

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 398 512**

51 Int. Cl.:

**G02B 1/04** (2006.01)

**C09D 11/10** (2006.01)

**C09D 11/00** (2006.01)

**B29D 11/00** (2006.01)

**G02C 7/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2005 E 10155212 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2187243**

54 Título: **Tinta coloreada para impresión por transferencia con atenuador sobre lentes de hidrogel de silicona**

30 Prioridad:

**01.04.2004 US 558461 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**19.03.2013**

73 Titular/es:

**NOVARTIS AG (100.0%)  
LICHTSTRASSE 35  
4056 BASEL, CH**

72 Inventor/es:

**QUINN, MICHAEL HUGH;  
CARLSON, GREGORY GLEN y  
ATKINS, BARRY L.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 398 512 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

Tinta coloreada para impresión por transferencia con atenuador sobre lentes de hidrogel de silicona

La presente invención se relaciona con un método para fabricar lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados. La presente invención también se relaciona con tintas para fabricar lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados.

Antecedentes de la invención

Se han divulgado diversos métodos para fabricar tintas de impresión adecuadas para imprimir lentes de contacto hidrofílicos (de hidrogel) o los moldes que son utilizados para fabricar los lentes de contacto de hidrogel. Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 4, 668,240 otorgada a Loshæk, divulga tintas coloreadas que comprenden al menos un pigmento, o un polímero de enlazamiento que tiene los mismos grupos funcionales (tales como, -COOH, -OH, o -NH-R, donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), y un compuesto adicional que tiene al menos dos grupos por molécula seleccionado de al menos uno de -NCO y epoxi. Loshæk divulga que sus tintas son adecuada para lentes de contacto hidrofílicos producidos con un polímero para lentes que contiene uno o más de los grupos funcionales -COOH, -OH, o -NH-R, donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>. Los lentes y polímeros de enlazamiento son enlazados entonces uno a otro mediante la reacción de los grupos -COOH, -OH, o -NH-R, en los lentes o en el polímero de enlazamiento y los polímeros de enlazamiento con los grupos -NCO o epoxi en el polímero de enlazamiento o en el lente. Narducy, et al. divulga en la Patente de los Estados Unidos No. 4, 857,072 que las tintas de Loshæk son también adecuadas para lentes de contacto hidrofílicos hechos a partir de un polímero para lentes que está sustancialmente privado de los grupos funcionales -COOH, -OH, o NH-R donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>.

La Patente de los Estados Unidos No. 5,272,010 concedida a Quinn divulga una tinta que comprende al menos un pigmento, un polímero de enlazamiento que tiene los mismos grupos funcionales (tales como, -COOH, -OH, o -NH-R, donde R es hidrógeno a alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), y un promotor de adhesión que tiene al menos dos grupos funcionales por molécula de la fórmula -CH<sub>2</sub>-O-R<sub>1</sub> donde R<sub>1</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>18</sub>, y dichos grupos -CH<sub>2</sub>-O-R<sub>1</sub> están unidos a un átomo de carbono que es parte de un anillo aromático, o enlazados a un átomo de nitrógeno u oxígeno. La tinta de Quinn es adecuada para lentes de contacto hidrofílicos similares a los de las Patentes de los Estados Unidos No. 4, 668,240 y 4, 857,072.

La publicación de solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2003/0054109 de Quinn, et al, divulga una tinta que comprende al menos un colorante, y un polímero enlazante que tiene grupos pendientes entrecruzables latentes (por ejemplo, epoxi, hidroxí, alquenoilo, isocianato, peroxi, peréster, anhídrido, silano y combinaciones de los mismos). Tales tintas son sustancialmente libres de especies promotoras de adhesión separadas tales como diisocianato de hexametileno o hexametoximetilmelamina y son para lentes de contacto hidrofílicos.

Sin embargo, las tintas descritas en la técnica anterior son para lentes de hidrogel sin silicona y serían indeseables para uso con hidrogeles de silicona. En años recientes, los lentes de contacto de hidrogel de silicona, por ejemplo, Focus NIGHT & DAY™ (CIBA VISION), se han hecho más y más populares debido a los beneficios de salud para la córnea provistos por su alta permeabilidad al oxígeno y comodidad. Las tintas descritas en la técnica anterior pueden no ser compatibles con los lentes de hidrogel de silicona, puesto que están diseñadas para hidrogeles convencionales (sin silicona) y no para lentes de hidrogel de silicona. Pueden tener efectos adversos sobre las propiedades (por ejemplo, permeabilidad al oxígeno, permeabilidad a los iones, etc.) de los lentes de hidrogel de silicona y pueden incluso afectar los parámetros de los lentes tales como la curva y el diámetro base puesto que no son compatibles con el polímero del lente.

La publicación de la solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2001/002416 concedida a Matakawa et al divulga un copolímero de injerto de un fluoropolímero solvente en solventes orgánicos que tiene al menos un enlace uretano y contiene al menos un enlace polimerizable por radicales; al menos un polisiloxano que tiene un grupo terminal polimerizable por radicales; al menos un monómero que tiene un doble enlace polimerizable por radicales, en donde las composiciones que contienen este copolímero de injerto son adecuadas para uso como recubrimiento que tiene propiedades de repeler el agua, repeler el aceite y de resistencia a las manchas durante un largo periodo de tiempo.

Por lo tanto, hay una necesidad para un método mejorado para fabricar lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados, y por tintas adecuadas para imprimir una imagen de color de alta calidad sobre un lente de contacto de hidrogel de silicona.

Resumen de la invención

En un aspecto, la presente invención comprende un método para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado de acuerdo con la reivindicación independiente 11.

En un aspecto adicional, la presente invención proporciona una tinta de acuerdo con la reivindicación 1 y las reivindicaciones dependientes respectivas.

Descripción detallada de realizaciones de la invención

5 Al menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos utilizados aquí tienen el mismo significado tal como es entendido comúnmente por una persona de habilidad ordinaria en la técnica a la cual pertenece esta invención. En general, la nomenclatura utilizada aquí y los procedimientos de laboratorio son bien conocidos y empleados de forma común en la técnica. Se utilizan métodos convencionales para estos procedimientos, tales como los provistos en la técnica y diversas referencias generales. Cuando se provee un término en singular, los inventores también contemplan el plural de ese término. La nomenclatura utilizada aquí y en los procedimientos de laboratorio descritos más abajo son bien conocidos y comúnmente empleados en la técnica.

La invención se relaciona en general con un método para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado.

15 “Lente de Contacto” se refiere a una estructura que puede ser colocada sobre o dentro de un ojo de un usuario. Un lente de contacto puede corregir, mejorar, o alterar la visión del usuario, pero ese no es necesariamente el caso. Un lente de contacto puede ser de cualquier material apropiado conocido en la técnica o desarrollado posteriormente, y puede ser un lente flexible, un lente duro, o un lente híbrido. Un lente de contacto puede estar en un estado seco o en estado húmedo.

“Estado Seco” se refiere a un lente flexible en un estado anterior a la hidratación o al estado de lente duro bajo almacenamiento o condiciones de uso.

20 “Estado Húmedo” se refiere a un lente flexible en un estado hidratado.

La “superficie frontal o anterior” de un lente de contacto, tal como se usa aquí, se refiere a la superficie del lente que queda hacia adelante del ojo durante el uso. La superficie anterior, que es típicamente convexa sustancialmente, también puede ser denominada como curva frontal del lente.

25 La “superficie trasera o posterior” de un lente de contacto, tal como se usa aquí, se refiere a la superficie del lente que apunta hacia el ojo durante el uso. La superficie posterior, que es sustancialmente cóncava de forma típica, también puede denominarse como curva base del lente.

30 Un “lente de contacto coloreado” se refiere a un lente de contacto (duro o flexible) que tiene una imagen de color impresa sobre sí misma. Una imagen de color puede ser un patrón cosmético, por ejemplo, patrones similares al iris, patrones Wild Eye TM, patrones hechos por orden (MTO), y similares; una marca de inversión que permite al usuario manejar e insertar fácilmente un lente de contacto; una marca de rotación, marcas tóricas (eje cilíndrico, eje de balasto); o unidades para mantenimiento de reserva de lentes de contacto (SKU), por ejemplo, bien en forma de números o como códigos de barras. Una imagen de color puede ser una imagen de color individual o una imagen de color múltiple. Una imagen de color es preferiblemente una imagen digital, pero también puede ser una imagen análoga.

35 Un “hidrogel” se refiere a un material polimérico que puede absorber al menos 10% de peso en agua cuando está completamente hidratado. En general, un material de hidrogel se obtiene por polimerización o copilemirazación de al menos un monómero hidrofílico en la presencia de o en la ausencia de monómeros y/o nacrómeros adicionales.

Un “hidrogel de silicona” se refiere a un hidrogel obtenido por copolimerización de una composición polimerizable que comprende al menos un monómero vinílico que contiene silicona o al menos un nacrómero que contiene silicona.

40 “Hidrofílico”, tal como se usa aquí, describe un material o porción del mismo que se asociará más fácilmente con agua que con lípidos.

Un “monómero” significa un compuesto de bajo peso molecular que puede ser polimerizado. Bajo peso molecular significa típicamente pesos moleculares promedios menores de 700 daltons.

Un “monómero vinílico” tal como se usa aquí, se refiere a un compuesto de bajo peso molecular que tiene un grupo etilénicamente insaturado y que puede ser polimerizado actínicamente o térmicamente.

45 Peso molecular bajo significa pesos moleculares promedio de menos de 700 daltons.

El término “grupo olefinicamente insaturado” se emplea aquí en un sentido amplio y pretende abarcar cualquier grupo que contenga al menos un grupo  $>C=C<$ . Grupos etilénicamente insaturados de ejemplo incluyen sin limitación acrililo, metacrililo, alilo, vinilo, estirenilo, u otros grupos que contengan  $C=C$ .

5 Tal como se usa aquí, “actínicamente” en referencia al curado o polimerización de una composición o material polimerizable significa que el curado (esto es entrecruzamiento y/o polimerización) se lleva a cabo por irradiación actínica, tal como, por ejemplo, irradiación UV, radiación ionizada (por ejemplo irradiación con rayos gamma o rayos X), irradiación con microondas, y similares. Los métodos de curado térmico o curado actínico son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica.

10 Un “monómero vinílico hidrofílico”, tal como se usa aquí, se refiere a un monómero vinílico el cual como homopolímero típicamente produce un polímero que es soluble en agua o puede absorber al menos 10% en peso de agua.

Un “monómero vinílico hidrófobo”, tal como se usa aquí, se refiere a un monómero vinílico el cual como homopolímero típicamente produce un polímero que es insoluble en agua y puede absorber menos de 10% en peso de agua.

15 Un “macrómero” se refiere a un medio y a un compuesto o polímero de alto peso molecular que contiene grupos funcionales capaces de sufrir reacciones de polimerización/entrecruzamiento adicionales. Peso molecular medio y alto significa típicamente pesos moleculares promedio mayores de 700 daltons. Preferiblemente, un macrómero contiene grupos etilénicamente insaturados y puede ser polimerizado actínica o térmicamente.

Un “polímero” significa un material formado por polimerización/entrecruzamiento de uno o más monómeros.

20 En un aspecto, la presente invención comprende un método para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de: (a) aplicar un recubrimiento coloreado a al menos una porción de al menos una superficie de moldeado de un molde de lente con una tinta, donde la tinta comprende al menos un colorante, al menos un primer monómero vinílico funcionalizante que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo  $-OH$ , grupo amino  $-NH_2R$  (en donde R es hidrógeno o alquilo C1 a C6), grupo carboxílico  $-COOH$ , grupo epoxi, grupo amida  $-CONHR$ , y combinaciones de los mismos; un polímero aglomerante que contiene silicona, y opcionalmente un diluyente, en donde el polímero aglomerante que contiene silicona es un producto de copolimerización de una mezcla polimerizable que incluye (i) al menos un monómero vinílico hidrofílico; (ii) al menos un segundo monómero vinílico funcionalizante que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo  $-OH$ , grupo amino  $-NH_2R$  (en donde R es hidrógeno o alquilo C1 a C6), grupo carboxílico  $-COOH$ , grupo epoxi, grupo amida  $-CONHR$ , y combinaciones de los mismos, y (iii) al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona, y (iv) opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena y un solvente, en donde el molde de lente comprende una primera mitad de molde que tiene una primera superficie de moldeo que define la superficie anterior de un lente de contacto y un segundo molde que tiene una segunda mitad de moldeo que define la superficie posterior del lente de contacto, en donde la primera y segunda mitades están configuradas cada una para recibir a cada una de la otra de tal forma que una cavidad formadora de lente de contacto se forma entre la primera y segunda superficies de moldeo, en donde el recubrimiento coloreado contiene una primera superficie expuesta al interior de la cavidad formadora de lente y una segunda superficie en contacto con la superficie de moldeo; (b) curar parcial o completamente la tinta impresa sobre el molde para convertir el recubrimiento coloreado en una película coloreada; (c) dispensar un material formador de lente de hidrogel de silicona en la cavidad formadora de lente del molde; (d) curar el material formador de lente dentro de la cavidad formadora de lente para formar el lente de contacto, mediante lo cual la película coloreada se desprende de la superficie de moldeado y se integra con el cuerpo del lente de contacto.

Un “recubrimiento coloreado” se refiere a un recubrimiento sobre un objeto y que tiene una imagen de color impresa sobre sí. Una imagen de color es lo que se describió más arriba.

45 Métodos para fabricar secciones de moldeado para fundir-moldear un lente de contacto son bien conocidas para aquellos de experiencia normal en la técnica. El proceso de la presente invención no se limita a ningún método en particular para formar un molde. En efecto, cualquier método para formar un molde puede ser utilizado en la presente invención. Sin embargo, para propósitos de ilustración, se provee la siguiente discusión como una realización de formar un molde en el cual un recubrimiento coloreado puede ser aplicado sobre el mismo de acuerdo con la presente invención.

50 En general, un molde comprende al menos dos secciones de molde (o porciones) o mitades de molde, esto es primera y segunda mitades de molde. La primera mitad de molde define una primera superficie de moldeado (u óptica) y la segunda mitad de molde define una segunda superficie de moldeado (u óptica). La primera y segunda mitades de moldeado están configuradas para recibir una a la otra de tal manera que se forma una cavidad formadora de lente entre la primera superficie de moldeado y la segunda superficie de moldeado. La superficie de moldeado de una mitad

de moldeado es la superficie de formación de cavidad del molde y en contacto directo con el material de formación del lente.

Las primera y segunda mitades de moldeado pueden ser formadas a través de diversas técnicas, tales como moldeado por inyección. Estas secciones de mitades pueden ser unidas más adelante entre sí de tal manera que se forma una cavidad entre ellas. Después de ello, puede formarse un lente de contacto dentro de la cavidad de las secciones de molde utilizando diversas técnicas de procesamiento, tales como curado actínico o térmico. Ejemplos de procesos adecuados para formar las mitades de moldes se divulgan en las Patentes de los Estados Unidos Nos. 4, 444,711 otorgada a Schad; 4,460,534 otorgada a Boehm et al.; 5,843,346 otorgada a Morrill; y 5,894,002 otorgada a Boneberger et al.

Virtualmente todos los materiales conocidos en la técnica para fabricar moldes pueden ser utilizados para hacer moldes para fabricación de lentes de contacto. Por ejemplo, pueden utilizarse materiales poliméricos, tales como polietileno, polipropileno y PMMA. Podrían utilizarse otros materiales que permitan la transmisión de la luz UV tales como cristal de cuarzo.

“Colorantes” significa bien un colorante o un pigmento o una mezcla de los mismos que se utiliza para imprimir una imagen de color sobre un artículo.

“Pigmento” significa una sustancia que es soluble en un solvente que se utiliza para impartir color. Los pigmentos son típicamente translucidos y absorben pero no dispersan la luz. Los colorantes pueden cubrir tanto regiones ópticas de los lentes de contacto como regiones no ópticas de los lentes de contacto. Prácticamente cualquier colorante puede ser utilizado en la presente invención, en tanto pueda ser utilizado en un aparato como el que se describe más abajo. Estos colorantes incluyen pigmentos fluorescentes, colorantes fosforescentes y pigmentos convencionales.

“Fluorescencia” significa la luminiscencia causada por la absorción de la luz visible o la radiación ultravioleta a una longitud de onda seguida por una emisión casi inmediata a una longitud de onda más larga. La emisión de la fluorescencia cesa casi inmediatamente cuando la luz o la irradiación ultravioleta incidentes se detiene.

“Fosforescencia” es una luminiscencia causada por la absorción de radiación a una longitud de onda seguida por una emisión retrasada a una longitud de onda diferente. La emisión por fosforescencia continúa durante un periodo de tiempo prolongado después de que se detiene la radiación incidente.

Un “pigmento” significa una sustancia pulverizada que se suspende en un líquido en el cual es insoluble. Los pigmentos se utilizan para impartir color. Los pigmentos, en general, son más opacos que los colorantes.

El término “un pigmento convencional o no perlescente” tal como se utiliza aquí pretende describir cualquier pigmento de absorción que imparta color con base en el principio óptico de la dispersión difusa y su color es independiente de su geometría. Mientras que cualquier pigmento adecuado no perlescente puede ser empleado aquí, se prefiere actualmente que el pigmento no perlescente sea resistente al calor, no tóxico, e insoluble en soluciones acuosas. Ejemplos de pigmentos no perlescentes preferidos incluyen cualquier colorante permitido en dispositivos médicos y aprobado por la FDA, tal como azul de D&C No. 6, verde D&C No. 6, violeta D&C No. 2, violeta de carbazol, ciertos complejos de cobre, ciertos óxidos de cromo, diversos óxidos de hierro, verde de ftalocianina (PCN), azul de ftalocianina (PCN), dióxidos de titanio, etc. Véase Marmiomi DM Handbook de U.S. Para una lista de colorantes que pueden ser utilizados con la presente invención. Una realización más preferida de un pigmento no perlescente incluye (C.I. es el número de índice de color), sin limitación, para un color azul, azul de ftalocianina (pigmento azul 15:3, C.I. 74160), azul de cobalto (pigmento azul 36, C.I. 77343), cian de tono BG (Clariant), azul Permajet B2G (Clariant); para un color verde, verde de ftalocianina (pigmento verde 7, C.I. 74260) y sesquióxido de cromo; para colores amarillo, rojo, marrón y negro, varios óxidos de hierro; PR122, PY154 para violeta, violeta de carbazol; para negro blanco Monolith C-K (CIBA Specialty Chemicals).

“Perlescencia” significa tener un lustre perlado; que recuerda una perla en su apariencia física; o que tiene un color gris medio neutro ligeramente azulado.

Un “pigmento perlescente” se refiere a una clase de pigmentos de interferencia (efecto), que son plaquetas delgadas transparentes de un material de índice de refracción bajo (por ejemplo, plaquetas de mica transparente) recubiertas con un recubrimiento ópticamente delgado de un material de índice de refracción alto (por ejemplo, óxido de metal, tal como, por ejemplo óxido de titanio u óxido de hierro), y que imparte color basado principalmente en el principio óptico de interferencia de película delgada. El recubrimiento delgado ópticamente de óxido metálico puede ser estar compuesto de capas individuales o múltiples delgadas de óxido de metal. Recubrimientos ópticamente delgados aplicados a las plaquetas contribuyen con efectos de interferencia, los cuales permiten la apariencia de variar dependiendo de las condiciones de iluminación y observación. El color es determinado por el espesor del recubrimiento, el índice de refracción y el ángulo de iluminación. Los recubrimientos ópticamente delgados también son responsables para el rico

efecto de brillo profundo debido a la reflexión parcial y a la transmisión parcial a través de las plaquetas de mica. Esta clase de pigmento puede proveer efectos de lustre perlado e iridiscente.

5 Los pigmentos perlescentes que son plaquetas de mica con un recubrimiento de óxido son disponibles comercialmente de la Englehard Corp. De Iselin N.J., bajo la línea "Mearlin Pigment", tal como los "Hi-Lite Interference Colors", "Dynacolor Pearlescent Pigments", "MagnaPearl", "Flamenco", y "Celini Colors". Fabricantes adicionales de colorantes perlescentes son: Kemira, Inc. en Savannah, Georgia, teniendo los pigmentos el nombre comercial de "Flonac Lustre Colors", y EM Industries, Inc. de Hawthorne, N.Y., teniendo los pigmentos el nombre comercial de "Affair Lustre Pigments".

10 En el caso de pigmentos perlescentes, es importante que durante el procesamiento se minimice la ruptura de plaquetas y se mantenga un nivel suficiente de dispersión. Los pigmentos perlescentes requieren un manejo cuidadoso durante la mezcla y no deberían ser triturados o sometidos a una mezcla prolongada, molienda o alto rozamiento debido a que tales operaciones pueden dañar los pigmentos. La distribución del tamaño de partícula, forma y orientación influyen fuertemente en la apariencia final. La molienda, la mezcla con alto rozamiento o el procesamiento prolongado de los pigmentos perlescentes debería ser evitada puesto que tales operaciones pueden llevar a la deslaminación de la capa de recubrimiento de óxido metálico, fragmentación de las plaquetas, aglomeración de las plaquetas y compactación de las plaquetas. La deslaminación del óxido metálico, compactación, fragmentación y aglomeración reducirán los efectos perlescentes.

20 Un "colorante" puede ser un colorante, o preferiblemente un pigmento. En general, los colorantes pueden no proveer una impresión altamente opaca que sí puede proporcionar hacer el pigmento. Preferiblemente, un colorante en una tinta de la invención comprende al menos un pigmento. Un colorante también puede ser una mezcla de dos o más pigmentos, los cuales en combinación proporcionan un color deseado, puesto que cualquier color puede ser obtenido simplemente mezclando dos o más colores primarios entre sí. Como se define aquí, "colores primarios" significa cian, amarillo, magenta, blanco y negro. Un colorante también puede ser una mezcla de al menos un pigmento y al menos un colorante. Una persona experimentada en la técnica sabrá como seleccionar los colorantes.

25 Los pigmentos tienen preferiblemente aproximadamente 5 micrones o menos de tamaño. Partículas mayores de pigmentos pueden ser trituradas en partículas más pequeñas. Cualquier número de métodos conocidos en la técnica pueden ser utilizados para triturar los pigmentos. Métodos de ejemplo preferidos para reducir el tamaño de partícula de un pigmento incluyen mezcladores a alta velocidad, Kady Mills (dispositivo de dispersión de rotor stator), molinos coloidales, homogenizadores, microfluidizadores, sonaladores, molinos ultrasónicos, molinos de barra, molinos de bolas, 30 molinos de rodillo, molinos de bolas por vibración, atritores, molinos de arena, dispensadores varios cinéticos, molinos de tres rodillos, mezcladores Banbury, u otros métodos bien conocidos para los expertos en la técnica.

35 Un "polímero de enlazamiento" se refiere a un polímero entrecruzable que comprende grupos entrecruzables y que pueden ser entrecruzados por un agente de entrecruzamiento o por iniciación mediante un medio químico o físico (por ejemplo, humedad, calentamiento, irradiación con UV o similar) para atrapar o unir los colorantes sobre o dentro de un lente de contacto de tal manera que el término es conocido en la técnica.

40 El termino grupos de entrecruzamiento se emplea aquí en un sentido amplio y pretende abarcar, por ejemplo, grupos funcionales y grupos fotoentrecruzables o entrecruzables térmicamente, que son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica. Es bien sabido en la técnica que un par de grupos entrecruzables coincidentes pueden formar un enlace o unión covalente bajo condiciones de reacción conocidas, tales como condiciones de oxidación-reducción, condiciones de condensación por deshidratación, condiciones de adición, condiciones de sustitución (o desplazamiento), condiciones de polimerización por radicales libres, condiciones de cicloadición 2+2, condiciones de reacción de Diels-Alder, condiciones ROMP (polimerización por metátesis de apertura de anillos), condiciones de vulcanización, condiciones de entrecruzamiento catiónico, y condiciones de endurecimiento por epoxi. Por ejemplo, un grupo amino se une de forma covalente con aldehídos (base de Schiff la cual se forma a partir de un grupo aldehído y un grupo amino puede ser reducido adicionalmente); un grupo hidroxilo y un grupo amino se pueden unir covalentemente con un grupo carboxilo; el grupo carboxilo y un grupo sulfo se unen de forma covalente con un grupo hidroxilo; un grupo mercapto se une en forma covalente con un grupo amino; o un doble enlace carbono-carbono se une de forma covalente con otro doble enlace carbono-carbono.

50 El entrecruzamiento puede ocurrir por otros medios. Por ejemplo, un grupo amino y un grupo hidroxilo se pueden enlazar de forma covalente entre sí utilizando un agente de acoplamiento (por ejemplo, una carbodiimida) para formar un enlace amida. Ejemplos de carbodiimidias son 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)-carbodiimida (EDC), N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 1-ciclohexil-3-(2-morfolinoetil) carbodiimida, diisopropil carbodiimida, o mezclas de los mismos. La N-hidroxisuccinimida (NHS) o N-hidroxisulfosuccinimida pueden ser incluidos de forma deseable en la reacción de acoplamiento mediada por carbodiimida (por ejemplo EDC) para mejorar la eficiencia del acoplamiento (conjugación). Las EDC acoplan el NHS con carboxilos, resultando en un sitio activado por NHS sobre una molécula. El 55 éster NHS formado puede reaccionar con aminas para formar amidas.

5 Enlaces o uniones covalentes de ejemplo, que se forman entre parejas de grupos entrecruzables, incluyen sin limitación, alcano (enlace sencillo carbono-carbono), alqueno (doble enlace carbono-carbono), éster, éter, acetal, cetal, vinil éter, carbamato, urea, amina, amida, enamina, imina, oxima, amidina, iminoéster, carbonato, ortoéster, fosfonato, fosfinato, sulfonato, sulfinato, sulfuro, sulfato, disulfuro, sulfonamida, sulfonamida, tioéster, arilo, silano, siloxano, heterociclos, tiocarbonato, tiocarbamato, y fosfonamida.

10 Grupos de entrecruzamiento de ejemplo incluyen sin limitación, grupo hidroxilo, grupo amina, grupo amida, grupo sulfhidrilo, -COOR (R y R' son hidrógeno, o grupos C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub> alquilo), haluro (cloruro, bromuro, yoduro), cloruro de acilo, isotiocianato, isocianato, monoclorotriazina, diclorotriazina, piridina sustituida con mono o dihalógeno, diazina mono o di sustituida con halógeno, fosforamidita, maleimida, aziridina, haluro de sulfonilo, éster de hidroxisuccinimida, éster de hidroxisulfosuccinimida, imido éster, hidracina, grupo axidonitrofenilo, azida, 3-(2-piridil ditio)propionamida, glioxal, aldehído, epoxi, radicales olefinicamente insaturados.

15 Grupos entrecruzables también pueden ser grupos adecuados que contienen H reactivo. El entrecruzamiento también puede llevarse a cabo mediante especies de radicales libres generadas durante el curado por UV o térmico de la tinta. Los radicales libres resultantes podrían extraer un grupo adecuado (tal como un H reactivo) sobre, por ejemplo, el  
20 polímero de enlazamiento para formar un radical que a su vez reacciona con otras especies de tal manera que se establece otro polímero de enlazamiento para formar una estructura entrecruzada.

De acuerdo con la invención, un polímero de enlazamiento es un polímero de enlazamiento que contiene silicona con grupos entrecruzables. Un agente de enlazamiento que contiene silicona pretende describir un polímero de enlazamiento preparado a partir de una composición que contiene al menos un monómero que contiene silicona. Se encuentra que un polímero de enlazamiento que contiene silicona es más compatible con un material formador de lentes de hidrogel de silicona y/o un material de hidrogel de silicona producido de tal manera como un polímero de enlazamiento que no contiene silicona. Una tinta que comprende un polímero de enlazamiento que contiene silicona para hacer un lente coloreado con hidrogel de silicona puede causar menos estrés interno dentro del lente coloreado con hidrogel de silicona.

25 En una realización, un polímero de enlazamiento que contiene silicona de la invención es un producto de copolimerización de una mezcla polimerizable que incluye: (i) al menos un monómero vinílico hidrofílico; (ii) al menos un monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente del grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR, y combinaciones de los mismos; (iii) al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona, y (iv) uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador de polimerización (esto es un fotoiniciador o un iniciador térmico), un agente de transferencia de cadena y un solvente. La mezcla polimerizable también puede incluir un solvente que es preferiblemente el solvente utilizado en una tinta. La mezcla polimerizable puede incluir opcionalmente un monómero vinílico hidrófobo, por ejemplo, tal como 2-etoxietilmetacrilato (EOEMA).

35 Un "fotoiniciador" se refiere a un producto químico que inicia la reacción de entrecruzamiento/polimerización por radicales mediante el uso de la luz. Fotoiniciadores adecuados incluyen, sin limitación, benzoin metil éter, dietoxiacetofenona, un óxido de benzoilfosfina, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona, tipos Darocur®, y tipos Irgacure®, preferiblemente Darocur® 1173 e Irgacure® 2959.

40 Un "iniciador térmico" se refiere a una sustancia química que inicia la reacción de entrecruzamiento/polimerización por radicales libres mediante el uso de energía calórica. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, 2,2'-azobis (2,4-dimetilpentanitrilo), 2,2'-azobis (2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrilo), peróxidos tales como peróxido de benzoilo y similares. Preferiblemente, el iniciador térmico es azobisisobutironitrilo (AIBN), ácido 4,4-azobis-4-cianovalérico (VAZO 68), o 2,2'-azobisisobutironitrilo (VAZO 64). Más preferiblemente, el iniciador térmico es azobisisobutironitrilo (AIBN) o 2,2'-azobisisobutironitrilo (VAZO 64).

45 Ejemplo de monómeros que contienen siloxano incluyen, sin limitación, metacriloalquilsiloxanos, 3-metacriloxi propilpentametildisiloxano, bis(metacriloxipropil) tetrametil-disiloxano, polidimetilsiloxano monometacrilado, polidimetilsiloxano terminado en mercapto, N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]acrilamida, N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]metacrilamida, tris(pentametildisiloxianil)-3-metacrilatopropilsilano (T2), y tris(trimetilsililoxisililpropil) metacrilato (TRIS). Un monómero preferido que contiene siloxano es el TRIS, el cual se  
50 denomina 3-metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi) silano, y está representado por CAS No. 17096-07-0. El término "TRIS" también incluye dímeros del 3-metacriloxipropiltris (trimetilsiloxi) silano.

Un macrómero conocido adecuado que contiene siloxano puede ser utilizado para preparar lentes de contacto flexibles. Un macrómero que contiene siloxano particularmente preferido se selecciona del grupo consistente de Nacrómero A, Nacrómero B, Nacrómero C y Nacrómero D descritos en US 5, 760,100.

Casi cualquier monómero vinílico hidrofílico puede ser utilizado en la composición fluida de la invención. Monómeros hidrofílicos adecuados son, sin que esta sea una lista exhaustiva, acrilatos y metacrilatos de alquilo inferior ( $C_1$  a  $C_8$ ) sustituidos con hidroxilo, acrilamida, metacrilamida, acrilamidas y metacrilamidas (alquilo inferior), vinil éteres de alquilo inferior sustituidos con hidroxilo, vinilsulfonato de sodio, estirenosulfonato de sodio, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, N-vinilpirrol, N-vinil-2-pirrolidona, 2-viniloxazolona, 2-vinil-4-4'-dialquiloxazolona-5-ona, 2- y 4-vinilpiridina, ácidos carboxílicos vinílicamente insaturados que tienen un total de 3 a 5 átomos de carbono, amino (alquil inferior) (donde el término "amino" incluye también amonio cuaternario), y mono y di acrilatos y metacrilatos de (alquilo inferior) (alquilamino inferior), alcohol alílico y similares.

Entre los monómeros vinílicos hidrofílicos preferidos están N,N-dimetilacrilamida (DMA), acrilato de 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), acrilato de hidroxietilo (HEA), acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo (HPMA), clorhidrato de trimetilamonio 2-hidroxipropilmetacrilato, metacrilato de dimetilaminoetilo (DMAEMA), metacrilato de glicerol (GMA), N-vinil-2-pirrolidona (NVP), dimetilaminoetilmetacrilamida, acrilamida, metacrilamida, alcohol alílico, vinilpiridina, N-(1-1 dimetil-3-oxobutil) acrilamida, ácido acrílico, y ácido metacrílico.

Cualquier monómero vinílico adecuado conocido que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente del grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno o alquilo  $C_1$  a  $C_8$ ), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR, y combinaciones de los mismos pueden ser usados como monómeros vinílicos funcionalizadores en la presente invención. Ejemplos preferidos de tales monómeros vinílicos incluyen ácido metacrílico (MAA), ácido acrílico, glicidilmetacrilato, glicidilacrilato, HEMA, HEA, y N-hidroximetilacrilamida (NHMA).

Debe entenderse que un monómero vinílico puede ser utilizado tanto como monómero vinílico hidrofílico y como monómero vinílico funcionalizador en la composición polimerizable para preparar el polímero que contiene silicona con grupos funcionales pendientes. Preferiblemente, el monómero vinílico hidrofílico está desprovisto de grupos funcionales (por ejemplo DMA, NVP).

Cualquier agente de transferencia en cadena adecuado conocido puede ser utilizado en la presente invención. Ejemplos de agentes de transferencia en cadena preferidos incluyen mercaptoetano, mercaptoetanol, etanoditiol, propanoditiol y polidimetilsiloxano terminado en mercapto.

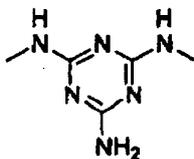
Un solvente puede ser agua, o un solvente inorgánico, una mezcla de varios solventes orgánicos, o una mezcla de agua y uno o más solventes orgánicos solubles en agua o miscibles con agua. Cualquier solvente adecuado conocido puede ser utilizado, en tanto que pueda disolver el enlazante de la tinta de la invención y ayudar en la estabilidad del colorante. Solventes de ejemplo incluyen, sin limitación, agua, acetona, alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, etc.), glicoles, cetonas, ésteres, ciclopentanona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, acetona, metil-2-pirrolidona, dimetil formamida, acetofenona, dicloruro de metileno, dimetil sulfoxido, gamma butirrolactona, dicloruro de etileno, isoforona, o-diclorobenceno, tetrahidrofurano, diacetona alcohol, metil etil cetona, acetona, 2-nitropropano, etilen glicol monoetil éter, carbonato de propileno, ciclohexanol, cloroformo, tricloroetileno, 1,4-dioxano, acetato de etilo, etilen glicol monobutil éter, clorobenceno, nitroetano, etilen glicol monometil éter, acetato de butilo, 1-butanol, metil isobutil cetona, nitrometano, tolueno, etanol, dietilen glicol, benceno, dietil éter, etalonamina, tetracloruro de carbono, propilen glicol, hexano, etilen glicol y formamida.

De acuerdo con la invención, la reacción de copolimerización para preparar un polímero enlazante que contiene silicona puede iniciarse por calor o por radiación actínica (por ejemplo UV) en una mezcla polimerizable que incluye un solvente (por ejemplo etanol o ciclopentanona), un iniciador térmico (por ejemplo AIBN) o un fotoiniciador, un agente de transferencia de cadena (por ejemplo etil mercaptano (EtSH)), un monómero vinílico hidrofílico desprovisto de grupos funcionales (por ejemplo DMA), un monómero vinílico de funcionalización que tiene al menos un grupo funcional (por ejemplo HEMA, MAA, o glicidilmetacrilato), un monómero de alcolxisilano (por ejemplo TRIS), y polidimetilsiloxano monometacrilado. Preferiblemente la reacción de polimerización no es completa, produciéndose por lo tanto un polímero enlazante que contiene silicona disuelto en un solvente que contiene preferiblemente algunos monómeros vinílicos sin reaccionar residuales. Una persona experimentada en la técnica sabrá bien como controlar el nivel de polimerización.

De acuerdo con una realización preferida de la invención, el polímero enlazante no es purificado a partir de la solución resultante después de la polimerización parcial de la mezcla polimerizable. La solución resultante que contiene el polímero enlazante que contiene silicona y monómeros vinílicos residuales se usa directamente para la preparación de una tinta de la invención.

Un "promotor de adhesión" se refiere a un compuesto (o agente de entrecruzamiento) que comprende dos o más grupos funcionales. Una molécula de entrecruzamiento puede ser utilizada para entrecruzar dos o más moléculas de monómero o polímero. Muchas reacciones de entrecruzamiento diferentes podrían ser utilizadas para producir el enlazamiento químico entre diferentes moléculas de polímero enlazantes para atrapar las partículas pigmentadas. La mayoría de los agentes de entrecruzamiento son identificados por grupos reactivos bi o multifuncionales. Por ejemplo las resinas difenólicas, de diepóxido, dimelamina, diisocianato o dialdehído podrían ser utilizadas. Los fenólicos multifuncionales tienen estructuras como siguen:  $(HOH_2CPh)_n-R_9$ , donde Ph es un grupo fenol. Epóxidos multifuncionales tienen estructuras como siguen:  $(CH_2OCH)_n-R_9$ . Los aldehídos multifuncionales tienen la siguiente

estructura:  $(\text{HCO})_n\text{-R}_9$  o  $(\text{CH}_3\text{CO})_n\text{-R}_9$ . Los isocianatos multifuncionales tienen la siguiente estructura:  $(\text{OCN})_n\text{-R}_9$ . Las resinas de melanina tiene la siguiente estructura:  $(\text{HOH}_2\text{C-Mel})_n\text{-R}_9$ , donde Mel es



- 5 Para los ejemplos anteriores  $\text{R}_9$  puede ser un hidrocarburo alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático, alifático-aromático, alcohol vinílico, vinil butiral o acetato de vinilo, y  $n$  es un número mayor de 1. Pueden utilizarse grupos funcionales mixtos (esto es, un epóxido con un isocianato).

Compuestos de isocianato de ejemplo incluyen diisocianato de hexametileno (HMDI), 2,4-tolueno diisocianato y bis (isocianato fenil) metano.

Grupos de ejemplo que contienen un epóxido pueden ser bisfenol, diepóxido y epiclorhidrina.

- 10 La tinta de la invención comprende preferiblemente uno o más monómeros o nacrómeros vinílicos, más preferiblemente al menos un monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_8$ ), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR y combinaciones de los mismos, aún más preferiblemente una mezcla de monómero vinílico de funcionalización, un monómero vinílico hidrofílico, y opcionalmente un monómero o nacrómero vinílico que contiene silicona (por ejemplo, HEMA, DMA, y TRIS (o polidimetilsiloxano terminado en monometacriloxipropilo)) con el fin de potenciar su compatibilidad con los hidrogeles de silicona. En particular, los monómeros vinílicos para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona para ser impreso se añaden a la tinta de la invención.

- 20 La tinta de la invención también puede incluir un iniciador térmico o un fotoiniciador. Cualquier fotoiniciador adecuado puede ser utilizado en las formulaciones de tinta. Ejemplos de fotoiniciadores incluyen pero no se limitan a Irgacure 2959, Irgacure 907, Irgacure 500, Irgacure 651, Irgacure 369, Darocur 1173 y Darocur 4265. Adicionalmente, pueden utilizarse combinaciones de iniciadores.

De acuerdo con la invención, un diluyente puede ser un solvente de una solución de uno o más monómeros vinílicos.

- 25 La tinta de la invención puede comprender adicionalmente uno o más componente seleccionados del grupo consistente de agentes surfactantes, humectante, antimicrobianos, agentes antioxidantes, agentes anticoagulantes y otros aditivos conocidos en la técnica.

La tinta de la invención puede ser utilizada para producir una imagen de color opaca, traslúcida o transparente.

- 30 De acuerdo con la invención, un recubrimiento coloreado, con una imagen de color, puede ser aplicado sobre la superficie de moldeado de una o más porciones del molde utilizando cualquier técnica de impresión conocida, tal como, por ejemplo, impresión por transferencia con atenuador (o impresión con atenuador) o impresión por chorro de tinta. Puede aplicarse un recubrimiento coloreado sobre la superficie de moldeado que define la superficie posterior (cóncava) de un lente de contacto o sobre la superficie de moldeado que define la superficie anterior de un lente de contacto o sobre ambas porciones de moldeado. Preferiblemente, se aplica un recubrimiento coloreado (con una imagen de color) sobre la superficie de moldeado que define la superficie anterior de un lente de contacto.

- 35 La impresión por transferencia con atenuación es bien conocida en la técnica (véase, por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos No. 3,536,386 concedida a Spivack; 4,582,402 y 4,704,017 concedida a Knapp; 5,034,166 concedida a Rawlings et al.). Un ejemplo típico de esta impresión se presenta a continuación. Una imagen es grabada sobre metal a partir de un cliché. El cliché es colocado sobre una impresora. Una vez en la impresora, el cliché es tintado bien por un sistema de conducción de pozo de tinta abierto o por una copa de tinta cerrada que se desliza a través de la imagen. Entonces, una almohadilla de silicona toma la imagen tintada del cliché y transfiere la imagen al lente de contacto. Las almohadillas de silicona están hechas de un material que comprende silicona que puede variar en elasticidad. Las propiedades del material de silicona permiten que las tintas se adhieran a la almohadilla temporalmente y se liberen completamente de la almohadilla cuando se ponen en contacto con un lente de contacto o un molde. Las estructuras de impresión de transferencia por almohadilla incluyen, pero no se limitan a, estructuras de impresión tipo Tampo (Tampo vario 90/130), sellos de goma, boquillas, cuchillas, impresión directa o impresión por transferencia tal como son conocidas en la técnica.

Cualquier almohadilla de silicona adecuada conocida o almohadilla hecha de cualquier otro material adecuado puede ser utilizada en la presente invención. Las almohadillas de silicona son disponibles comercialmente. Sin embargo, diferentes almohadillas podrían dar diferentes calidades de impresión. Una persona experimentada en la técnica sabrá como seleccionar una almohadilla para una tinta dada.

- 5 Los clichés pueden hacerse con cerámica o metales (por ejemplo, acero). Cuando un cliché está hecho de acero, sería deseable neutralizar el pH de la tinta basada en agua (por ejemplo, pH ajustado a 6.8 – 7.8) añadiendo un regulador (tal como, por ejemplo, sales de fosfato). Las imágenes pueden ser grabadas sobre un cliché de acuerdo con cualquier método conocido para una persona experimentada en la técnica, por ejemplo, por grabado químico o ablación por láser o similares. También es deseable limpiar los clichés después del uso utilizando técnicas de limpieza estándar conocidas para una persona experimentada en la técnica, tales como, por ejemplo, inmersión en un solvente, sonicación, o abrasión mecánica.

La impresión de lentes de contacto o moldes para hacer lentes de contacto utilizando un proceso de impresión con chorro de tinta se describe en la solicitud de Patente de los Estados Unidos publicada Nos. 2001/0050753, 2001/0085934, 2003/0119943, y 2003/0184710.

- 15 Después de imprimir una tinta de la invención sobre una superficie de moldeado de un molde, la tinta impresa puede ser curada por medios químicos o físicos (por ejemplo, humedad, calentamiento, irradiación actínica o similar) de acuerdo con la invención. Es deseable que la tinta impresa sea curada hasta un grado que minimice la pérdida de definición del patrón del recubrimiento coloreado resultante del llenado subsecuente del material formador del lente. Debe entenderse que una tinta de la invención debería tener una buena capacidad de transferencia del recubrimiento coloreado de un molde a un lente de contacto y una buena adhesión a los lentes moldeados.

Una “buena capacidad de transferencia de un molde a un lente de contacto” en referencia a una tinta o a un recubrimiento coloreado significa que una imagen de color impresa sobre una superficie moldeada de un molde con la tinta puede ser transferida completamente sobre un lente de contacto curado en ese molde.

- 25 Una “buena adhesión a un lente de contacto o a un lente de contacto de hidrogel de silicona” en referencia a un recubrimiento coloreado o a una tinta significa que el recubrimiento coloreado (con una imagen de color) generado sobre el lente con la tinta puede pasar al menos una prueba de frotación con el dedo, preferiblemente pasar la prueba de frotación con el dedo y una prueba de supervivencia de sonicación en alcohol.

- 30 La prueba de frotación con dedo se lleva a cabo removiendo el lente de contacto hidratado de una solución de empaque, por ejemplo, solución salina, y frotar con el dedo el lente bien entre dos dedos o con un dedo y la palma de la mano durante aproximadamente 10 segundos. La observación visible y microscópica (aproximadamente 10 X) del sangrado, desprendimiento o deslaminación del colorante indica un fallo en la prueba de frotamiento.

- 35 La prueba de sonicación en alcohol se lleva a cabo como sigue. Se sumerge un lente de contacto coloreado en 5 ml de alcohol, se somete a sonicación durante aproximadamente 1 minuto y luego se coloca en un vial que contiene solución salina regulada con borato (BBS). Después de aproximadamente 10 segundos, la solución salina se drena y se añaden aproximadamente 5 ml de BBS fresco. Después de equilibrar durante aproximadamente 5 minutos en el BBS, el lente se inspecciona en búsqueda de signos de fallo de la adhesión (por ejemplo, sangrado, desprendimiento o deslaminación del colorante).

- 40 La buena capacidad de transferencia y adhesión puede alcanzarse entrecruzando el polímero enlazante al polímero del lente y/o consiguiendo una interpenetración en la formación de la red, durante el curado del material formador del lente en el molde. Las redes de interpenetración también se forman cuando el polímero enlazante es entrecruzado con el polímero del lente.

- 45 Una “red de interpenetración de polímero (IPN)” tal como se usa aquí se refiere ampliamente a una red intrincada de dos o más polímeros al menos uno de los cuales es bien sintetizado y/o entrecruzado en la presencia del otro. Las técnicas para preparar IPN son bien conocidas para los expertos en la técnica. Para un procedimiento general, véase las Patentes de los Estados Unidos No. 4,536, 554, 4, 983,702, 5, 087,392 y 5, 656,210. La polimerización se lleva a cabo generalmente a temperaturas que varían desde aproximadamente temperatura ambiente hasta aproximadamente 145°C.

- 50 Preferiblemente, el curado de la tinta impresa sobre el molde no consume todos los grupos etilénicamente insaturados en la tinta. Los grupos etilénicamente insaturados u otros grupos entrecruzables que no hayan reaccionado a la tinta pueden copolimerizarse con monómeros vinílicos y/o macrómeros del material formador del lente cuando se cura el lente formando material en el molde.

Sin limitar esta invención a ningún mecanismo o teoría particular se cree que los enlazadores de tinta de la invención pueden formar redes de interpenetración (IPN) con el material del lente de un lente de hidrogel de silicona. La adhesión

de una tinta de la invención al lente por formación de IPN no requiere la presencia de grupos funcionales reactivos en el polímero del lente. Una imagen de color puede imprimirse primero con una tinta de la invención sobre un molde para hacer lentes de contacto y la tinta impresa es curada. Luego, se dispensa material formador de lente en el molde. El material formador de lente se deja penetrar en la tinta curada y luego se cura para formar un lente de contacto coloreado sobre el cual se transfiere la imagen de color desde el molde. El material del lente (polímero o polímeros) del lente de contacto coloreado es entrecruzado en presencia de un polímero (esto es, polímero enlazante entrecruzado en la tinta).

En una realización, puede aplicarse un recubrimiento claro transferible a una superficie de moldeo de un molde antes de aplicar la tinta por impresión por transferencia con atenuador. Un recubrimiento claro de transferencia pretende describir un recubrimiento que puede ser desprendido de la superficie de moldeo de un molde e integrarse con el cuerpo del lente de contacto moldeado en el molde. Un recubrimiento claro transferible puede ser aplicado a una superficie de moldeo del molde por cualquier técnica adecuada, tal como, por ejemplo, aspersión, impresión, frotamiento o goteo. Un recubrimiento claro transferible puede ser preparado a partir de una solución que contiene componente polimerizables y libre de cualquier colorante; un recubrimiento claro transferible con un espesor sustancialmente uniforme ( menos de 200 micrones) puede prepararse asperjando una superficie de moldeo con una solución que tiene la composición (sin colorante) de una tinta que se va a usar o una solución de prepolímero o un material formador de lente que se va a usar. Este recubrimiento transferible puede ser secado o curado opcionalmente para formar una película clara transferible (sin ningún pigmento pero opcionalmente con colorantes que incluyen colorantes reactivos). Pueden imprimirse entonces uno o más patrones coloreados sobre este recubrimiento o película transferible claros. Aplicando un recubrimiento claro transferible antes de la impresión, se puede hacer un lente coloreado en el cual los patrones coloreados impresos están embebidos justo por debajo de una película del recubrimiento claro transferible.

Tal lente puede ser más confortable para su uso y tener mucha menos susceptibilidad a que el colorante se escape del lente coloreado.

Alternativamente, puede imprimirse directamente una imagen de color con una tinta de la invención sobre un lente de contacto de hidrogel de silicona preformado para producir un lente de contacto coloreado. La tinta de impresión se deja penetrar al menos parcialmente en el material del lente de un lente de contacto y luego se cura (entrecruzamiento). El curado puede ser activado por radiación UV o calor. El polímero de enlazamiento en la tinta es entrecruzado en presencia del material del lente del hidrogel de silicona para formar IPN.

Un "material formador de lente" se refiere a una "composición polimerizable que puede ser curada (esto es, polimerizada y/o entrecruzadas) térmica o actínicamente para obtener un polímero entrecruzado. Los materiales formadores de lentes son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica. De acuerdo con la invención, un material formador de lente comprende al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona.

Un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado también puede producirse imprimiendo una imagen de color de alta calidad directamente sobre el lente de contacto utilizando una tinta de la invención. Un lente de contacto puede ser claro antes de que se imprima sobre el mismo. Alternativamente, un lente de contacto puede ser tintado antes de que se imprima sobre el mismo. Esto es, un colorante puede haber sido añadido a ese lente utilizando métodos que son bien conocidos en la técnica antes de que se imprima sobre el lente utilizando un método de impresión de la invención.

Los factores que pudieran influenciar la calidad de la impresión y la adhesión de la tinta a los lentes incluyen pero no se limitan al peso molecular, distribución de peso molecular, composición del polímero enlazante, composición del lente, tipo del solvente y contenido tanto en el lente como en la tinta. Se espera que los solventes que hinchan el material del lente potencien la penetración del polímero enlazante dentro del lente. Adicionalmente la cantidad y características de tamaño de partícula del pigmento en las tintas también puede afectar la calidad de la impresión y la adhesión.

En una realización preferida, un método de la invención comprende adicionalmente una etapa de aplicar un recubrimiento claro que cubre al menos la porción coloreada de la superficie del lente. Una solución clara puede ser formada sobre la zona central o sobre la superficie total del lente aplicando una capa de una solución polimerizable clara libre de cualquier colorante sobre la superficie del lente que tiene impresiones a color y luego polimerizar la capa de la solución polimerizable clara. Una capa clara puede minimizar el escape de colorante y puede potenciar el confort del usuario.

En un aspecto adicional preferido, la presente invención proporciona una tinta para impresión por transferencia con atenuador de un hidrogel de silicona. La tinta de la presente invención también tiene una buena adhesión a un lente de contacto, preferiblemente a un lente de contacto de hidrogel de silicona. La tinta de la invención comprende al menos un colorante, al menos un primer monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR y combinaciones de los mismos; un polímero enlazante que contiene silicona, un promotor de adhesión, y opcionalmente un diluyente, en donde el polímero enlazante que contiene silicona es un producto de copolimerización de una mezcla polimerizable que incluye (i) al menos un monómero vinílico hidrofílico; (ii) al menos un monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos

5 un grupo funcional seleccionado del grupo consistente del grupo hidroxilo –OH, grupo amino –NHR (donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> o C<sub>8</sub>), grupo carboxílico –COOH, grupo epoxi, grupo amida – CONHR, y combinaciones de los mismos; (iii) al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona; y (iv) uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia en cadena, y un solvente.

10 En una realización preferida de la invención, una tinta de la invención comprende: un solvente en una cantidad que va desde 25% a 99% en peso, preferiblemente de 40% a 75% en peso, más preferiblemente de 50% a 60% en peso; un polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable en una cantidad que va de 1% a 50% en peso, preferiblemente de 10% a 40 % en peso, más preferiblemente de 20% a 35% en peso; un colorante en una cantidad que va de 2% a 25% en peso, preferiblemente de 4% a 15% en peso; y un iniciador de polimerización en una cantidad que va desde aproximadamente 0 a 15% peso, preferiblemente de 0.5% a 10% en peso, más preferiblemente de 2% a 7% en peso.

Esta invención tiene utilidad para la producción de lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados. Tales lentes pueden ser lentes de contacto de uso prolongado, lentes de contacto de uso diario y/o dispositivos protésicos oculares.

15 La divulgación previa permitirá a una persona con experiencia ordinaria en la técnica poner en práctica la invención. Con el fin de capacitar mejor al lector para entender las realizaciones específicas y ventajas de la misma, se sugiere referirse a los siguientes ejemplos. Los porcentajes en las formulaciones están basados en porcentajes en peso a menos que se especifique otra cosa.

#### **Ejemplo 1: Síntesis de macrómero que contiene silicona**

20 51.5 g (50 mmol) del perfluoropoliéter Fomblin® ZDOL (de Ausimont S.p.A, Milán) que tiene un peso molecular promedio de 1.030 g/mol y contiene 1.96 meq/g de grupos hidroxilo de acuerdo con la titulación hasta grupo final se introduce en un matraz de tres bocas con 50 mg de dilaurato de dibutil estaño. El contenido del matraz es sometido al vacío hasta aproximadamente 20 mbar con agitación y se descomprime subsecuentemente con argón. Esta operación se repite dos veces. Se añaden subsecuentemente 22.2 g (0.1 mol) de diisocianato de isoforona recién destilado mantenido bajo argón en una contracorriente de argón. La temperatura en el matraz se mantiene por debajo de 30°C enfriando con un baño de agua. Después de agitación durante la noche a temperatura ambiente, la reacción se completa. La titulación de isocianato da un contenido de NCO de 1.40 meq/g (teoría: 1.35 meq/g).

30 202 g del polidimetilsiloxano terminado en  $\alpha$ ,  $\omega$ -hidroxipropilo KF-6001 de Shin-Etsu que tiene un peso molecular promedio de 2.000 g/mol (1.00 meq/g de grupos hidroxilo de acuerdo con la titulación) se introducen en un matraz. El contenido del matraz se somete a vacío hasta aproximadamente 0.1 mbar y se descomprime con argón. Esta operación se repite dos veces. El siloxano desgasificado se disuelve en 202 ml de tolueno recién destilado mantenido bajo argón, y se añaden 100 mg de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL). Después de una homogenización completa de la solución, todo el perfluoropoliéter que había reaccionado con el diisocianato de isofrona (IPDI) se añade bajo argón. Después de agitación durante la noche a temperatura ambiente, se completa la reacción. El solvente es terminado bajo alto vacío a temperatura ambiente. La microtitulación muestra 0.36 meq/g de grupos hidroxilo (teoría 0.37 meq/g).

35 13.78 g (88.9 mmol) de metacrilato de 2-isocianoetilo (IEM) se añaden bajo argón a 247g del copolímero de tres bloques polisiloxano-perfluoropoliéter-polisiloxano terminado en  $\alpha$ ,  $\sigma$ -hidroxipropilo (un polímero de tres bloques de promedio estequiométrico, pero también están presentes otras longitudes de bloque). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante tres días. La microtitulación no muestra entonces más grupos isocianato (límite de detección 0.01 meq/g). Se encontraron 0.34 meq/g de grupos metacrilato (teoría 0.34 meq/g).

40 El macrómero preparado de esta manera es completamente incoloro y claro. Puede ser almacenado en aire y a temperatura ambiente durante varios meses en ausencia de luz sin ningún cambio en su peso molecular.

#### **Ejemplo 2: Síntesis de un polímero enlazante que contiene silicona**

Se prepara un polímero enlazante en un lote individual como sigue. Una mezcla de los componentes listados en la Tabla 1 se hace reaccionar a 40°C bajo flujo de nitrógeno.

45

# ES 2 398 512 T3

Tabla 1

Enlazante No.	HEMA	TRIS	DMA	V68	EtSH	Acetona	Etanol
1	0	35.58	8.90	0.20	0.32	0	55.00
2	0	8.90	35.58	0.20	0.32	0	55.00
3	19.41	19.41	20.00	0.26	0.42	0	40.50
4	18.17	18.17	18.17	0.25	0.24	45.00	0
5	14.94	13.94	20.92	0.20	0	0	50.00
6	17.43	12.95	19.42	0.20	0	0	50.00
7	19.92	11.95	17.93	0.20	0	0	50.00
8	22.41	10.92	16.47	0.20	0	0	50.00
9	17.43	12.95	19.42	0.20	0	0	50.00
10	14.68	14.68	15.12	0.20	0.32	0	55.00
11	20.76	15.42	23.13	0.20	0.48	0	40.00

TRIS = metacrilato de tris(trimetil)iloxisililpropilo;

V68 = ácido 4,4-azobis-4-cianovalérico;

EtSH = etil mercaptano

## Preparación de tinta

- 5 Las tintas se preparan mezclando una solución del polímero enlazante obtenido más arriba sin separación ni purificación del polímero enlazante sintetizado con otros componentes de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 2.

Tabla 2

Tinta No.	Enlazante No.	Diluyente	HDI	Pigmento
1	4	HEMA	Si	1.74% azul PCN
2	2	Acetona	0	2.60% azul PCN
3	1	Etanol	0	2.91% azul PCN
4	3	Etanol	Si	4.02% Micro bronce
5	5	Etanol	Si	5.25% Micro bronce
6	6	Etanol	Si	4.44% Micro bronce

## ES 2 398 512 T3

(continuación)

Tinta No.	Enlazante No.	Diluyente	HDI	Pigmento
7	7	Etanol	0	5.00% Micro bronce
8	8	Etanol	Si	4.78% Micro bronce
9	9	Etanol	Si	4.4% azul PCN, 0.25% TiO <sub>2</sub> *
10	9	Etanol	Si	4.4% azul PCN, 0.25% TiO <sub>2</sub> *
11	9	Formulación de lente #	Si	2.4% azul PCN, 0.25% TiO <sub>2</sub> *
12	9	Formulación de lente #	Si	2.4% azul PCN, 0.25% TiO <sub>2</sub> *
13	10	Ninguno	0	9.79% Micro Russet
14	10	Etanol	0	1.8% azul PCN, 0.10% TiO <sub>2</sub> *
15	11	Formulación de lente #	Si	8.91% Micro Russet
16	11	Formulación de lente #	Si	8.91% Micro Russet
Azul PCN triturado; # de lentes que forma el material preparado en este ejemplo.				

- 5 Las formulaciones de tinta en las que se usa HDI se añaden a un nivel de cerca de 4%. El enlazante y el diluyente se añaden en una proporción (enlazante: diluyente) en el rango de 1.6:1 hasta 3.4:1, ajustándose el valor para dar la viscosidad e intensidad de color necesario para una buena transferencia del patrón de impresión al lente. Los pigmentos Micro Bronce y Micro Russet se obtienen a partir de Englehard Corporation de Iselin, New Jersey. El azul PCN y el TiO<sub>2</sub> son suministrados por Sun Chemical, el TRIS por Shin-Etsu.

### Material formador de lente

- 10 El macrómero que contiene siloxano preparado en el ejemplo 1 se utiliza en la preparación de un material formador de lente, que comprende 25.92% del macrómero que contiene siloxano preparado en el ejemplo 3, 19.25% de TRIS, 28.88% de DMA, 24.95% de etanol desnaturalizado y 1.0% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-o-eno (Darocur 1173).

### Preparación de lentes de hidrogel de silicona coloreados

- 15 Porciones de curva base (mitades del molde más macho) de moldes de lentes de polipropileno son impresos con almohadilla con una tinta listada en la Tabla 2. En la mayoría de los casos, las mitades de molde macho son tratados con corona. En algunos experimentos, la tinta impresa sobre la mitad de molde macho es sometida a un tratamiento de curado térmico (esto es aproximadamente 45 minutos a 85°C en agua). Las porciones hembra de los moldes son llenadas con aproximadamente 100 microlitros de material formador de lente preparado. Las mitades de molde son combinadas y cerradas. Los moldes son colocados entonces bajo una lámpara UV durante 45 minutos e irradiadas a 3.0 mW/cm<sup>2</sup>. Después del curado, los lentes son desmoldeados e hidratados en solución salina de borato (BBS). Los resultados se muestran en la Tabla 3.
- 20

Tabla 3

Tinta No.	Corona *	Curado #	Resultados
4	Si	N/A	Sin impresión. Almohadilla no toma tinta del cliché
2	Si	No	Dispersión de tinta por contacto con el lente en formación

(continuación)

Tinta No.	Corona *	Curado #	Resultados
1	Si	No	Dispersión de tinta por contacto con la formulación del lente
3	Si	Si	Buena calidad de impresión, buena transferencia de impresión al lente
5	Si	Si	Impresión permanece sobre la mitad del molde de la curva base
6	Si	Si	Impresión permanece sobre la mitad del molde de la curva base
7	Si	Si	Impresión permanece sobre la mitad del molde de la curva base
8	Si	Si	Impresión permanece sobre la mitad del molde de la curva base
9	Si	Si	Impresión permanece sobre la mitad del molde de la curva base
9	Si	No	Impresión permanece sobre la mitad del molde de la curva base
9	Si	Si	Pobre calidad de impresión. Buena transferencia de impresión al lente
9	Si	No	Pobre calidad de impresión. Buena transferencia de impresión al lente
10	Si	Si	Dispersión de la tinta por contacto con la formulación del lente
10	Si	Si	Dispersión de tinta por contacto con la formulación del lente
11	Si	Si	Buena calidad de impresión. La impresión permanece sobre la mitad del molde
11	No	Si	Buena impresión de calidad. Buena transferencia de impresión al lente
*Los moldes son retratados con corona. # de tinta impreso sobre un molde se cura térmicamente.			

**Ejemplo 3: Síntesis de un polímero enlazante que contiene silicona**

5 Se prepara un polímero enlazante en un lote individual como sigue. Una mezcla de 20.38% de HEMA, 14.87% de TRIS, 22.10% de DMA, 0.19% de Vazo 64, 0.33% de EtSH, 42,13% de ciclopentanona se hace reaccionar a 40°C bajo flujo de nitrógeno.

Preparación de tinta

10 Las formulaciones de activación se preparan mezclando los componentes listados en la Tabla 4. Las tintas se preparan mezclando (1) una solución de polímero enlazante obtenida más arriba sin separación y purificación del polímero enlazante sintetizado de otros componentes sin reaccionar; y (2) otros componentes (pigmento Mearlin Microrusset 9450M de Engelhard, ciclopentanona, formulación de activación listada en Tabla 4) de acuerdo con la formulación mostrada en la Tabla 5.

Tabla 4

Activación No.	1	2	3
HEMA	29.6	33.6	28.2
TRIS	22.0	24.8	21.0
DMA	33.4	37.8	31.8
HDI	15.0	0	0
Darocur 1173	0	3.8	19.0

Tabla 5

Tinta No.	17	18	19
Polímero enlazante	55.8	50.8	55.8
Ciclopentanona	8.4	9.3	8.4
Pigmento	8.8	9.9	8.9
Activación No. 1	26.8	0	0
Activación No. 2	0	30.0	0
Activación No. 3	0	0	26.9

## 5 Material formador de lente

El macrómero que contiene siloxano preparado en el Ejemplo 1 se utiliza en la preparación de un material formador de lente, que comprende 25.92% del macrómero que contiene siloxano preparado en el Ejemplo 3, 19.25% de TRIS, 28.88% de DMA, 24.95% de etanol desnaturalizado y 1.0% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-o-eno (Darocur 1173).

Preparación de lentes de hidrogel de silicona coloreados

## 10 (A) Curado térmico de la tinta.

Las porciones de curva base (mitades de molde macho) de los moldes de lentes de polipropileno se imprimen con atenuador con la tinta # 17. Un patrón de color de FreshLook se imprime sobre las mitades de molde macho. La tinta impresa sobre las mitades de molde macho se somete a un tratamiento de curado térmico (esto es, aproximadamente 45 minutos a 85°C en aire). Las porciones hembra de los moldes se llenan con aproximadamente 100 microlitros del material de formación de lente preparado. Las mitades de molde son combinadas y cerradas. El patrón impreso se retiene por completo, aún después de dejar los moldes llenos durante una hora antes del curado. Los moldes son colocados entonces bajo una lámpara UVA durante 40 minutos e irradiados a 3.0 mW/cm<sup>2</sup> desde arriba y desde abajo. Después del curado, los moldes son abiertos y las mitades de los moldes con los lentes en los mismos son colocadas en isopropanol a 100% durante 3 horas. Después de este tiempo, los lentes son desprendidos de las mitades de los moldes y enjuagados en agua DI dos veces (30 minutos cada ciclo de enjuague). Toda la tinta se transfiere desde el molde hacia el lente y el patrón de definición impreso se retiene por completo. Los lentes coloreados lucen cosméticamente aceptables. Los lentes son colocados entonces en solución salina regulada con fosfato y sometidos al autoclave a 123 °C durante 20 minutos. Después de someter al autoclave, algunos lentes son sometidos a pruebas de adhesión (tanto la prueba de frotación con dedo como la prueba de supervivencia a la sonicación en alcohol. Como se describió más arriba. Todos los lentes de prueba pasaron las pruebas de adhesión.

## (B) Curado por UV de la tinta

- 5 Las porciones de curva base (mitades macho del molde) de los moldes de lente de polipropileno son impresos con atenuador con una tinta (tinta 18 o 19 según la lista de la Tabla 5). Se imprime un patrón de color de FreshLook en las mitades macho del molde. Las mitades macho del molde impresas son colocadas en un tubo UV (lámparas UVA en la parte inferior y superior) a la intensidad máxima (aproximadamente  $3.0 \text{ mW/cm}^2$ ). Las dos mitades del molde son retiradas del túnel UV en diferentes tiempos y se revisa el nivel de curado llenando con el material formador del lente el molde (esto es, las mitades hembra del molde son llenadas con aproximadamente 100 microlitros del material formador de lente preparado y luego las mitades de molde son combinadas y cerradas). La pérdida del patrón de definición es un signo de tinta no curada. Las tintas impresas (bien con las tintas 18 y 19) son enjuagadas inmediatamente después de añadir el material formador del lente.
- 10 Las porciones de curva base (mitades macho del molde) de moldes de lentes de polipropileno son impresas con atenuador con una tinta (tinta 18 o 19 según la lista de la Tabla 5). Se imprime un color de patrón de FreshLook sobre las mitades macho del molde. La tinta impresa sobre la mitad macho del molde es sometida a un tratamiento de curado por UVB (lámpara Hamamatsu con filtro de 298 nm, distancia de 30 mm desde la guía de luz hasta el difusor, 11 mm desde el difusor hasta la parte superior de la mitad del molde). Se obtienen dos intensidades diferentes cambiando el tamaño de la apertura de un obturador (100% de apertura, se estima que es aproximadamente  $66 \text{ mW/cm}^2$ ; y 12% de abertura, se mide y se encuentra que es  $10 \text{ mW/cm}^2$ ). Se usan diversos tiempos de exposición (véase Tabla 6) y los resultados del curado de tinta se muestran en la Tabla 6.
- 15

Tabla 6

Tinta No.	Abertura de obturador	Tiempo de exposición	Curado de tinta
18	12%	1 minuto	Fallido
		2 minutos	Fallido
		3 minutos	Fallido
		4 minutos	Fallido
		5 minutos	Fallido
	100%	1 minuto	Fallido
		2 minutos	Fallido
		5 minutos	Fallido
		10 minutos	Pasa
19	12%	1 minuto	Fallido
		2 minutos	Fallido
		3 minutos	Parcialmente fallido (bordes)
		4 minutos	Parcialmente fallido (bordes)
		5 minutos	Pasa
	100%	5 minutos	Pasa
		2 minutos	Pasa

(continuación)

Tinta No.	Abertura de obturador	Tiempo de exposición	Curado de tinta
19		45 segundos	Pasa
		40 segundos	Parcialmente fallido (bordes)
		30 segundos	Pasa

5 Solamente las mitades de molde con tinta curada en los mismos (véase Tabla 6) se utilizan para hacer lentes coloreados. Las porciones hembra de los moldes son llenadas con aproximadamente 100 microlitros del material formador de lentes preparado. Las mitades de molde hembra y macho son combinadas y cerradas. Los moldes se colocan entonces bajo una lámpara UVA durante 40 minutos y se irradian a 3.0 mW/cm<sup>2</sup> desde la parte superior y desde la inferior. Después del curado, los molde son abiertos y las mitades de moldes con lentes dentro de los mismos se colocan en isopropanol al 100% durante 3 horas. Después de este tiempo, los lentes son desprendidos de las mitades del molde y enjuagados en agua DI dos veces (30 minutos cada ciclo de enjuague). Para ambas tintas (tintas 18 y 19), la impresión no se transfiere completamente desde el molde a los lentes. La mayor parte de la tinta impresa permanece en el molde, especialmente en el centro del patrón, cerca de la zona óptica, mientras que los bordes se transfieren mejor. Después de las etapas de hinchar con isopropanol y enjuague con agua, los lentes muestran una impresión muy pobre y una adhesión muy pobre.

15 Se cree que la diferencia en la transferencia entre los curados térmicos y UV pueden deberse al consumo diferencial de grupos etilénicamente insaturados del polímero enlazante y de los monómeros vinílicos y/o debido a la presencia o ausencia de un agente de entrecruzamiento (HDI). En el caso del curado térmico el promotor de la adhesión (por ejemplo, HMDI) reacciona con los grupos funcionales del polímero enlazante y los monómeros vinílicos a la vez que consume mínimamente grupos etilénicamente insaturados que pueden reaccionar adicionalmente con un material formador de lente durante la etapa de curado del material de formación de lente para formar un lente, produciendo una buena adhesión del recubrimiento coloreado al lente así como una buena transferencia del recubrimiento coloreado desde el molde hacia el lente.

#### Ejemplo 4; Síntesis de un polímero enlazante que contiene silicona

25 Se prepara un polímero enlazante en un lote individual como sigue. Se hace reaccionar una mezcla de 20.82% de HEMA, 15.46% de TRIS, 23.20 de DMA, 0.20% de azobisisobutironitrilo (AIBN), 0.22% de EtSH, 40,11% de etanol, a 55°C durante 7 horas bajo flujo de nitrógeno, luego se retira del calor y se estabiliza con 120 ppm de TEMPO (4-hidroxi-2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidiniloxi, radicales libres) (CAS# 2226-96-2)

#### Preparación de pasta de tinta

Una dispersión de pigmento se prepara triturando pigmentos (3.11% en peso de azul de ftalocianina; 18.24% en peso de dióxido de titanio) con un solvente (78.65% en peso de etanol) en un molino de bolas durante un día.

30 La solución de polímero de enlazamiento (61.15% en peso) obtenida más arriba sin separación ni purificación del polímero de enlazamiento sintetizado de otros componentes sin reaccionar se añade a la dispersión (38.85% en peso). Se mezclan exhaustivamente para formar las pastas no reactivas.

#### Preparación de la tinta e impresión

35 La pasta de tinta es "activada" o se hace reactiva mediante la introducción de una solución de activación (28.84% HEMA, 21.71% de TRIS, 32,32% de DMA, 17.12% de HDI, y 0.1% de Vazo 64), con la solución de activación que comprende 21% de la tinta resultante. La solución de activación se añade a la pasta y se mezcla inmediatamente antes de la impresión (tinta A).

40 Se prepara una segunda tinta (tinta B): se prepara primero una pasta no reactiva por trituración, en un molino de bolas, de una mezcla de 24.4% de lactato de etilo, 64.15% de enlazante basado en HEMA, 0.07% de azul de PCN, 0.73% de TiO<sub>2</sub>, 1.85% de óxido de hierro rojo (D605), 8.77% de óxido de hierro amarillo (D641); y luego añadiendo una solución de activación (75.7% de HEMA, 8.45% de EOEMA, 15.42% de HDI, 0.43% de VAZO 64). La tinta de control terminada contiene 21.1% de solución de activación.

5 El enlazante basado en HEMA se prepara polimerizando una composición que comprende 38.33% de HEMA, 4.20% de EOEMA (metacrilato de 2-etoxietilo), 0.32% de ME (2-mercapto etanol), 0.21% de AIBN (azobis (isobutironitrilo), y 56.93% de ciclopentanona, de acuerdo con un procedimiento similar descrito en la Patente de los Estados Unidos No. 4,668,240 (la reacción de polimerización puede ser detenida añadiendo monoetilhidroquinonas). La solución de polímero enlazante basado en HEMA obtenida más arriba sin separación ni purificación del polímero de enlazamiento sintetizado de otros componentes sin reaccionar se añade a la pasta de tinta y se mezcla inmediatamente antes de la impresión.

#### Material de formación del lente

10 El macrómero que contiene siloxano preparado en el Ejemplo 1 se usa en la preparación de un material para formación de lente, que comprende 25.92% del macrómero que contiene siloxano preparado en el Ejemplo 3, 19.25 de TRIS, 28.88% de DMA, 24.95% de etanol desnaturalizado y 1.0% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-o-eno (Darocur 1173).

#### Impresión y curado térmico de la tinta

15 Las porciones de curva base (mitades macho del molde) de los moldes de lentes de polipropileno son impresos con atenuación con una tinta. La tinta impresa sobre las mitades macho del molde son sometidas a un tratamiento de curado térmico (esto es aproximadamente 45 minutos a 85°C en un horno). Las porciones hembra de los moldes son llenadas con el material formador de lentes preparado. Las mitades del molde son combinadas, cerradas, se dejan en reposo durante treinta minutos para permitir que el material formador del lente haga permeación con la impresión, y luego se cura con luz UV. Después del curado, los moldes son abiertos y las mitades de molde con los lentes sobre los mismos son colocadas en isopropanol a 100% durante 3 horas para extracción. Después de este tiempo, los lentes son desprendidos de las mitades del molde y enjuagados dos veces en agua DI (30 minutos cada ciclo de enjuague). Los lentes coloreados así producidos son sometidos adicionalmente a tratamiento con plasma, hidratación y esterilización.

25 Toda la tinta es transferida del molde al lente y la definición del patrón impreso se retiene completamente. La tinta B migra ligeramente hacia el material en volumen de un lente coloreado mientras que la tinta A permanece sustancialmente en el lado de la curva base de un lente coloreado. Los lentes coloreados lucen cosméticamente aceptables. Todos los lentes probados pasan las pruebas de adhesión (lentes hinchados en IPA en vez de metanol) y pruebas de toxicidad.

Todos los lentes coloreados de prueba tienen propiedades mecánicas, Dk, y de permeabilidad a los iones equivalentes a los lentes de control sin impresión y hechos a partir del mismo material de formación del lente.

30 Los parámetros del lente (diámetro, radio de la curva base, espesor del centro) de los lentes coloreados impresos con la tinta A tienen la coincidencia más cercana con los lentes de control, mientras que los parámetros de lente de los lentes coloreados impresos con la tinta B tienen más de una desviación estándar por encima de esos lentes de control.

35 Se examina la tensión interna inducida por la impresión como sigue. Una banda delgada del lente coloreado con impresión o un lente sin impresión se corta transversalmente y se deja equilibrar en una solución salina. Luego, la forma de una banda delgada de un lente coloreado se compara con la forma de una banda delgada de un lente sin color (lente de control). Se encuentra que las secciones transversales de los lentes coloreados impresos bien con tinta A o con tinta B muestran distorsiones en su forma, en comparación con los lentes de control, indicando que hay algunas tensiones internas inducidas por la impresión. Sin embargo, la tensión interna observada en el lente coloreado impreso con la tinta B es más severa que la observada en el lente coloreado impreso con la tinta A, indicando que un polímero enlazante que contiene silicona puede ser más compatible con un material para formación de lente de hidrogel de silicona y/o un material de hidrogel de silicona así producido que un polímero enlazante que no contiene silicona. Esta diferencia en la tensión interna inducida por la impresión puede explicar la diferencia en el cambio en parámetros de lente inducida por la impresión.

#### Ejemplo 5: Síntesis de un polímero de enlazamiento que contiene silicona

45 Se prepara un polímero de enlazamiento en un lote individual como sigue. Una mezcla de 21.21% de HEMA, 15.75% de TRIS, 23.63% de DMA, 0.12% de azobisisobutironitrilo (AIBN), 0.22% de EtSH, 38.95% de etanol se hace reaccionar a 53°C durante 44 horas bajo flujo de nitrógeno, luego se remueve del calor y se estabiliza con 120 ppm de TEMPO (4-hidroxi-2,2,6,6,-tetrametil-1-piperidiniloxi, radical libre) (CAS# 2226-96-2).

#### Preparación de pasta de tinta color avellana

50 Una dispersión de pigmento se prepara triturando en un molino de bolas una mezcla de 0.07% de azul PCN, 0.73% de TiO<sub>2</sub>, 1.85% de óxido de hierro rojo (D605), 8.77% de óxido de hierro amarillo (D641), 24.4% de etanol y 64.15% del polímero de enlazamiento que contiene silicona preparado más arriba (sin separación y purificación del polímero de enlazamiento sintetizado o de otros componente sin reaccionar).

Preparación de pasta de tinta verde

Se prepara una dispersión de pigmento triturando en un molino de bolas una mezcla de 0.03% de azul PCN, 8.08% de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (E240), 28.5% de etanol y 63.36% del polímero de enlazamiento que contiene silicona preparado más arriba (sin separación y purificación del polímero de enlazamiento sintetizado de otros componentes sin reaccionar).

5 Solución de activación

Se prepara una solución de activación que contiene 29.64% de HEMA, 22.31% de TRIS, 33.21% de DMA, 14.83% de HDI y 0.1% de Vazo 64.

Material formador de lente

10 El macrómero que contiene siloxano preparado en el Ejemplo 1 se usa en la preparación de un material formador de lente, que comprende 25.92% del macrómero que contiene siloxano preparado en el Ejemplo 3, 19.25% de TRIS, 28.88 de DMA, 24.95% de etanol desnaturalizado y 1.0% de 2-hidroxi-2-metil-1-fenil-o-eno (Darocur 1173).

Preparación de lentes de hidrogel de silicona coloreados

15 La pasta de tinta es "activada", o se hace reactiva mediante la introducción de una solución de activación preparada más arriba, con la solución de activación que comprende 21% de la tinta resultante. La solución de activación se añade a la pasta y se mezcla inmediatamente antes de la impresión.

20 Las porciones de curva base (mitades macho del molde) de los moldes de lente de polipropileno son impresos con atenuación con una de las tintas antes preparadas. La tinta impresa sobre las mitades macho del molde se somete a un tratamiento de curación térmica (esto es, aproximadamente 45 minutos a 90°C en un horno). Las porciones hembra de los moldes son llenadas con el material de formación de lentes antes preparado y se cierra con las mitades macho de molde correspondiente con la impresión curada sobre las mismas. Después de cerrar los moldes, el material de formación de lente en cada molde es curado para formar un lente coloreado. Los lentes coloreados así producidos son sometidos adicionalmente a extracción, tratamiento con plasma, hidratación y esterilización.

25 En los experimentos se utilizan diversa geometrías de curado, mitades de moldes macho o hembra localizados en la parte inferior del molde para curado a través de la parte superior (por encima del molde) o desde la parte inferior (por debajo del molde). No hay una diferencia significativa entre todas las configuraciones de curado.

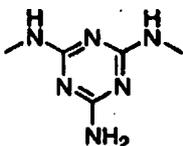
30 Se llevan a cabo dos experimentos paralelos para examinar el efecto de enfriar el molde de impresión antes de llenarlo con un material formador de lente, uno con mitades de molde que tienen impresión sobre los mismos que son enfriados durante 2 horas después del curado térmico de las tintas y el otro con las mitades de molde con impresiones sobre las mismas sin enfriamiento después del curado térmico de las tintas. No hay una diferencia notable entre los dos experimentos.

35 En una serie de experimentos, las mitades macho del molde son sometidos a tratamiento con corona antes de la impresión con tintas. Como todos los otros experimentos con las mitades macho del molde sin pretratamiento con corona, todas las tintas son transferidas desde el molde hasta el lente y la definición del patrón impreso se mantiene sustancial o completamente. Sin embargo, con el pretratamiento por corona de los moldes, las tintas impresas tienden a permanecer sustancialmente o sustancialmente cerca de la superficie de la curva base de los lentes coloreados así producidos. Sin el pretratamiento por corona de los moldes, las tintas impresas pueden migrar ligeramente hacia el material en volumen de un lente coloreado así producido. Se entiende que una migración significativa de las tintas impresas puede afectar adversamente la apariencia cosmética de un lente coloreado, especialmente su consistencia en la producción. El pretratamiento por corona de los moldes antes de la impresión puede reducir esta migración.

40 Todos los lentes coloreados lucen cosméticamente aceptables. Todos los lentes probados pasan las pruebas de adhesión (lente hinchado en IPA en vez de metanol).

45 El estrés interno inducido por la impresión es examinado de acuerdo con el procedimiento descrito en el Ejemplo 4. Todos los lentes coloreados muestran algún estrés interno producido por la impresión. Hay alguna mejora en la reducción del estrés interno inducido por la impresión con la modificación de la formulación de la tinta, en comparación con el Ejemplo 4.

## REIVINDICACIONES

1. Una tinta que comprende al menos un colorante; al menos un primer monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR y combinaciones de los mismos; un polímero enlazante que contiene silicona, y opcionalmente un diluyente, en donde el polímero enlazante que contiene silicona es un producto de copolimerización de una mezcla polimerizable que incluye
- (i) al menos un monómero vinílico hidrofílico;
  - (ii) al menos un monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente del grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR, y combinaciones de los mismos;
  - (iii) al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona; y
  - (iv) opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia en cadena, y un solvente
2. La tinta de la reivindicación 1, caracterizada porque el monómero vinílico hidrofílico está privado de grupos funcionales, donde el monómero vinílico de funcionalización es seleccionado del grupo consistente de ácido metacrílico, ácido acrílico, glicidilmetacrilato, glicidilacrilato, 2-hidroxiethyl-metacrilato, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxipropilo, N-hidroxiethylacrilamida y mezclas de los mismos.
3. La tinta de la reivindicación 2, caracterizada porque el monómero vinílico hidrofílico es DMA o NVP.
4. La tinta de la reivindicación 3, caracterizada porque el monómero vinílico de funcionalización es HEMA o HEA.
5. La tinta de la reivindicación 2, caracterizada porque el monómero o macrómero que contiene siloxano es metacriloxialquilsiloxano, 3-metacriloxi propilpentametildisiloxano, bis(metacriloxipropil)tetrametil-disiloxano, polidimetilsiloxano monometacrilado, polidimetilsiloxano terminado en mercapto, N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]acrilamida, N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]metacrilamida, tris(pentametildisiloxianil)-3-metacrilatopropil-silano (T2), tris(trimetilsililoxisililpropil) metacrilato, o una combinación de los mismos.
6. La tinta de la reivindicación 2, caracterizada porque la mezcla polimerizable comprende un solvente, un iniciador térmico o un fotoiniciador, y un agente de transferencia en cadena.
7. La tinta de la reivindicación 1 que comprende un promotor de adhesión, en donde el promotor de adhesión es un compuesto difenólico, un compuesto diepóxido, un compuesto dimelamina, un compuesto diisocianato, o un compuesto dialdehído. (HOH<sub>2</sub>CPh)<sub>n</sub>-R<sub>9</sub>, (CH<sub>2</sub>OCH)<sub>n</sub>-R<sub>9</sub>, (HCO)<sub>n</sub>-R<sub>9</sub> o (CH<sub>3</sub>CO)<sub>n</sub>-R<sub>9</sub>, (OCN)<sub>n</sub>-R<sub>9</sub>, o (HOH<sub>2</sub>C-Mel)<sub>n</sub>-R<sub>9</sub>, donde Ph es un grupo fenol, donde R<sub>9</sub> es un radical C<sub>1</sub>-C<sub>35</sub> alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o alifático-aromático, un radical alcohol vinílico, un radical vinil butiral o un radical acetato de vinilo, donde n es un número mayor de 1, y
- donde Mel es
- 
8. La tinta de la reivindicación 7, caracterizada porque el promotor de adhesión es diisocianato de hexametileno, diisocianato de 2,4-tolueno, bis (isocianato fenil) metano, bisfenol, diepóxido, epíclorhidrina, o combinaciones de los mismos.
9. La tinta de la reivindicación 1, caracterizada porque la tinta incluye uno o más monómeros o macrómeros vinílicos, un fotoiniciador y un iniciador térmico.
10. La tinta de la reivindicación 9, caracterizada porque la tinta incluye una mezcla de monómeros vinílicos que tiene un monómero vinílico de funcionalización y un monómero vinílico hidrofílico, y opcionalmente un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona, donde el monómero vinílico de funcionalización contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente del grupo hidroxilo -OH, grupo amino -NHR (donde R es hidrógeno a alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico -COOH, grupo epoxi, grupo amida -CONHR, y combinaciones de los mismos.
11. Un método para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado que comprende las etapas de:

5 (a) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de al menos una de las superficies de moldeo de un molde de lente con una tinta, donde la tinta comprende al menos un colorante; al menos un primer monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un primer grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo –OH, grupo amino –NHR (en donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico –COOH, grupo epoxi, grupo amida –CONHR, y combinaciones de los mismos; un polímero enlazante que contiene silicona; y opcionalmente un diluyente, en donde el polímero enlazante que contiene silicona es un producto de copolimerización de una mezcla polimerizable que incluye

- 10 (i) al menos un monómero vinílico hidrofílico;
- (ii) al menos un segundo monómero vinílico de funcionalización que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente de grupo hidroxilo –OH, grupo amino –NHR (donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), grupo carboxílico –COOH, grupo epoxi, grupo amida –CONHR y combinaciones de los mismos;
- 15 (iii) al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona; y
- (iv) opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia en cadena y un solvente,

20 en donde el molde incluye una primera mitad de molde que tiene una primera superficie de moldeo que define la superficie anterior de un lente de contacto y una segunda mitad de molde que tiene una segunda superficie de moldeo que define la superficie posterior del lente de contacto, en donde la primera y segunda mitades del molde está configuradas para recibir a la otra de tal manera que se forma una cavidad de formación de lente de contacto entre la primera y segunda superficies de moldeo, en donde el recubrimiento coloreado contiene una primera superficie expuesta al interior de la cavidad formadora de lente y una segunda superficie en contacto con la superficie de moldeo;

- 25 (b) curar parcial o completamente la tinta impresa sobre el molde para convertir el recubrimiento coloreado en una película coloreada;
- (c) dispensar un material formador de lente de hidrogel de silicona en la cavidad formadora de lente del molde; y
- 30 (d) curar el material formador de lente dentro de la cavidad formadora de lente para formar el lente de contacto, mediante lo cual la película coloreada se desprende de la superficie de moldeo y se integra con el cuerpo del lente de contacto.