialmente más económico, puesto que el etileno-glicol-monometaacrilato, que también desde el punto de vista de la estabilidad química es más deseable, puede ser preparado convenientemente y purificado por destilación bajo vacío, teniendo en cuenta su punto de ebullición comparativamente bajo. Antes del invento presente, lentes ópticas sin defectos se preparaban sólo usando mezclas de etileno-glicol-monometaacrilato con un contenido sustancial de dietileno-glicol-monometaacrilato (o un polietileno-glicol-monometaacrilato). Teniendo en cuenta el precio más bajo del etileno-glicol-monometaacrilato, la fabricación resulta menos cara y más sencilla que la de ésteres glicólicos más elevados.

Es también sorprendente que el tamaño del producto final no dependa de la clase de líquido inerte usado, con tal de que el proceso de polimerización no sea perturbado por el mismo, es decir, que el líquido sea realmente inerte y no ocasione inhibición o retardo de la polimerización. A modo de ejemplo, el tamaño de la lente de contacto acabada es el mismo cuando se usa un volumen igual de dimetil-formamida, o etileno-glicol, o glicerol, aunque la capacidad de hinchamiento de dichos líquidos para el hidrogel es muy distinta: En dimetil-formamida el hidrogel se hincha hasta el 700%, en etileno-glicol, hasta el 450% y el glicerol, sólo hasta aproximadamente el 101% del volumen original en estado seco. Diferencias sustanciales sólo ocurren con líquidos con excesivamente alta capacidad de hinchado y con hidrogeles que tengan un grado de reticulación muy bajo (ejemplo 3^a).

La composición de los hidrogeles hinchados hasta el equilibrio es en amplios límites independiente de la

326992

21 MAY



dilución de los monómeros por el líquido inerte durante la polimerización. Así resulta posible encontrar relaciones exactamente reproducibles entre la concentración de la mezcla monómera y el grado de contracción después de extraer el líquido inerte con agua e hinchar hasta el equilibrio. Las relaciones más sencillas existen cuando el tamaño del polimerizado hinchado no es demasiado diferente del tamaño del molde. Entonces vale una ecuación sencilla:

$$b = a \sqrt[3]{1 - \frac{p}{100}}$$

donde b es la contracción (o hinchamiento) lineal en comparación con el molde, a es una contracción lineal durante la polimerización de monómeros no diluidos y p es el porcentaje del líquido inerte miscible con agua.

Como catalizadores o iniciadores de la polimerización pueden usarse diferentes compuestos o sistemas de reducción-oxidación que desprendan radicales libres. Algunos líquidos inertes libres de agua tales como el dimetil-sulfóxido también permiten su empleo como catalizadores iónicos, con tal de que los monómeros sean capaces de polimerización iónica. Diferentes peróxidos, hidroperóxidos, paracetales y azocompuestos bien conocidos en la técnica pueden usarse con tal de que sean al menos parcialmente solubles en la mezcla. La copolimerización puede ser iniciada o acelerada también mediante rayos de onda corta o rayos ionizadores (por ejemplo, por radiación ultravioleta o gama).

Ejemplo 1º.

15% (en peso) de una mezcla de monómeros, consistente en un 99,7% de etileno-glicol-monometacrilato y un



0,3% de etileno-glicol-bis-metaacrilato, junto con 85% de glicerol fueron mezclados con 0,1% de dietil-percarbonato y vertidos en un molde consistente en dos placas de vidrio pulidas, con un delgado tubo de goma de silicona entre ellas sirviendo como pieza distanciadora. Las dos placas fueron prensadas una contra otra mediante un bastidor provisto de muelles. La polimerización duró 20 minutos a 65°C. La lámina transparente obtenida estaba libre de burbujas. Lavando en agua se eliminó el glicerol contenido en la lámina y la lámina encogió con ello hasta el 63,7% de su tamaño original lineal. El correspondiente volumen final era el 25,9% de la mezcla original de polimerización. La lámina resultante tenía una resistencia comparativamente elevada y buenas propiedades ópticas.

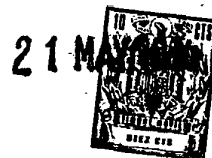
Ejemplo 2º.

En comparación con el Ejemplo 1º, se polimerizó la misma mezcla de monómeros en condiciones iguales con sólo 20% de glicerol. Después de extraer el glicerol por lavado en agua destilada, la lámina se hinchó hasta el 109,4% de su tamaño lineal original. El correspondiente aumento de volumen fue de 31%.

Ejemplo 3º.

Monómeros que produzcan polímeros con una capacidad de hinchamiento extraordinaria pueden ser polimerizados aún con más del 40% de líquido inerte, a polímeros que incrementen su tamaño al lavarlos en agua en lugar de reducirlo. Por ejemplo, una mezcla de 3,98 g de dietileno-glicol-monometaacrilato, 0,02 g de trietileno-glicol-bis-metaacrilato, 0,1% de dietil-percarbonato y 4 g de glicerol fue copolimerizada en una fina capa (aproximadamente 1 mm)

326992



en un bastidor de 70 x 57 mm, colocado horizontal. La copo-
limerización fue llevada a cabo en un termostato a 65°C
bajo gas nitrógeno puro. Después de 25 minutos se terminó
la copolimerización y el bastidor con la capa del copolíme-
ro fue sumergido en agua. Después de 30 horas se desprendió
5 la membrana de la placa de vidrio; después de haber sido
mantenida en agua durante otro día la membrana alcanzó su
equilibrio con el agua. Su tamaño era entonces de 103,6
x 84,3 mm, correspondiendo a un aumento lineal de tamaño
10 del 148%.

Ejemplo 4º.

50 ml de una mezcla consistente en 98,7% de etileno-
glicol-monometaacrilato, 0,3% de dietileno-glicol-
bis-metaacrilato y 1% de etileno-glicol fueron mezclados
15 con 50 ml de formamida y 0,2% de azo-bis-isobutironitrilo
(medido respecto a los monómeros). La copolimerización du-
ró 50 minutos a 75°C. Después de haber sido lavada perfec-
tamente con agua, la membrana encogió hasta el 91% de su
dimensión lineal original. La membrana resultó transparen-
te y comparativamente resistente.
20

Incrementando la concentración de formamida has-
ta un 60% se obtuvo una contracción similar de la membrana
hasta el 81,3% de su longitud original. Geles similares
con casi el mismo grado de contracción se obtuvieron con
25 cantidades iguales de dimetil-formamida o etileno-glicol
como líquidos inertes.

Ejemplo 5º.

Un molde de vidrio hemisférico cóncavo con un
diámetro de 19,3 mm se llenó con 0,21 g de una mezcla
30 consistente en 30% de etileno-glicol-metaacrilato, 0,1 g



de etileno-glicol-bis-metaacrilato, 69,7% de etileno-glicol-
y 0,2 g de di-isopropil-percarbonato. El molde fue girado
a 346 revoluciones por minuto en una atmósfera de argón
y calentado simultáneamente a 60°C mediante irradiación
5 infrarroja. Después de 25 minutos gelificó la mezcla. El
molde con el polímero se mantuvo entonces a la misma tempe-
ratura durante otros 20 minutos. A continuación fue sumer-
gido el molde en agua caliente y lavado hasta que todo el
etileno-glicol fue eliminado. La lente de contacto obtenida
10 tenía un diámetro de 12,4 mm y un borde fino, uniformemente
flexible, con línea de borde muy nítida. Su potencia ópti-
ca era de -7D, el radio de curvatura exterior, de 7,25 mm
y el radio de curvatura interior en el centro de la lente
era de 6,5 mm.

15 El término "material monómero" usado en la rei-
vindicación abarca bien a un monómero único bien a una mezcla
de monómeros monoolefínicos hidrófilos capaces de ser copo-
limerizados bajo las condiciones arriba descritas.

Similarmente, el término "agente de reticulación"
20 encierra, además de compuestos poliolefínicos sencillos
puros, también sus mezclas. Tales mezclas pueden ser venta-
josas en los casos en que un agente de reticulación utili-
zado sólo tienda a copolimerizar con una velocidad sustan-
cialmente más alta que el monómero monoolefínico empleado,
25 de modo que la reticulación sería diferente al comienzo y
al final de la copolimerización. Esta desventaja puede
ser eliminada añadiendo otro agente de reticulación con una
velocidad sustancialmente más baja.

Esta solicitud, que corresponde a la presentada
30 en Checoslovaquia el 24 de Mayo de 1965, bajo el número

326992 21 MAR



P. V. 3380-65, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un método de fabricar artículos a partir de hidrogeles por moldeo de polimerización durante el moldeo, de una mezcla monómera consistente en un material monómero hidrófilo monoclefínico, de 0,1 a 2,0% de un agente de reticulación, referido a dicho material monómero monoclefínico y un líquido inerte miscible con agua, caracterizado porque dicho líquido inerte se usa en cantidad mayor que el 40% de dicha mezcla monómera.

15 2.- Un método de fabricar artículos a partir de hidrogeles por moldeo de polimerización durante el moldeo de una mezcla monómera.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, y con los fines que se han especificado.

326992

21



Esta Memoria consta de once hojas escritas
por una sola cara.

Madrid, 21 MAY. 1966

P. A.

Alberto de Elzaburu
por Poder

BG/MT 01