

divis. 60.493
EX-FR-II



nº 417.894

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España, sus
territorios y plazas de soberanía, a favor de:

HYDROPHILICS INTERNATIONAL, INC.

entidad norteamericana, domiciliada en 200 Park
Avenue, New York, N.Y., U.S.A., relativa a:

"METODO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS"

= = = = =

Inventor: Izhak Blank

Prioridad: Solicitud de patente en U.S.A. nº 36.931
de fecha 13 Mayo 1970.

Nota: Solicitada como división de la solicitud de
patente 391.473.



Inv. C. 008 F // G. 020

MEMORIA DESCRIPTIVA

Antecedentes de la invención

- Los polímeros acrílicos, tales como el metacrilato de polimetilo, son completamente hidrófobos y, por lo tanto, resistentes a toda absorción de agua. Sin embargo tales materiales tienen excelentes propiedades ópticas y son particularmente adecuados como materiales, tales como las lentillas (o lentes) de contacto, en los que se aprecia particularmente su claridad óptica, su transmisión de la luz y su inercia química. Sin embargo, dado que el ojo está siempre cubierto por una capa de líquido, la naturaleza hidrófoba del metacrilato de polimetilo provoca una considerable irritación del ojo debido a que su presencia impide la circulación del líquido. El problema existe también cuando se intenta emplear este polímero en otros miembros artificiales del cuerpo. - -
- 5.
- 10.
- 15.

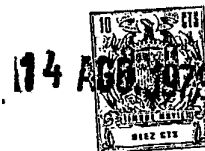
- Se han realizado intentos para producir polímeros acrílicos hidrófilos, por ejemplo por copolimerización con el material acrílico, tal como metacrilato de metilo, de un segundo comonomero que tiene grupos hidroxilo o que puede hacerse reaccionar para que los contenga. Además, se han realizado intentos para polimerizar o copolimerizar tales materiales en presencia de agua, de modo que queden grandes cantidades de agua en el polímero o copolímero resultante gelificado. Sin embargo, debido a que el copolímero resultante absor-
- 20.



5. be completamente el agua, sus propiedades ópticas quedan afectadas adversamente y, además, se facilita la infección bacteriana debido a la naturaleza física del gel y a la cantidad de agua contenida en el mismo. Los copolímeros de este tipo se hallan descritos en la técnica anterior, por ejemplo en la patente norteamericana 2.976.576, concedida a Wichterle et al., y en la patente norteamericana 3.200.960 concedida a Wichterle. - - - - -

10. Otro material sintético fabricado para los fines indicados en esta invención se describe en la patente norteamericana 3.221.083, concedida a Crandon. El material empleado es, de manera general, un copolímero de carbonato de alildiglicol con anhídrido maleico o metacrilato de glicídilo. Este copolímero se hidroliza, bajo condiciones rigurosas, para proporcionar un material hidrófilo. Se dice que la hidrólisis es extremadamente difícil si el metacrilato de metilo es el comonomero del carbonato de alildiglicol. - - - - -

20. Otras referencias, tales como "Surface Reactions of Copolymers", Seymour et al., Industrial and Engineering Chemistry, Vol. 41, No. 7, p. 1479 y siguientes, han presentado también el tratamiento de copolímeros, similares a los descritos aquí, con materiales básicos. Sin embargo, en cada caso, las condiciones son extremadamente rigurosas de modo que el material resultante, si bien posee potencialmente propiedades hidrófilas, no puede emplearse con éxito para lentes de contacto o miembros artificiales del cuerpo debido a su falta de resistencia estructural. - - - - -



Resumen de la invención

Según la presente invención se copolimerizan en masa, en una célula de colado, metacrilato de metilo y un segundo polímero acrílico. De manera general, la cantidad de metacrilato de metilo empleada es del 75 a 92 %, empleándose del 25 al 8 % del segundo polímero acrílico, preferentemente ácido acrílico. Pueden incorporarse otros varios materiales en la mezcla de copolimerización, incluyendo agentes de formación de enlaces transversales, plastificantes, etc. También se incorpora un catalizador de polimerización, tal como un peróxido, un compuesto azo, etc. - - - - -

En la copolimerización en masa, la mezcla de copolimerización se calienta dentro de la célula de colado a una temperatura de aproximadamente 40°C a 65°C y preferentemente a una temperatura de 45°C a 55°C. Cuando se ha acabado la polimerización, el copolímero se enfría y se saca de la célula de colado. Desde luego, la célula de colado puede estar constituida según varias formas, de acuerdo con el uso final en que debe emplearse el copolímero. - - - - -

El copolímero, al sacarlo de la célula de colado, es completamente hidrófobo. Puede dejarse en agua durante muchas horas sin aumento notable de peso. Sin embargo, el copolímero puede cortarse y recibir la forma de lentillas empleando técnicas conocidas y, debido a su naturaleza hidrófoba, estas lentillas pueden pulirse en húmedo, empleando los materiales y los métodos utilizados comúnmente con metacrilato de po-



limetilo. - - - - -

Para la formación de dichos productos obtenidos según la presente invención las lentillas formadas a base del copolímero obtenido según la presente invención, en su estado hidrófobo, se tratan con una solución básica diluída, tal como una solución acuosa de hidróxido amónico o sódico. La profundidad de tratamiento está determinada tanto por la concentración de la solución como por el tiempo en que el copolímero se deja permanecer en contacto con la solución. El tratamiento implica la neutralización de los grupos ácido del copolímero pero la concentración, el tiempo y la temperatura de tratamiento son tales que impidan cualquier reacción con los grupos éster del copolímero. Cuando el material debe emplearse como lentilla de contacto, se deja preferentemente en la solución básica durante un período suficiente de tiempo para convertirlo en completamente hidrófilo. Esto se obtiene por medio de la neutralización total de los grupos ácido de toda la masa de la lentilla, sin efecto sobre los grupos éster. - -

Como sistema alternativo para convertir toda la estructura de la lentilla en hidrófila, la lentilla puede dejarse en la solución básica durante un período de tiempo relativamente breve. Al sacarla de la solución diluída, acuosa y básica, todas las superficies de la lentilla se habrán convertido en hidrófilas por medio de neutralización de los grupos ácido, mientras que el núcleo de la lentilla será completamente hidrófobo puesto que no se habrá neutralizado ninguno de los grupos ácido. Sin embargo, debido a que las superficies



hidrófilas y el núcleo hidrófobo son básicamente de la misma composición, la cantidad de distorsión óptica se disminuye notoriamente y similarmente se disminuye el peligro de infección bacteriana, puesto que las bacterias no pueden penetrar fácilmente en el núcleo hidrófobo de la lentilla. - - - - -

5.

Según la presente invención puede constituirse una forma diferente de lentilla de contacto de una manera algo distinta a la acabada de describir: Antes de ser cortada en discos, la varilla se pone en contacto con la solución básica indicada, durante un período de tiempo determinado por la profundidad de penetración deseada. Entonces se saca la varilla de la solución y el centro de la varilla será hidrófobo, mientras que su superficie será hidrófila. Entonces pueden cortarse discos de esta varilla, siendo hidrófobo el centro del disco y siendo hidrófila la periferia. - - - - -

10.

15.

Breve descripción de los planos

En los planos anexos: - - - - -

La fig. 1 es una vista en perspectiva de una célula normal y rectangular de colado; - - - - -

20.

La fig. 2 es una vista parcial y en sección de la célula de colado de la fig. 1, por la línea 2-2; - - - - -

La fig. 3 es una vista en perspectiva de una célula cilíndrica de colado para utilizar según la presente invención; - - - - -



La fig. 4 es una vista en sección de una forma del producto obtenido según la presente invención; - - - - -

5. La fig. 5 es una vista de una segunda forma de un producto obtenido según la presente invención, parcialmente en alzado y parcialmente en sección; y - - - - -

La fig. 6 es una vista en alzado de una forma de la lentilla óptica de contacto según la presente invención.

Descripción de las realizaciones preferidas

10. Como se ha descrito, la presente invención se refiere a la producción de un copolímero acrílico que tiene superficies que son hidrófilas, mientras que la parte central o núcleo del material copolimerizado permanece hidrófoba, o a la fabricación o preparación de un polímero acrílico del que todo su espesor se ha convertido en hidrófilo. Ello se
15. logra por medio de una copolimerización en masa de la mezcla de copolimerización en una célula de colado, seguida de un tratamiento con una solución básica. - - - - -

20. La célula de colado ilustrada en la fig. 1 es una versión que puede emplearse para muchos fines. La célula 1 incluye dos superficies planas 2 y 3 separadas para proporcionar una cavidad 4 en la que es polimerizada la mezcla de copolimerización. Las superficies planas 2 y 3 están formadas de materiales adecuados, tales como vidrio, polipropileno, polietileno, etc., que permitirán sacar la mezcla polimerizada, después de acabada la reacción. Las superficies pla-
25.

14 AGO. 1975



- nas 2 y 3 se mantienen separadas por medio de una junta 5, ilustrada de sección circular, aunque esta forma no es esencial. La junta está formada de un material adecuado que no se interfiera con la reacción de polimerización, incluyendo tal material el cloruro de polivinilo y el caucho. La célula de colado se mantiene montada mediante el uso de una pluralidad de abrazaderas 6 que sujetan las placas conjuntamente a lo largo de la periferia. Un tipo adecuado de abrazadera es la abrazadera 7, fijada por tornillo, ilustrada en la fig. 2.
5. La mezcla de copolimerización se coloca dentro del espacio 4, como se ha descrito anteriormente, a fin de polimerizarla, de una manera que se describirá adicionalmente en la memoria, después de que se ha montado la célula de colado. Cuando la polimerización está acabada, se sacan las abrazaderas de la célula y se sacan las superficies planas y la junta para proporcionar el producto final polimérico. - - - - -
10. 15.

- La forma de la célula de colado puede modificarse, sin afectar el funcionamiento, cuando el copolímero se desea para varios fines especiales. La célula cilíndrica de colado de la fig. 3 es una ilustración de una de tales células modificadas. Incluye una pared cilíndrica 10 que tiene un fondo cerrado 11 y una abertura 12. La mezcla de copolimerización se coloca en esta célula a través de la abertura y, después de la polimerización, puede sacarse a través de esta abertura. Si se desea, la célula cilíndrica de colado puede estar formada por dos piezas (no ilustradas) que pueden sujetarse una a otra antes de colocar la mezcla de copolimerización en la célula, sacándose las abrazaderas después de la polimeri-
20. 25.



zación a fin de sacar el producto polimérico configurado cilíndricamente. - - - - -

- La mezcla de copolimerización incluye, como componentes esenciales, metacrilato de metilo y ácido acrílico. La
5. cantidad de metacrilato de metilo varía de 75 a 92 %, preferentemente de 80 % a 90 % y más preferentemente de 85 % a 88 %. El ácido acrílico se emplea en cantidades de 8 % a 25 %, preferentemente de 10 a 20 % y más preferentemente de 12 % a 15 %. Si se utiliza defecto de ácido acrílico, se da una absorción de agua demasiado pequeña después del tratamiento con
10. una solución básica, mientras que si hay presente un exceso de ácido acrílico el producto finalmente obtenido no tiene suficiente estabilidad estructural. Además, debido a que el material obtenido según la presente invención se copolimeriza
15. en masa, tiene un peso molecular mucho mayor y, por consiguiente, más estabilidad estructural que un material similar que haya sido polimerizado en suspensión o emulsión. Esto es muy valioso en la formación de lentillas de contacto, dispositivos para la liberación lenta de soluciones terapéuticas y órganos anatómicos artificiales. - - - - -
- 20.

- La mezcla de copolimerización puede incluir también varios otros componentes para obtener resultados particulares. Por ejemplo, puede obtenerse mayor resistencia por medio del uso de un agente de formación de enlaces transversales. Los
25. agentes de formación de enlaces transversales que pueden utilizarse para este fin incluyen dimetacrilato de glicol, metacrilato de alilo y divinilbenceno, prefiriéndose el último.

14 AGO 1970



La cantidad de agente de formación de enlaces transversales presente puede variar entre 0,5 % y 1 % basado en el peso total de metacrilato de metilo y de ácido acrílico. - - - - -

5. Si el material obtenido finalmente debe emplearse para usos distintos a las lentillas de contacto de calidad óptica, tales como dichos dispositivos de liberación, puede incorporarse entonces en el material un plastificante. Los plastificantes particularmente útiles en esta composición incluyen acrilato de butilo, metacrilato de 2-etilhexilo, acrilato de estearilo y otros ésteres de cadena larga de ácido acrílico o metacrílico. La cantidad de plastificante, cuando se utiliza, puede variar hasta aproximadamente el 20 % en peso, basado en el total del metacrilato de metilo y del ácido acrílico. - - - - -
- 10.
15. Otro componente de la mezcla de copolimerización es el catalizador. En general, el catalizador se elige de la clase compuesta por los compuestos azo y los peróxidos. En particular, el catalizador puede ser alfa, alfa'-azodiisobutirenilo, que es el preferido, peróxido de benzoilo y peróxido de laurilo. Resultarán evidentes varios otros catalizadores para los expertos en la materia. Adicionalmente, la polimerización puede catalizarse por medio de radiación ultravioleta. El catalizador preferido se emplea debido a su uniformidad de acción. La cantidad de catalizador utilizada, con independencia del catalizador particular, puede variar entre 0,01 % y 0,12 %, en peso, basada en el total de metacrilato de metilo y ácido acrílico. Preferentemente, el catalizador se emplea
- 20.
- 25.



en cantidades del orden de 0,03 % a 0,05 %, en peso, basadas en el peso combinado de metacrilato de metilo y de ácido acrílico. - - - - -

5. Como se ha indicado anteriormente puede obtenerse más estabilidad estructural en el copolímero por medio de la incorporación de agentes de formación de enlaces transversales. Tal tratamiento reduce, en algún grado, la naturaleza hidrófila de la superficie tratada. Si se desea más absorción de agua, debe incorporarse entonces un paracadenas en la mezcla de copolimerización. Reduciendo la longitud media de la cadena polimérica se introducen propiedades hidrófilas adicionales. Un paracadenas adecuado es el dodecilmercaptano, que puede emplearse en cantidades de 0,1 % a 1 %. - - - - -
- 10.

15. Si bien el metacrilato de metilo y el ácido acrílico descritos pueden ser substituídos por otros materiales acrílicos, los resultados obtenidos no son tan favorables. Por ejemplo, alguna parte del metacrilato de metilo puede ser substituída por acrilato de etilo, acrilato de metilo, metacrilato de etilo y otros acrilatos o metacrilatos alcánicos de cadena corta. Sin embargo, tal substitución puede afectar la calidad óptica del polímero. De manera similar pueden emplearse, en vez del ácido acrílico, ácido metacrílico y monómeros similares que contenga un grupo de ácido carboxílico. -
- 20.

25. La célula de colado ilustrada en las figs. 1 y 2 y las otras células de colado que puedan constituirse pueden fabricarse de varios materiales a los que no se adhiera la mez-



- cla copolimerizada, de modo que permitan la fácil separación, y que no reaccionen con los reaccionantes bajo las condiciones de reacción. Tales materiales de construcción incluyen el vidrio, el polietileno, el polipropileno, el politetrafluoretileno, el acero inoxidable y otros. Desde luego, además de las propiedades previamente mencionadas, debido a que la polimerización se realiza a temperatura elevada, el material del que se forma la célula de colado debe permitir una buena transferencia térmica. - - - - -
- 5.
10. Después de la polimerización, la célula de colado se abre y se saca el material copolimerizado. Después de sacado puede recibir forma por medios mecánicos y tratarse entonces con una solución básica suave y acuosa o puede tratarse inmediatamente con tal solución básica. La solución básica empleada para tratar el material copolimerizado puede contener
15. hidróxido amónico, hidróxido sódico, hidróxido potásico, etanolaminas, tripolifosfato sódico, etc., en agua. La resistencia y la concentración de esta solución básica debe ser tal que se permita sólo la neutralización de los grupos ácido del
20. copolímero y no la saponificación. Así, la concentración de la solución puede variar de aproximadamente 0,1 % a 5 % y preferentemente de 0,5 % a 1 %. Si bien la temperatura de tratamiento no es crítica, se prefiere la temperatura ambiente por razones económicas. En cualquier caso, la temperatura a la
25. que se realiza la neutralización no debe sobrepasar los 60°C, puesto que entonces hay peligro de saponificación de los grupos éster. - - - - -



5. El tiempo durante el cual el material copolimerizado se trata con la solución básica acuosa puede variar de algunos minutos a 48 horas, según el espesor y la forma del material y los objetivos a alcanzar. Si se desea, para aplicaciones particulares, sólo se precisa convertir en hidrófila una de las superficies del copolímero. Esto puede realizarse suspendiendo el copolímero hidrófobo, de modo que sólo una parte se halla dentro de la solución básica. La parte del copolímero que no entra en contacto con la solución básica permanece hidrófoba. - - - - -

10.

15. En una forma preferida, por ejemplo cuando debe formarse una lentilla de contacto, toda la lentilla puede convertirse en hidrófila. La lentilla formada puede fabricarse a partir del material copolimerizado por medio de técnicas bien conocidas en este campo. Después la lentilla formada se trata con la solución básica suave y acuosa, como se acaba de describir, durante un tiempo suficiente para convertirla en completamente hidrófila. Por ejemplo, con una lentilla que tenga un espesor de 0,15 mm, un tiempo de inmersión de 6 horas en una solución acuosa de hidróxido amónico al 1 % la convertirá en totalmente hidrófila. Como se ha mencionado anteriormente, los grupos ácido de la lentilla son así neutralizados completamente, mientras que no se afectan los grupos éster del copolímero. La lentilla hidrófila tiene un diámetro mayor que la

20.

25. lentilla no tratada formada a partir del copolímero pero el aumento de diámetro puede preverse con exactitud según las siguientes tablas, que presentan los diámetros y los radios de

14 AGO,



la superficie posterior para lentillas copoliméricas no tratadas y para lentillas copoliméricas hidrófilas con un espesor inicial de 0,15 mm. - - - - -

TABLA I

5. Aumento de diámetro con la hidratación

	Diámetro de la lentilla copolimérica no tratada	Diámetro de la lentilla copolimérica hidrófila totalmente hidratada
	mm	mm
10.	6,10	10,00
	6,75	11,00
	7,40	12,00
	8,05	13,00
	8,35	13,50
15.	8,70	14,00
	9,05	14,50
	9,35	15,00
	9,65	15,50
	10,00	16,00

TABLA II

	Radio de la superficie posterior de la lentilla copolimérica no tratada	Radio de la superficie posterior de la lentilla copolimérica hidrófila, totalmente hidratada
	mm	mm
25.	4,50	7,00
	4,70	7,20
	5,00	7,50
	5,30	7,80
30.	5,50	8,00



A fin de que los entendidos en la técnica puedan poner en práctica más fácilmente la presente invención se dan los ejemplos siguientes, a título de ilustración. Todas las partes indicadas en estos ejemplos lo son en volumen a menos que se indique lo contrario. - - - - -

5.

Ejemplo 1

En una célula de colado del tipo ilustrado en la fig. 1 y constituida a base de vidrio se colocó una mezcla de copolimerización de 200 partes de metacrilato de metilo, 20 partes de ácido acrílico y 0,1 partes (en peso) de alfa, alfa-azodiisobutironitrilo. La temperatura de la mezcla de copolimerización se elevó a 56°C y se mantuvo esta temperatura durante aproximadamente 12 horas. La temperatura de la mezcla de copolimerización se elevó entonces a 95°C y se mantuvo esta temperatura durante otras 2 horas. Cuando el material se hubo enfriado y sacado de la célula de colado, se halló que se había formado una lámina ópticamente clara. La lámina se sumergió en una solución de hidróxido amónico al 5 % durante 1 hora. Después de sacarla de la solución de hidróxido amónico y de secarla, se halló que se había formado una estructura estratificada en sandwich, como se ilustra en la fig. 4. Las capas hidrófilas 20 eran de un espesor de aproximadamente 1 a 2 mm y rodeaban la capa hidrófoba 21. - - - - -

10.

15.

20.

Ejemplo 2

25.

Empleando la misma mezcla de copolimerización que



en el Ejemplo 1, pero con una célula de colado de la forma de la fig. 3 y empleando por lo demás el mismo tratamiento que el descrito en el Ejemplo 1, se formó un material copolimérico cilíndrico que tenía una periferia hidrófila, como se ilustra en la fig. 5. La capa hidrófila 30 de este material era de un espesor de aproximadamente 1 mm y rodeaba la capa hidrófoba 31. Se cortan discos de esta varilla tratada y pueden utilizarse como lentillas ópticas de contacto. Las caras del disco son como se ilustra en la fig. 6 rodeando la circunferencia hidrófila 30 de la varilla original al centro o núcleo hidrófobo 31. - - - - -

Ejemplo 3

En un célula de colado, formada de la misma manera que en el Ejemplo 1 pero que tenía forros de politetrafluoretileno, se colocó una mezcla de 170 partes de metacrilato de metilo, 30 partes de ácido acrílico y 1 parte de alfa, alfa'-azodisobutironitrilo (en peso). La mezcla de copolimerización se calentó a 45°C durante 24 horas, a 56°C durante 24 horas y luego a 90°C durante 2 horas. La mezcla se enfrió entonces y la lámina dura resultante se sacó de la célula de colado. La lámina se cortó en forma de botones que tenían un diámetro de aproximadamente 20 mm y estos botones recibieron la forma de lentillas y se pulieron, según las técnicas bien conocidas en este campo. Las lentillas acabadas se colocaron en una solución acuosa al .1 % de hidróxido sódico durante 6 horas. Durante este tratamiento, los diámetros aumentaron según los cambios anteriormente indicados para tales tratamientos de lenti-



llas completamente hidrófilas. La lentilla se sacó de la solución y se dejó secar a temperatura ambiente. La lentilla seca se colocó en una solución isotónica durante un período de 1 hora, a fin de eliminar cualquier traza remanente de hidróxi-

5. do sódico y se secó de nuevo. Se empleó vacío para aumentar el régimen de secado. Entonces la lentilla se colocó en una solución isotónica nueva y quedó lista para el uso. El peso de la lentilla así tratada fue de 3,5 veces el peso de la lentilla copolimérica no tratada y los ensayos indicaron que los

10. grupos ácido del copolímero habían sido completamente neutralizados mientras que los grupos éster no habían sido afectados. - - - - -

La viscosidad intrínseca de este material en metilacetona, a 25°C, era de 3,95. - - - - -

15. Si bien se empleó vacío para aumentar el régimen de secado, tal condición no es imprescindible y se obtienen los mismos resultados sin vacío, aunque con un período mayor de tiempo. - - - - -

Ejemplo 4

20. Empleando el mismo equipo y las mismas técnicas que se utilizó en el Ejemplo 3, se formó un copolímero con el uso de 84,5 partes de metacrilato de metilo, 15 partes de ácido acrílico, 0,5 partes de divinilbenceno y 0,05 partes (en peso) de alfa, alfa'-azodiisobutironitrilo. Con la hidratación completa,

25. como se realizó en el Ejemplo 3, el peso de las lentillas



aumentó aproximadamente en dos veces. La lentilla resultante de la composición de este ejemplo era ligeramente más dura que la formada según el Ejemplo 3. - - - - -

Ejemplo 5

- 5. De la misma manera y empleando las mismas condiciones que en el Ejemplo 3 se formó un copolímero a partir de 84 partes de metacrilato de metilo, 15 partes de ácido acrílico, 0,5 partes de 1-dodecantiol y 0,05 partes (en peso) de alfa, alfa'-azodisobutironitrilo. Después de la hidratación completa,
- 10. las lentillas presentaron un aumento de peso de aproximadamente 450 %. Las lentillas eran mucho más blandas que las formadas según el Ejemplo 3 y, por ello, más difíciles de manipular. - - - - -

Ejemplo 6

- 15. La lentilla del Ejemplo 3 se colocó en una solución de pilocarpina. En el espacio de 1 hora se absorbió una suficiente cantidad de pilocarpina en la lentilla de modo que ésta pudiera ser aplicada a un ojo y proporcionar una liberación mantenida de la substancia en el ojo. - - - - -

Ejemplo 7

- 20. En una célula cilíndrica de colado, como se ilustra en la fig. 3, constituida por vidrio, se colocó una mezcla de copolimerización compuesta por 75 partes de metacrilato de metilo, 15 partes de ácido acrílico, 10 partes de metacrilato de

14 AGO. 1971
SECRETARIA DE SALUD
MEXICO D.F.

- etilhexilo y 0,03 partes (en peso) de alfa,alfa'-azodiisobutir-
ronitrilo. Se realizó la polimerización de la misma manera
que en el Ejemplo 1. Las varillas resultantes de esta copoli-
merización se convirtieron en hidrófilas empleando solucio-
5. nes básicas como las descritas en el Ejemplo 1, durante perio-
dos de tiempo variables para controlar la profundidad del tra-
tamiento. Estas varillas se trataron con materiales terapéuti-
cos, tales como pilocarpina, y demostraron absorberlos y lue-
go liberarlos a un régimen controlado. - - - - -
10. Además de las propiedades anteriormente indicadas,
el copolímero preparado según la presente invención se hincha-
rá notoriamente después de haber sido tratado para convertir-
lo en hidrófilo. De hecho, este hinchado puede tener lugar de-
bido a la absorción de fluidos del ambiente. Esta propiedad
15. es particularmente valiosa en un gran número de aplicaciones
en las que debe introducirse un órgano en un estado relativa-
mente contraído pero que se hincha, in situ, para realizar la
función deseada. Adicionalmente, como será evidente, pueden
ser absorbidos varios medicamentos en la superficie hidrófila
20. para la aplicación a órganos anatómicos particulares. - - - -
- Otro objetivo relacionado con la presente invención
es un material inempañable que se forma de la misma manera
acabada de describir para la lentilla de contacto, empleando
los mismos materiales y el mismo equipo, excepto que la célu-
25. la de colado de la fig. 1 debe constituirse a base de vidrio.
Cuando el material hidrófilo resultante se somete al vapor de
agua permanece limpio durante un período de tiempo substan-



cialmente mayor que otros materiales actualmente conocidos. Por ejemplo, cuando un copolímero hidrófilo de este tipo se hallaba encima de un vaso de 400 cc que contenía 100 cc de agua a 65°C, las superficies no se habían empañado a los

5. 90-150 segundos. A título de comparación el metacrilato de polimetilo no tratado se empañó después de 2 segundos mientras que las lentillas comerciales antiempañables de plástico, fabricadas de policarbonato recubierto, se empañaban después de 7-12 segundos. - - - - -

10. De manera similar, cuando el material de la presente invención se mantuvo en un congelador a -5°C y se llevó entonces a la temperatura ambiente de 25°C, en una cámara con una humedad relativa del 75 %, no tuvo lugar empañado. El metacrilato de polimetilo se empañó inmediatamente bajo las mismas
15. condiciones. - - - - -

Los ejemplos siguientes ilustrarán la preparación de un material inempañable tal como el acabado de describir, a fin de que los entendidos en la técnica puedan poner en práctica más fácilmente esta parte de la invención. Como anteriormente, todas las partes indicadas en estos ejemplos lo son en volumen a menos que se indique lo contrario. - - - - -
20.

Ejemplo 8

Se polimerizó una mezcla de 85 partes de metacrilato de metilo, 15 partes de ácido acrílico, 0,03 partes de alfa,al
25. fa'-azodiisobutironitrilo y 0,05 partes (en peso) de ácido es-

14 AGO. 1970



5. teórico, en una célula de colado a base de vidrio como la ilustrada en la fig. 1. La temperatura de polimerización se mantuvo a 45-55°C durante 12 horas y se elevó entonces a 80°C durante 3 horas. Después de enfriado, se obtuvo de la célula de colado una lámina límpida. Esta lámina recibió la forma de unas gafas que se trataron con una solución al 5 % de hidróxido sódico durante 3 horas. Después del secado, las gafas eran inempañables por ambas superficies. - - - - -

Ejemplo 9

10. Se fabricaron unas gafas de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que se añadieron 0,1 partes (en peso) de 1-dodecantiol a la mezcla de copolimerización y que el material se trató con una solución al 0,2 % de hidróxido sódico. Las gafas resultantes, si bien no eran inempañables como en el Ejemplo 8, eran más hidrófilas y tenían una menor temperatura de reblandecimiento, permitiendo la obtención más fácil de las formas deseadas. - - - - -

15.

20. Así, se ha presentado un método mejorado para obtener copolímeros que tengan superficies hidrófilas así como los copolímeros obtenidos con el mismo. - - - - -

N O T A

Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - - - -



REIVINDICACIONES

1.- Método de preparación de copolímeros, caracterizado por-
 que comprende copolimerizar en masa (colocando la mezcla de copoli-
 merización en una célula de colado y calentando la mezcla de copoli-
 5. merización en dicha célula de colado a 40-65°C) de 75% a 92% de me-
 tacrilato de metilo y de 25% a 8% de ácido acrílico, sacar el co-
 polímero de dicha célula de colado y neutralizar los grupos ácidos
 del ácido acrílico por tratamiento de por lo menos una superficie
 de dicho copolímero con una solución básica que tiene una concen-
 10. tración de 0,1% a 5% durante un tiempo de hasta 48 horas, para ob-
 tener un copolímero con superficie hidrófila. - - - - -

2.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por
 copolimerizar en masa de 80% a 90% de metacrilato de metilo y de
 20% a 10% de ácido acrílico. - - - - -

15. 3.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque
 los grupos ácido de ácido acrílico se neutralizan en una sola su-
 perficie de copolímero. - - - - -

20. 4.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque
 la mezcla comprende de 0,5% a 1% de un agente de formación de
 enlaces transversales. - - - - -

5.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque
 la mezcla presenta de 0,1% a 1% de un paracadenas. - - - - -

6.- Método según la reivindicación 1, caracterizado porque
 los grupos ácido del ácido acrílico se neutralizan completamente.-



7.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por-
que el copolímero se carga con un agente terapéutico. - - - - -

8.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por-
que la célula de colado tiene la forma de una lentilla de contac-
to. - - - - -

5.

9.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por-
que la célula de colado tiene la forma de unas gafas. - - - - -

10.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por-
que con el fin de conferir inempañabilidad al polímero, la célula
de colado es de vidrio. - - - - -

10.

11.- Método según la reivindicación 1, caracterizado por-
que comprende: - - - - -

(a) preparar una mezcla de copolimerización de 75% a 92%
de metacrilato de metilo y de 25% a 8% de ácido acrílico; - - - - -

15.

(b) colocar la mezcla de copolimerización en una célula
de colado; - - - - -

(c) calentar la mezcla de copolimerización en dicha cé-
lula de colado a 40-65°C; - - - - -

(d) sacar el copolímero de dicha célula de colado; y - -

20.

(e) tratar por lo menos una superficie de dicho copolíme-
ro con una solución básica que tiene una concentración de 0,1% a



5% durante un tiempo de hasta 48 horas. - - - - -

12.- Método según la reivindicación 11, caracterizado por que la célula de colado es en forma de una lente de contacto. - - -

13.- "METODO DE PREPARACION DE COPOLIMEROS". - - - - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de veinticuatro hojas, foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras, y de una lámina de dibujos que la ilustra.

MADRID, 14 AGO. 1973

P.A. M. CURELL SUÑOL

ngi.

