

347832

P.- 36.857

B. 2519. 3 JCM/MD

Memoria descriptiva

NOV. 1967



para solicitar PATENTE DE INVENCION **por 20 años**

a nombre de COMMISSARIAT A L'ENERGIE ATOMIQUE

entidad / de nacionalidad francesa

con domicilio en 29, rue de la Fédération, Paris, Francia

por: "PROCEDIMIENTO DE PREPARACION DE SILICONAS HIDROFILAS"

(Clase Internacional C08g y G02b)

29.11.67



El presente invento se refiere a un procedimiento de preparación de las siliconas hidrófilas por injerto radioquímico. Este procedimiento puede aplicarse, en particular, a la preparación de lentillas de contacto de silicona.

5

Su propiedad de inercia fisiológica, su permeabilidad elevada a los gases, tales como el oxígeno y el gas carbónico, su estabilidad térmica hacen que las siliconas encuentren numerosas aplicaciones, particularmente como material de prótesis.

10a

Pero presentan además una propiedad fundamental, son hidrófobas. Esta hidrofobia es muy ventajosa en ciertos casos y es precisamente esta hidrofobia la que se aprovecha en la mayor parte de las aplicaciones actuales de la silicona.

15

Por el contrario, en otros dominios, como el de las prótesis, esta hidrofobia es un inconveniente que limita las aplicaciones de estos productos. Es así como el caucho de silicona ha sido empleado para la fabricación de las lentillas de contacto. Una de las principales causas de incomodidades cuando se llevan lentillas de contacto es la formación de manchas secas en los ojos. Estas son provocadas por la ausencia de lágrimas en el ojo y crean una sensación subjetiva de ardor y picor provocada por la naturaleza hidrófoba de la materia que compone la lentilla.

20

25

Han sido hechas investigaciones para intentar paliar este inconveniente confiriendo hidrofilia a las siliconas.

Han sido utilizados diferentes métodos, algunos extraídos de la química clásica, otros que recurren al

30



injerto radioquímico.

Es así como en el caso de las lentillas de contacto de silicona, se ha podido hacer la lentilla hidrófila por metalización en vacío de su superficie. Otra técnica consiste en mojar la lentilla en cuerpos tensioactivos o en efectuar una sulfonación. Se puede sumergir aun la lentilla en una solución orgánica de titanato de alcohol, secarla y someterla a hidrólisis.

Se han producido copolímeros poniendo en contacto un polímero organo-silícico, de fórmula general $R_n Si O_{\frac{4-n}{2}}$ previamente irradiado, en ausencia de oxígeno, con un compuesto vinílico. La irradiación debe ser efectuada a muy baja temperatura, del orden de 100°C y en vacío o bajo atmósfera inerte.

Se ha intentado también dar a las siliconas una hidrofila estable y duradera por injerto de la vinilpirrolidona sobre los polidimetilsiloxanos irradiándolos mutuamente por electrones de alta energía engendrados por un aparato de Van de Graaf.

Se ha comprobado que estos diferentes métodos no dan entera satisfacción por diversas razones. En primer lugar, no conservan todas las propiedades de las siliconas. En el caso de una prótesis ocular, ciertos procedimiento de injerto, por irradiación conducen a una disminución de las propiedades opticas necesarias para los productos fabricados. En el procedimiento descrito anteriormente relativo al método por sulfonación, hay creación de grupos ionizados responsables de la ausencia de inocuidad fisiológica, indispensable en ciertas prótesis, en particular oculares. Finalmente, ciertos procedimiento conocidos confieren hidrofilia



a las siliconas, pero esta propiedad no es permanente; desaparece rápidamente por lavado o enjuagado. En cuanto al último método señalado que consiste en irradiar mutuamente las siliconas y las vinilpirrolidona, permite difícilmente conservar en las siliconas sus propiedades óptimas. Para índices de injerto elevados, se observa una deformación de la muestra irradiada.

El presente invento tiene por objeto un procedimiento de preparación de las siliconas hidrófilas por injerto radioquímico que permite conferirles propiedades hidrófilas duraderas sin presentar los inconvenientes anteriormente citados.

Este procedimiento está caracterizado porque se somete primeramente un compuesto de la familia de las siliconas a una irradiación ionizante en medio oxidante, y porque el cuerpo irradiado es a continuación puesto en presencia de un monómero que confiere la hidrofilia.

El medio oxidante puede ser oxígeno puro, aire o una solución oxidante.

Según diversos modos de puesta en práctica del invento, el cuerpo de silicona puede presentarse en una forma geométrica variable, puede tener en particular la forma de una placa, de un disco o de una película.

La silicona utilizada puede ser ventajosamente una resina o un elástomero cargados o no, por ejemplo a base de polidimetilsiloxano. Se puede poner en práctica la fase de irradiación sometiendo el producto a las radiaciones ionizantes tales como rayos X o electrones energéticos que provienen de un acelerador.

Con el fin de permitir ulteriormente un injerto



radioquímico eficaz, la dosis de irradiación está comprendida ventajosamente entre 0,1 y 20 Mrads.

5 En la segunda fase del procedimiento según el invento, el producto irradiado que contiene grupos peroxídicos es ventajosamente puesto en presencia de N-vinilpirrolidona pura o en solución de manera que se confiera al producto de partida una hidrofilia que, contrariamente a los procedimientos anteriores, es estable y duradera. Puede igualmente hacerse uso de alcohol alílico o del hidroxil 10 etil metacrilato o del hidroxil propil metacrilato. Esta enumeración de monómeros no tiene evidentemente un carácter limitativo. Preferentemente, se prosigue la preparación eliminando el oxígeno disuelto por una desgasificación bajo un vacío por ejemplo superior a 10^{-4} torr. El 15 conjunto es entonces llevado a una temperatura comprendida en un intervalo cuyo límite inferior es la temperatura ambiente y cuyo límite superior no está fijado más que por la temperatura de descomposición de las siliconas, que es del orden de 250°C para las siliconas actualmente conocidas. 20 Preferentemente la temperatura está comprendida entre 120 y 170°C; En estas condiciones, se inicia la reacción de injerto.

Un último tratamiento consistente en un lavado de la muestra con agua destilada y un secado en la estufa 25 permite obtener la silicona hidrófila, objeto del invento.

De una manera general, se puede decir que la naturaleza y la importancia del injerto dependen de varios factores, en particular la dosis de irradiación, el tiempo de injerto, la temperatura de injerto, y las dimensiones 30 geométricas de la muestra como lo mostrarán los ejemplos

29.11.67

30



siguientes. Estos ejemplos bien entendido no se dan más que a título ilustrativo y no limitativo.

5 Ejemplo 1- Una placa de Si 182 producido por la casa S.I.S.S. de un peso de 0,9083 g. que tiene una longitud de 5 cm, una anchura de 1 cm, y un espesor de 1,5 mm., es sometida, en presencia de aire, a una dosis de irradiación de 10 Mrads bajo una intensidad de 1 Mrad/h. Puesta en presencia de N vinil pirrolidona, la placa es llevada después de desgasificación bajo vacío e introducción en una ampolla de vidrio cerrada por fusión bajo vacío, a una temperatura de 80°C durante 4 horas. La placa injertada es lavada con agua destilada, luego llevada a ebullición durante 30 min., y finalmente secada en la estufa a una temperatura de 100°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es entonces de 24,8 mg. (2,7%) y tiene una absorción de 17,2 mg (1,9%) de agua después de una inmersión de 24 horas en agua destilada.

10 Ejemplo 2.- Una placa de RTV 1034I producido por la Sté. Rhône Poulenc de un peso de 0,7363 g. es sometida, en presencia de aire, a una dosis de irradiación de 12 Mrads, bajo una intensidad de 0,75 Mrad/h. Puesta en presencia de N-vinilpirrolidona, la placa es llevada, después de desgasificación bajo vacío e introducción en una ampolla de vidrio cerrada por fusión bajo vacío, a una temperatura de 80°C durante 4 h. La placa injertada es lavada con agua destilada, y luego llevada a ebullición durante 30 min., y finalmente secada en la estufa a una temperatura de 100°C El peso de polivinilpirrolidona injertada es entonces de 23 mg. (3,1%) y tiene una absorción de 32,3 mg. (4,4%) de agua des-



pués de una inmersión de 24 h. en el agua destilada.

Ejemplo 3.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4984 g., de una longitud de 5 cm, de una anchura de 1 cm., y de un espesor de 0,5 mm. es sometida, en presencia de aire a una dosis de irradiación de 0,75 Mrads bajo una intensidad de 0,75 Mrad/h. La placa irradiada es puesta en presencia de N vinilpirrolidona, desgasificada bajo vacío e introducida en una ampolla de vidrio cerrada por fusión bajo vacío, a una temperatura de 130°C durante 1 hora. La placa injertada es lavada con agua destilada y luego llevada a ebullición durante 30 min. y finalmente secada en la estufa a una temperatura de 100°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es entonces de 27,9 mg (5,6%) y tiene una absorción de 27,4 mg (5,5%) de agua después de una inmersión de 24 horas en el agua destilada.

Ejemplo 4.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4511 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 3, pero con una dosis de irradiación de 2,25 Mrads. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 40,1 mg (8,9%) y el peso de agua absorbida es de 48,3 mg (9,8%).

Ejemplo 5.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,5303 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 3, pero con una dosis de irradiación de 4,5 Mrads. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 120,3 mg (22,5%) y el peso de agua absorbida es de 182,5 mg (28,1%).

Ejemplo 6.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4771 g. es sometida, en presencia de aire, a una dosis de irradiación de 0,75 Mrads bajo una intensidad de 0,75 Mrad/h. La placa irradiada es puesta en presencia de N

30 NOV



5 vinilpirrolidona, desgasificada bajo vacío e introducida en una ampolla de vidrio cerrada por fusión bajo vacío, durante 30 min. a 130°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 12,4 mg (2,6%) y el peso de agua absorbida es de 11,6 mg (2,4%).

10 Ejemplo 7.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,3297 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 6, pero con una temperatura de 150°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 35 mg (10,6%) y el peso de agua absorbida es de 44,2 mg (12,1%).

15 Ejemplo 8.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4832 g. es sometida, en presencia de aire, a una dosis de irradiación de 1,5 Mrads bajo una intensidad de 0,75 Mrad/h. La placa irradiada es puesta en presencia de N vinilpirrolidona, desgasificada bajo vacío, e introducida en una ampolla de vidrio cerrada por fusión bajo vacío durante 30 min. a 130°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 17,4 mg. (3,6%) y el peso de agua absorbida es de 16,8 mg. (3,3%).

20 Ejemplo 9.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,3335 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 8, pero con una temperatura de 150°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 46,9 mg (14,1%) y el peso de agua absorbida es de 62,1 mg (16,3%).

25 Ejemplo 10.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4436 g. es sometida, en presencia de aire, a una dosis de irradiación de 3 Mrads bajo una intensidad de 0,75 Mrad/h. La placa irradiada es puesta en presencia de N vinilpirrolidona, desgasificada bajo vacío, e introducida en una ampolla
20 de vidrio cerrada por fusión bajo vacío durante 30 min. a 130°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 31 mg. (7%) y el peso de agua absorbida es de 31,4 mg (7%)

29.11.67



Ejemplo 11.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,3332 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 10, pero con una temperatura de 150°C. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 67,4 mg. (20,2%) y el peso de agua absorbida es de 93,2 mg (23,3%).

5

Los ejemplos 6 a 11 muestran como un aumento de la temperatura conduce a índices de injerto netamente superiores, incluso para condiciones de preirradiación y de duración de injerto para las que una temperatura de 80°C habría conducido a índices muy pequeños.

10

Ejemplo 12.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4295 g. es sometida en presencia de aire, a una dosis de irradiación de 2,25 Mrads bajo una intensidad de 0,75 Mrad/h. La placa irradiada es puesta en presencia de N vinilpirrolidona, desgasificada bajo vacío, e introducida en una ampolla de vidrio cerrada por fusión bajo vacío y llevada a una temperatura de 130°C durante 30 min. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 20,7 mg (4,8%) y el peso de agua absorbida es de 22,1 mg (4,9%)

15

Ejemplo 13.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4511 g, es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 12, pero con una duración de calefacción de una hora. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 40,1 mg (8,9%) y el peso de agua absorbida es de 44,2 mg (9,8%);

20

Ejemplo 14.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4015 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 12, pero con una duración de calefacción de 2 h. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 78,2 mg (19,5%) y el peso de agua absorbida es de 103,2 mg (21,5%).

25

Ejemplo 15.- Una placa de RTV 1034I de un peso

30

30 NOV.



de 0,3955 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 12, pero con una duración de calefacción de 4 h. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 112,6mg (28,4%) y el peso de agua absorbida es de 171,7 mg (33,8%).

Ejemplo 16.- Una placa de RTV 1034I de un peso de 0,4569 g. es sometida a las mismas condiciones que en el ejemplo 12, pero con una duración de calefacción de 8h. El peso de polivinilpirrolidona injertada es de 124,7 mg (27,9%) y el peso de agua absorbida es de 154,7 mg (26,5%).

Para una dosis de preirradiación dada, hay aumento del índice de injerto hasta la consumición de los "puntos" peroxídicos, después de lo cual un aumento de la duración del injerto no eleva ya el índice, se llega a una meseta (ejemplos 15 y 16).

Los ejemplos que acaban de darse muestran que se puede obtener fácilmente el índice de injerto deseado modificando los parámetros, índices de irradiación, temperatura y duración del injerto.

Por ejemplo se puede obtener un índice de injerto del orden del 12 - 13% :

- con una dosis de 0,75 Mrad injertando 2 h a 130°C.
- o bien con la misma dosis de 0,75 Mrad injertando 35 min, a 150°C.
- o aún injertando 30 min a 130°C una muestra que haya recibido una dosis de 4,5 Mrads, o 15 min. a 130°C para una dosis de 12 Mrads.

Esto muestra que es desde luego posible adaptar



5 las condiciones de injerto a las condiciones tecnológicas del usuario, por ejemplo modificando el gradiente de la capa injertada, y por tanto la velocidad de absorción de humedad, y por consiguiente, las propiedades superficiales de las siliconas injertadas.

10 El método de injerto expuesto presenta ventajas considerables pues permite obtener una silicona hidrófila que ha conservado todas las propiedades de las siliconas. Además el injerto estable obtenido es superficial lo que no modifica prácticamente las características geométricas del sustrato.

15 Por otra parte, una ventaja indiscutible en el plano de la aplicación industrial reside en el hecho de que hay disociación entre la fase de irradiación y la fase de injerto, lo que permite irradiar de una vez una gran cantidad de productos acabados o semi-acabados y no efectuar el injerto hasta más tarde y a medida de las necesidades. El almacenaje es fácil y no altera en nada las posibilidades de injerto ulterior.

20 El procedimiento según el invento, cuya aplicación para las lentillas de contacto de silicona ha sido señalada, puede ser utilizado igualmente en otros numerosos campos y en particular en las prótesis, en la fabricación de membranas para oxigenar la sangre, de membranas para riñones artificiales o para corazones artificiales, de superficies a imprimir, de tintes y pegamentos, no siendo estas indicaciones limitativas.

25 La presente solicitud que corresponde a la presentada en Francia con fecha 1 de Diciembre de 1966 bajo el Nº P.V. 85.735 se acoge a los beneficios del artículo
30

30 NO



51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

5

N O T A

10

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

15

1.- Procedimiento de preparación de siliconas hidrófilas por injerto radioquímico caracterizado porque se somete primeramente un compuesto de la familia de las siliconas a una irradiación ionizante en medio oxidante y porque el cuerpo irradiado es a continuación puesto en presencia de un monómero que confiere la hidrofilia.

20

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el medio oxidante es oxígeno, aire o una solución oxidante.

25

3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la silicona es una resina cargada o no a base de dimetilsiloxano.

4.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la silicona es un elástomero cargado o no.

30

5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero injertado está constituido por la N vinilpirrolidona.

6.- Procedimiento según la reivindicación 1,

29.11.67



caracterizado porque el monómero injertado está constituido por alcohol alílico.

5 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero injertado está constituido por el hidroxil etil metacrilato.

8.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el monómero injertado está constituido por el hidroxil propil metacrilato.

10 9.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque después de haber puesto a la silicona irradiada en presencia del monómero se elimina el oxígeno disuelto en el polímero bajo vacío.

15 10.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el cuerpo irradiado es puesto en presencia del monómero a una temperatura comprendida de preferencia entre 120 y 170°C.

11.- Procedimiento de preparación de siliconas hidrófilas.

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

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, 30 NOV. 1967

P.A.

25

Alberto de Elizaburu
Por Poder

29.11.67

VHM.