(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 498 971**

(51) Int. CI.:

C09D 11/10 (2014.01)
G02B 1/04 (2006.01)
B29D 11/00 (2006.01)
C08J 7/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2005 E 05731971 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.06.2014 EP 1756625**

(54) Título: **Tintas coloreadas curables para fabricar lentes de hidrogel de silicona coloreados**

(30) Prioridad:

21.04.2004 US 564024 P

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.09.2014

(73) Titular/es:

NOVARTIS AG (100.0%)
Lichtstrasse 35
4056 Basel, CH

(72) Inventor/es:

PHELAN, JOHN CHRISTOPHER

(74) Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

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

Tintas coloreadas curables para fabricar lentes de hidrogel de silicona coloreados

La presente invención se relaciona con una tinta curable por vía actínica o térmicamente y métodos para preparar lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados.

Antecedentes de la invención

Para propósitos cosméticos, los lentes de contacto que tienen uno o más colorantes dispersos en el lente o impresos sobre el lente están en alta demanda. Estos lentes de contacto coloreados potencian la belleza natural del ojo, o proveen patrones únicos sobre el iris del usuario, o proveen patrones o marcas no cosméticos, como marcas de rotación, marcas de inversión, códigos de productos/marca, números de lote, lentes “DEMO”, y similares, los cuales son de beneficio para los usuarios, practicantes del cuidado ocular y fabricantes. Se han divulgado diversos métodos para hacer tintas de impresión adecuadas para imprimir lentes de contacto bien sea hidrofílicos (de hidrogel) o los moldes que se utilizan para fabricar los lentes de contacto de hidrogel.

La Patente de los Estados Unidos No. 4, 668,240 de Loshaek divulga lentes de contacto coloreados producidos con un polímero de lente que contiene uno o más de los grupos funcionales –COOH, -OH, o –NH-R, en donde R es hidrógeno o C1 a C8 alquilo. Al menos una porción de la superficie del lente es recubierta con un recubrimiento de color que comprende al menos un pigmento, un polímero de enlazamiento que tiene los mismos grupos funcionales, y un compuesto adicional que tiene al menos dos grupos por molécula seleccionados de al menos uno de –NCO y epoxi. La Patente de Loshaek divulga también que el polímero del lente puede contener uno o más de los grupos funcionales –NCO o epoxi mientras que el polímero de enlazamiento puede contener uno o más de los grupos funcionales –COOH, -OH, o –NH-R. El lente y polímeros de enlazamiento son unidos uno a otro entonces por reacción de los grupos –COOH, -OH, o –NH-R en el lente o el polímero de enlazamiento y los polímeros de enlazamiento con los grupos –NCO o epoxi en el polímero de enlazamiento o el lente.

La Patente de los Estados Unidos No. 4, 857,072 de Narducy, et al., divulga un método para hacer lentes de contacto hidrofílicos coloreados. Al menos una porción de la superficie del lente es recubierta con un recubrimiento de color que comprende al menos un pigmento, un polímero de enlazamiento que tiene grupos funcionales, y un compuesto adicional que tiene al menos dos grupos por moléculas de –NCO. El lente recubierto es sometido entonces a condiciones que hacen que el recubrimiento de color se adhiera al lente.

La Patente de los Estados Unidos No. 5, 272,010 de Quinn divulga un método para preparación de lentes de contacto coloreados similares al de las Patentes de los Estados Unidos No. 4, 668,240 y 4, 857,072 excepto que no se requiere un compuesto isocianato. En vez de esto, se usan promotores de adhesión tales como hexametoximetilmelamina.

La Publicación de Solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2003/0054109 de Quinn et al., divulga un método para producir lentes de contacto hidrofílicos coloreados. Al menos una porción de una superficie de un lente es recubierta con un recubrimiento de color que comprende al menos un colorante, y un polímero de enlazamiento que tiene grupos sobrantes entrecruzables latentes (por ejemplo, epoxi, hidroxi, alquenilo, isocianato, peroxi, peréster, anhídrido, silano y combinaciones de los mismos). El lente es sometido entonces a condiciones que hacen que el recubrimiento de color se adhiera al lente. En tal método, las tintas son sustancialmente libres de especies promotoras de adhesión separadas tales como diisocianato de hexametileno o hexametoximetilmelamina.

Sin embargo, los métodos conocidos en la técnica tienen varias desventajas. Primero, las tintas descritas en la técnica anterior son para lentes de hidrogel no de silicona y sería deseable para uso en hidrogeles de silicona. En años recientes, los lentes de contacto de hidrogel de silicona, por ejemplo, Focus NIGHT & DAYTM (CIBA VISION), se hacen más y más populares debido a los beneficios para la salud de la córnea provistos por su alta permeabilidad al oxígeno y comodidad. Las tintas descritas en la técnica anterior tienen propiedades (por ejemplo, energía de superficie, permeabilidad al oxígeno, contenido de agua, características de expansión, etc.) las cuales pueden no ser compatibles con lentes de hidrogel de silicona, puesto que están diseñados para hidrogeles convencionales (no silicona) y no para lentes de hidrogel de silicona. Pueden tener efectos adversos a las propiedades de los lentes de hidrogel de silicona.

Segundo, las tintas descritas en la técnica anterior pueden tener problemas de inestabilidad debido a los grupos funcionales reactivos presentes en el promotor de adhesión, activadores (agente o agentes de activación), y polímeros de enlazamiento en las tintas. Pueden ocurrir reacciones prematuras en los grupos funcionales reactivos, teniendo un impacto negativo sobre la calidad de impresión, vida útil de la tinta en su recipiente y capacidad de adhesión al lente de la tinta.

Tercero, las tintas descritas en la técnica anterior pueden necesitar tener un agente adicional o un recubrimiento reactivo para ser agregado durante el proceso de manufactura para promover la adhesión de la cubierta de color a

un lente. Esto tiene todas las desventajas asociadas con la adición de un ingrediente adicional a un proceso de manufactura.

Cuarto, las tintas descritas en la técnica anterior pueden no proveer una flexibilidad al fabricante para las tintas de curado (gelificación) o promover la adhesión del lente a un recubrimiento de color. Por ejemplo, el curado térmico es ejecutado frecuentemente después de la impresión de una tinta sobre una de las superficies de moldeado de un molde plástico desechable (por ejemplo, polipropileno). El curado térmico de una tinta sobre un molde plástico desechable antes de la fabricación del lente puede distorsionar el molde y dar como resultado un lente de calidad inaceptable. Además, el curado térmico de una tinta podría dar como resultado un proceso oxidativo térmico que involucra superficies del molde de polipropileno. Como tal, el curado térmico puede afectar negativamente la cinética del curado y la calidad del lente.

Por lo tanto, existe necesidad de métodos para hacer 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

La presente invención está dirigida a al menos una o más deficiencias de la técnica anterior. En un aspecto, la presente invención provee una tinta para hacer lentes de contacto coloreados, que comprende al menos un colorante, un solvente y un polímero de enlazamiento que incluye grupos etilénicamente insaturados y segmentos derivados de al menos un monómero o macrómero vinilico que contiene silicona, en donde la tinta está caracterizada por tener la capacidad de ser curada por vía actínica o térmicamente para formar un recubrimiento coloreado sobre un lente de contacto, en donde el recubrimiento coloreado tiene buena adhesión al lente de contacto sin estar unido covalentemente al material del lente de lente de contacto y en donde el lente de contacto es un lente de contacto de hidrogel de silicona en donde la cantidad de solvente va de 10% a 95% en peso, en donde la cantidad del polímero de enlazamiento es de 1% a 90% en peso, y en donde la cantidad del colorante va de 0.05 a 20% en peso, en donde el colorante comprende al menos un pigmento y en donde el solvente es agua, un solvente orgánico o 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.

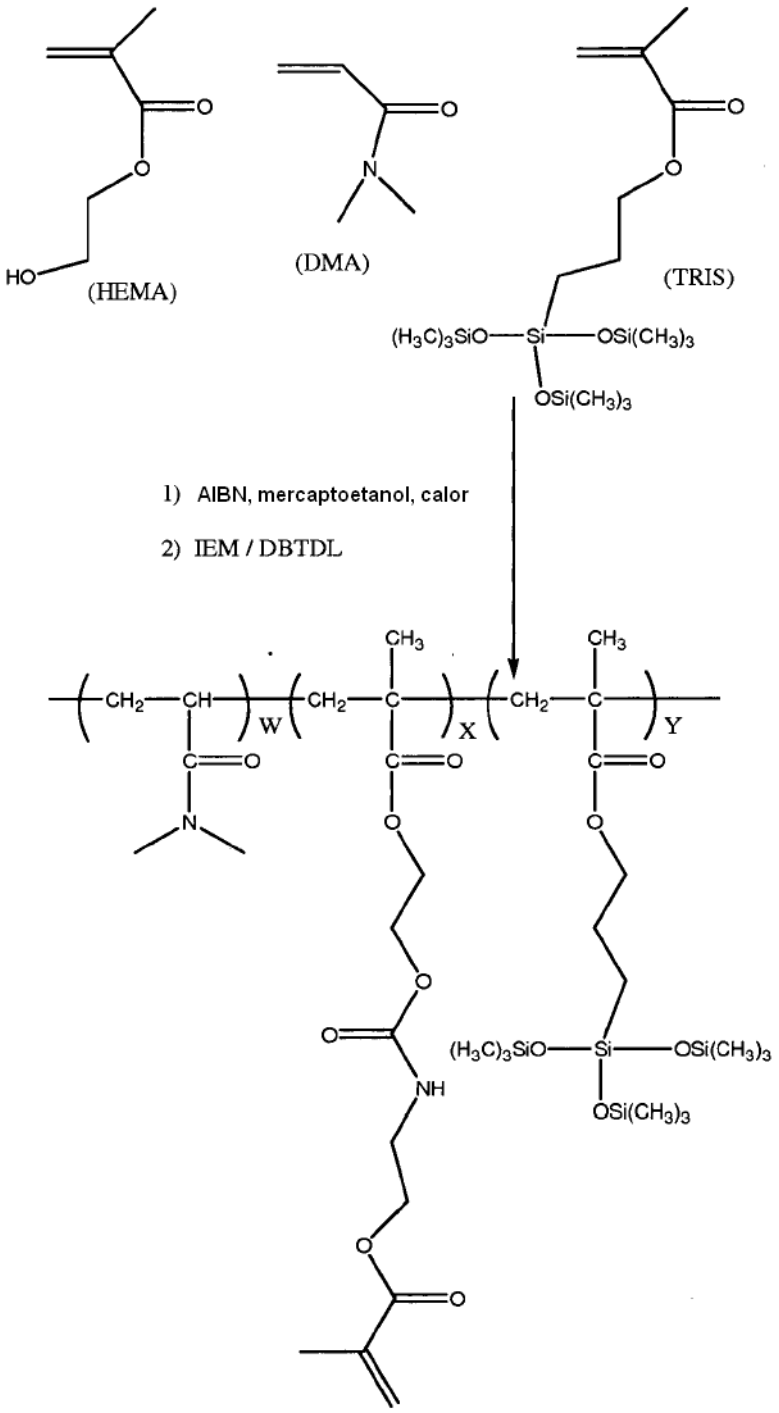
En otro aspecto, la presente invención provee un método para hacer un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado que comprende las etapas de: (a) proveer un lente de contacto construido a partir de un hidrogel de silicona; (b) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de una superficie del lente con una tinta según se divulga en el parágrafo precedente (una “tinta de la invención” de aquí en adelante); y (c) curar la tinta, haciendo por lo tanto que el recubrimiento de color se adhiera al lente.

En un aspecto adicional, la presente invención comprende un método para hacer un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de: (a) aplicar un recubrimiento de color a al menos unaporción de a al menos una de las superficies de moldeo de un molde de lente con una tinta de la invención, en donde el molde tiene una cavidad formadora de lente entre las superficies de moldeo, en donde el recubrimiento coloreado contiene una primera superficie expuesta al interior de la cavidad que forma el lente y una segunda superficie en contacto con la superficie de moldeo; (b) dispensar un material formador de lente en la cavidad formadora de lente delmolde a la vez que se mantiene sustancialmente el recubrimiento de color en su posición; (c) curar el material formador de lente dentro de la cavidad formadora de lente para formar el lente de contacto, con lo cual el recubrimiento coloreado se desprende de la superficie de moldeo y se integra con el cuerpo del lente de contacto.

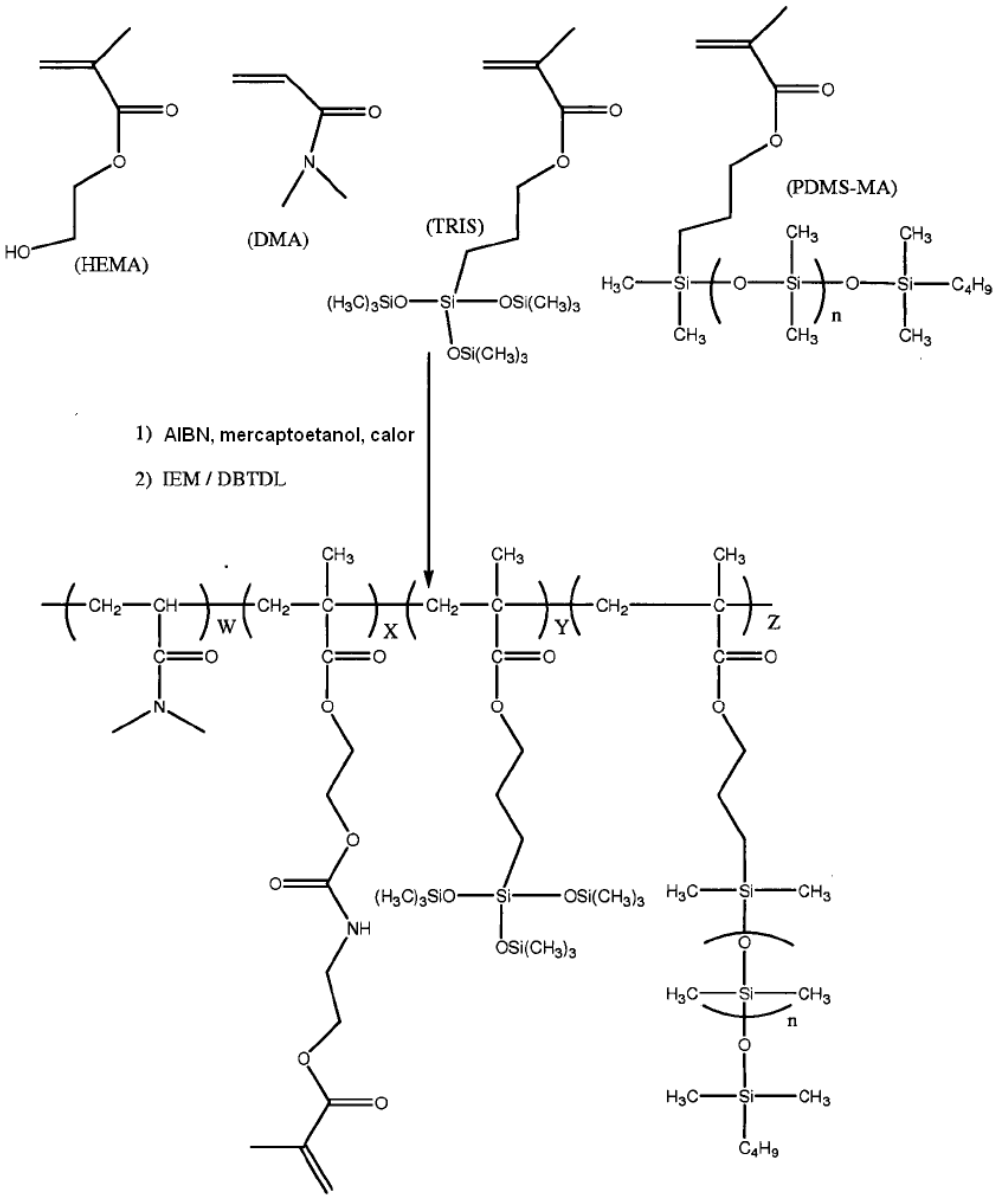
En todavía un aspecto adicional, la presente invención provee un método para hacer un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado que comprende las etapas de: (a) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de al menos una de las superficies de moldeo de un molde de lente con una tinta de la invención en donde el molde tiene una cavidad formadora de lente entre las superficies de moldeo; (b) curar por vía térmica o actínica el recubrimiento coloreado para formar una película coloreada la cual no se une covalentemente a ninguna de las superficies de moldeo; (c) dispensar un material formador de lente dentro de la cavidad formadora de lente del molde; (d) dejar que el material formador de lente humedezca la película coloreada durante un periodo de tiempo suficiente de tal manera que una porción del material formador de lente penetre dentro del espacio entre la película coloreada y la superficie de moldeo a la vez que desprende la película coloreada de la superficie de moldeo; (e) curar el material formador de lente dentro de la cavidad formadora de lente para formar el lente de contacto, con lo cual la película coloreada es embebida dentro del cuerpo del lente de contacto entre las superficies anterior y posterior del lente de contacto coloreado.

Los esquema 1 – 7 más adelante representan el método de síntesis de diversos enlazantes para tinta fotocurable para hacer lentes de hidrogel de silicona coloreados de acuerdo con realizaciones preferidas de la invención. Podría utilizarse cualquier número de solventes (por ejemplo, tolueno, THF, cloroformo, cloruro de metileno, dimetilformamida, acetato de etilo, acetato de butilo, ciclopentanona, lactato de etilo) en la síntesis de polímeros. Las abreviatura de los materiales listados en los esquemas son: DMA = N,N-dimetilacrilamida; HEMA = 2-

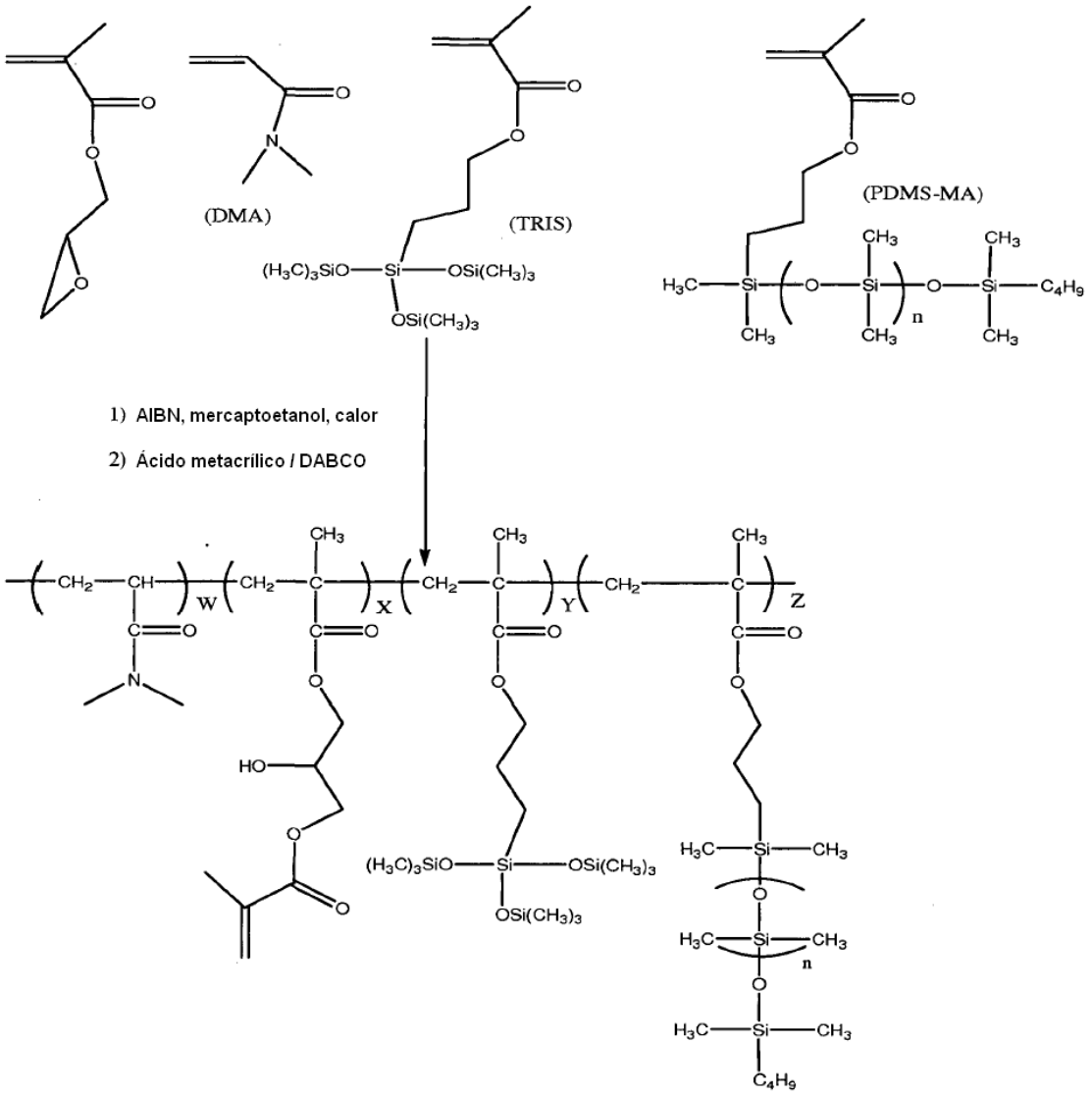
Hidroxietilmetacrilato; MAA = Ácido metacrilico; TRIS = 3-metacriloxipropil-tris(trimetilsiloxi)silano; PDMS-MA = Polidimetilsiloxano terminado en monometacriloxipropilo; IEM = 2-isocianoetilmetacrilato; DABCO = 1,4-diazobiciclo[2.2.2]octano; DBTDL = Dibutil estaño dilaurato; AIBN = 2,2'-azobis(isobutironitrilo).



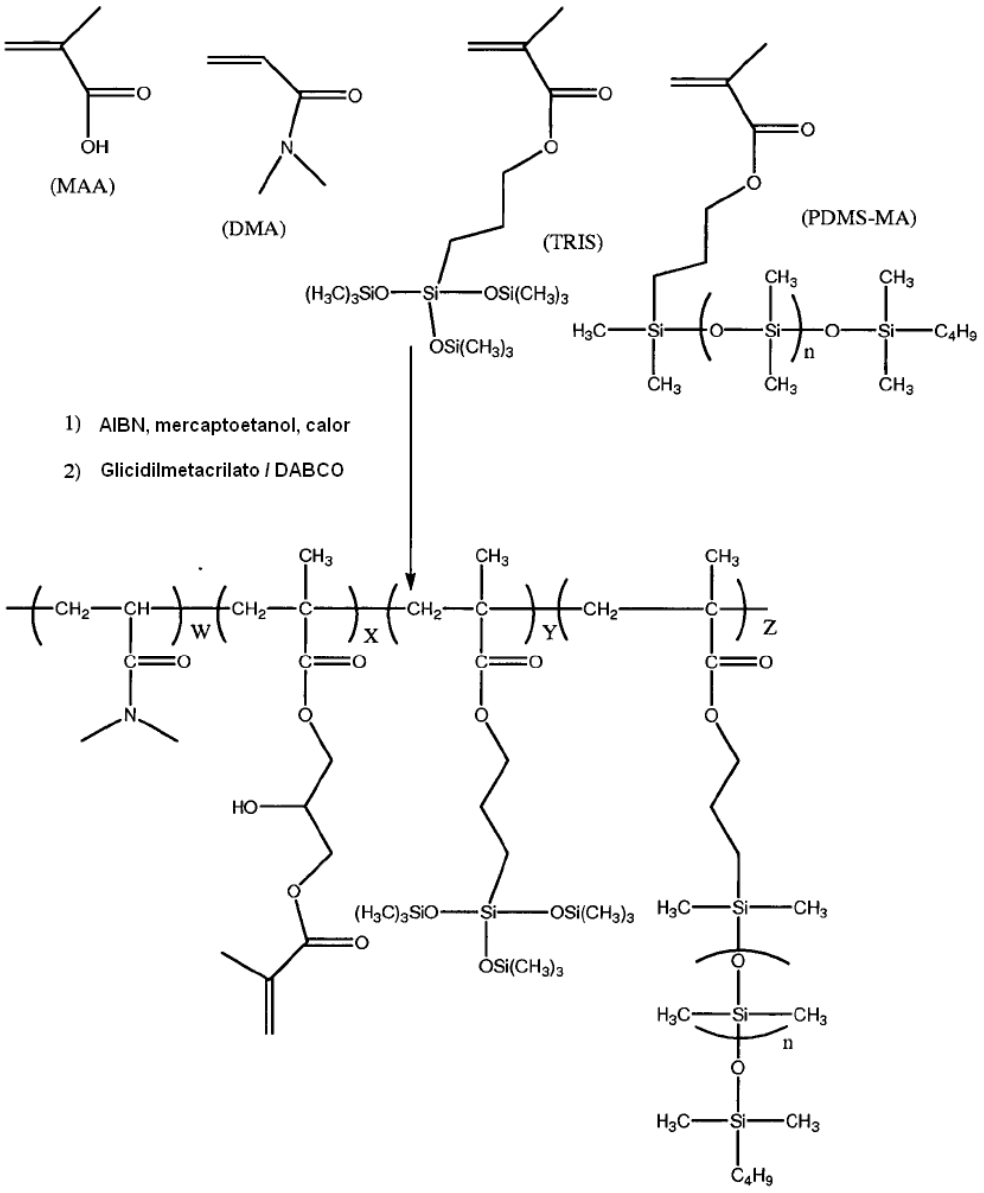
Esquema 1


(HEMA)
(DMA)
(TRIS)
(PDMS-MA)
1) AIBN, mercaptoetanol, calor
2) IEM / DBTDL

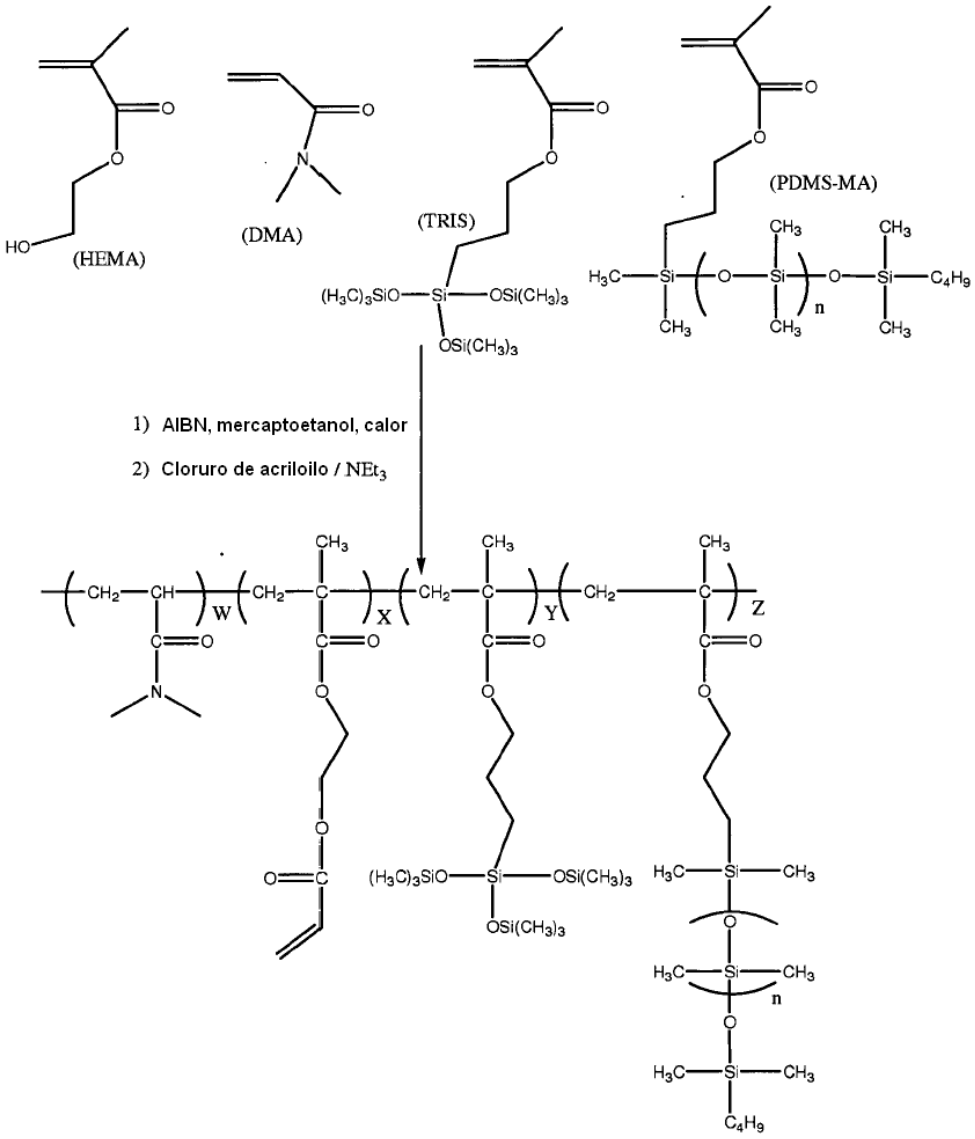
Esquema 2


(DMA)
(TRIS)
(PDMS-MA)
1) AIBN, mercaptoetanol, calor
2) Ácido metacrílico / DABCO

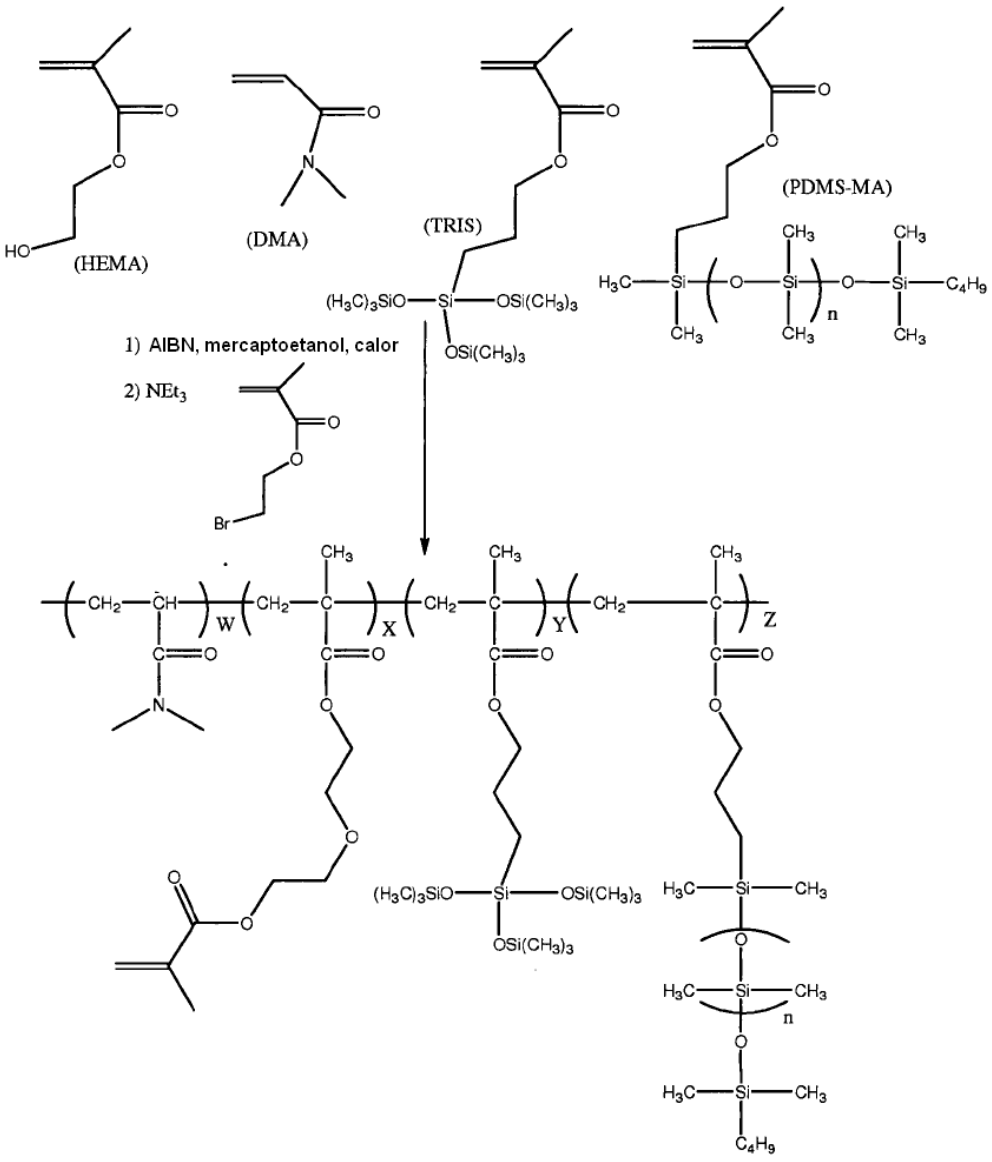
Esquema 3


(MAA)
(DMA)
(TRIS)
(PDMS-MA)
1) AIBN, mercaptoetanol, calor
2) Glicidilmetacrilato / DABCO

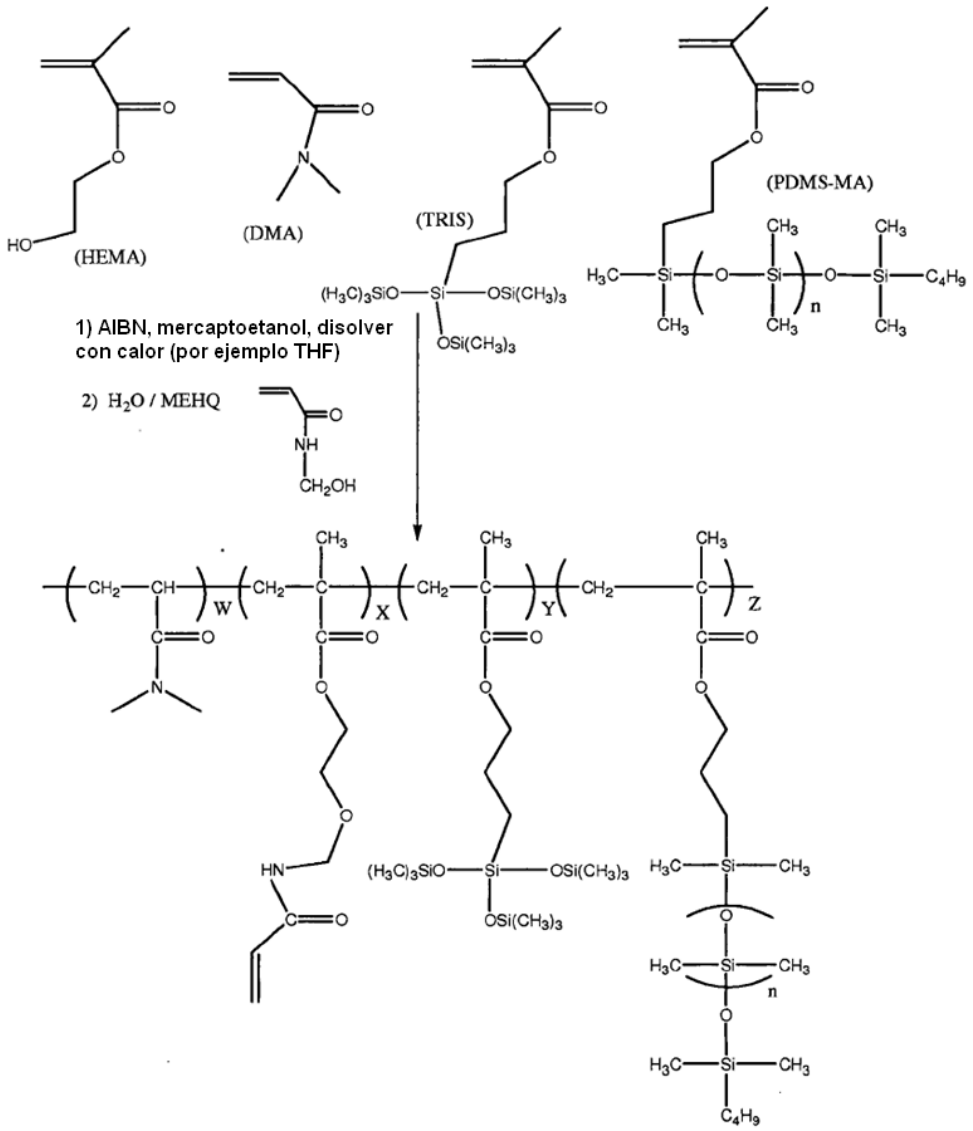
Esquema 4


(HEMA)
(DMA)
(TRIS)
(PDMS-MA)
1) AIBN, mercaptoetanol, calor
2) Cloruro de acriloilo / NEt3

Esquema 5



Esquema 6



Esquema 7

Descripción detallada de realizaciones de la invención

Al menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos y científicos utilizados aquí tienen un significado que se entiende comúnmente por una persona experimentada en la técnica a la cual pertenece está invención. En general, la nomenclatura usada aquí y los procedimientos de laboratorio son bien conocidos y empleados de manera común en la técnica. Se utilizan métodos convencionales para estos procedimientos, tales como los previstos 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 usada aquí y los procedimientos de laboratorio descritos más adelante son bien conocidos y empleados comúnmente en la técnica.

"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 de un usuario, pero éste no necesita ser el caso. Un lente de contacto puede ser de cualquier material apropiado conocido en la técnica o desarrollado posteriormente, y puede ser un lente blando, un lente duro, o un lente híbrido. Un lente de contacto puede estar en un estado seco o en un estado húmedo. "Estado seco" se refiere a un lente blando en un estado antes de la hidratación o el estado de un lente duro bajo condiciones de almacenamiento o uso. "Estado húmedo" se refiere a un lente blando en un

estado hidratado. La “superficie frontal o anterior” de un lente de contacto, tal como se utiliza aquí, se refiere a la superficie del lente que está separada del ojo durante el uso. La superficie anterior, la cual es sustancialmente de forma típica convexa, también puede denominarse como curva frontal del lente.

La “superficie trasera o posterior” de un lente de contacto, tal como se utiliza aquí, se refiere a la superficie del lente que está de cara hacia el ojo durante el uso. La superficie trasera, la cual es típicamente de forma sustancial cóncava, también puede denominarse como curva base del lente.

Un “lente de contacto coloreado” se refiere a un lente de contacto (duro o blando) que tiene una imagen de color impresa sobre sí. Una imagen de color puede ser un patrón cosmético, por ejemplo, patrones similares al iris, patrones Wild EyeTM, patrones hechos según orden (MTO), y similares. Una marca de inversión que permite que un usuario maneje e inserte fácilmente un lente de contacto; o unidades de mantenimiento de reserva de lentes de contacto (SKU), por ejemplo, bien sea en forma de números o como código de barras. Una imagen de color puede ser una imagen de color sencilla o una imagen multicolor. Una imagen de color es preferiblemente una imagen digital, pero también puede ser una imagen análoga.

Un lente de contacto coloreado puede ser producido imprimiendo una imagen a color de alta calidad directamente sobre un lente de contacto utilizando métodosy sistemas de la invención. Un lente de contacto puede ser claro antes de recibir una impresión. Alternativamente, un lente de contacto puede ser tintado antes de recibir una impresión. Esto, un colorante puede haber sido agregado al lente utilizando métodos que son bien conocidos en la técnica antes de que el lente reciba una impresión utilizando un método de impresión de la invención.

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

“Tinte” significa una sustancia que es soluble en un solvente que se utiliza para impartir color. Los tintes típicamente son translucidos y se absorben pero no dispersan la luz. Los tintes pueden recubrir tanto regiones ópticas de los lentes de contacto como regiones no ópticas de los lentes de contacto. Casi cualquier tinte puede ser utilizado en la presente invención en tanto pueda ser utilizado en un aparato como el descrito más adelante. Estos tintes incluyen tintes fluorescentes, tintes fosforescentes y tintes convencionales.

“Fluorescencia” significa la luminiscencia causada por la absorción de luz visible o radiación ultravioleta auna longitud de onda seguida por una emisión casi inmediata a una longitud de onda mayor. La emisión fluorescente cesa casi inmediatamente cuando la luz o radiación ultravioleta incidente se detiene.

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

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

El término “un pigmento convencional o no perlescente” tal como se utiliza aquí pretende describir cualquier pigmento de absorción que imparte color con base en el principio óptico de la dispersión difusa y su color es dependiente de su geometría. Mientras que puede emplearse cualquier pigmento no perlescente adecuado, 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 los dispositivos médicos y aprobados 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 el Marmiom DM Handbook of U. S. para una lista de colorantes que pueden ser usados 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, a un color azul, azul de ftalocianina (pigmento azul 15:3, C.I. 74160), azul de cobalto (pigmento azul 36, C.I. 77343), tonaliador cian 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, diversos óxidos de hierro; PR 122, PY154, para violeta, violeta de carbazol; para negro, negro Monolith C-K (CIBA Specialty Chemicals). “Perlescencia” significa tener un lustre perlado; recuerda una perla en su apariencia física; o tiene un color gris medio azuloso casi ligeramente neutro.

Un “pigmento perlescente” se refiere a una clase de pigmentos de interferencia (efecto), los cuales son plaquetas delgadas transparentes de un material de bajo índice de refracción (por ejemplo, plaquetas de mica transparentes) 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 el cual imparte color principalmente con base en el principio óptico de la interferencia de película delgada. El recubrimiento delgado ópticamente de óxido de metal puede estar compuesto de capas individuales o múltiples delgadas de óxido metálico. Ópticamente los recubrimientos delgados aplicados a las plaquetas contribuyen a los efectos de interferencia, los cuales dan la

apariencia de variar dependiendo de la iluminación y condiciones de observación. El color es determinado por el espesor del recubrimiento, el índice de refracción y el ángulo de iluminación. Ópticamente los recubrimientos delgados también son responsables por el efecto de brillo rico profundo debido a la reflexión parcial desde y la transmisión parcial a través de las plaquetas de mica. Esta clase de pigmento puede proveer luz perlada y efectos iridiscentes. Los pigmentos perlescentes que son plaquetas de mica con un recubrimiento de óxido están disponibles comercialmente de la Englehard Corp. Of Iselin, N. J., bajo la línea "Mearlin Pigment", tal como "Hi-Lite Interference Colors", "Dynacolor Pearlescent Pigments", "MagnaPearl", "Flamenco", y "Celini Colors". Fabricantes adicionales de colorantes perlescentes son: Kemira, Inc. in Savannah, Georgia, teniendo los pigmentos el nombre comercial de "Flonac Lustre Colors"; y EM Industries, Inc. of Hawthorne, N.Y., teniendo los pigmentos el nombre comercial de "Affair Lustre Pigments".

"Estable" en referencia a una tinta, tal como se utiliza aquí, significa que no se presenta separación de fase líquida y/o precipitación de pigmento y/o incremento de la viscosidad durante un periodo especifico de tiempo. Una tinta estable puede proveer más flexibilidad en la producción de lentes oftálmicos coloreados.

Tal como se utiliza aquí, el término "buena adhesión a un dispositivo médico" en referencia una tinta significa que una imagen de color impresa con la tinta sobre un lente de contacto puede pasar al menos una prueba de frotación con el dedo, preferiblemente pasar la prueba de frotación con dedo y una prueba de supervivencia a la esterilización.

"Un polímero de enlazamiento" se refiere a un polímero entrecruzable que puede ser entrecruzado mediante un entrecruzador o por iniciación por medios químicos o físicos (por ejemplo, humedad, calentamiento,irradiación UV o similares) para atrapar o enlazar colorantes sobre o dentro de un dispositivo médico (preferiblemente un lente de contacto) tal como es conocido el término en la técnica.

El término "grupo olefínicamente insaturado" se emplea aquí en un sentido amplio y pretende abarcar cualquier lujo que contiene al menos un grupo >C=C<. Grupos etilénicamente insaturados de ejemplo incluyen sin limitación acriloilo, metacriloilo, alilo, vinilo, estirenilo, u otros grupos que contienen C=C.

Un "hidrogel" se refiere a un material polimérico que puede absorber al menos 10% en peso de agua cuando está hidratado completamente. En general, un material de hidrogel se obtiene por polimerización o copolimerización de al menos un monómero hidrofílico en la presencia de o en ausencia de monómero y/o macrómeros 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 macrómero que contiene silicona.

"Hidrofílico", tal como se utiliza aquí, describe un material o porción del mismo que se asociará más fácilmente con agua que con lípidos.

Un "material formador de lente" se refiere a una composición polimerizable la cual puede ser curada (esto es, polimerizada y/o entrecruzada) por vía térmica o actínica para obtener un polímero entrecruzado. Tal como se utiliza aquí, "vía actínica" en referencia al curado o polimerización de una composición o material polimerizable o a un material formador de lentes significa que el curado (por ejemplo, entrecruzado y/o polimerizado) se lleva acabo por irradiación actínica, tal como, por ejemplo, irradiación UV, radiación ionizada (por ejemplo irradiación con rayos gama 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. Los materiales formadores de lentes son bien conocidos para una persona experimentada en la técnica.

Un "prepolímero" se refiere a un polímero de partida el cual puede ser curado (por ejemplo, entrecruzado y/o polimerizado) por vía actínica o térmicamente o químicamente para obtener un polímero entrecruzado y/o polimerizado que tiene un peso molecular mucho más alto que el polímero de partida. Un "prepolímero entrecruzable" se refiere a un polímero de partida que puede ser entrecruzado por radiación actínica para obtener un polímero entrecruzado que tiene un peso molecular mucho mayor que el polímero de partida.

Un "monómero" significa un compuesto de bajo peso molecular que puede polimerizado. Bajo peso molecular típicamente significa pesos moleculares promedios menores de 700 Daltons.

Un "monómero vinílico", tal como se utiliza aquí, se refiere a un compuesto de bajo peso molecular que tiene un grupo etilénicamente insaturado y puede ser polimerizado por vía actínica o térmicamente. Bajo peso molecular significa típicamente pesos moleculares promedio menores de 700 Daltons.

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

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

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

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

Un “fotoiniciador” se refiere a un agente químico que inicia una reacción de entrecruzamiento/polimerización por radicales mediante el uso de luz. Tales fotoiniciadores incluyen, sin limitación, benzoin metil éter, dietoxiacetofenona, un óxido de benzoilfosfina, 1-hidroxiciclohexil fenil cetona. Tipos Daracure® y tipos Irgacure®, preferiblemente Daracure® 1173 e Irgacure® 2959. Un “iniciador térmico” se refiere a un agente químico que inicia una reacción de entrecruzamiento/polimerización por radicales mediante el uso de energía calorífica. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuado incluyen, pero no se limitan a, 2,2’-azobis (2,4-dimetilpentanenitrile),2,2’-azobis (2-metilpropanenitrile), 2,2’-azobis (2-metilbutanenitrile), peróxidos tales como peróxido de benzoilo, y similares. Preferiblemente, el iniciador térmico es 2,2’-azobis(isobutironitrilo) (AIBN).

Una “red polimérica interpenetrante (IPN)” tal como se utiliza aquí se refiere ampliamente a una red intima de dos o más polímeros uno de los cuales almenos es bien sea sintetizado y/o entrecruzado en la presencia del otro. Las técnicas para la preparación de IPN son conocidas para una persona experimentada en la técnica. Para un procedimiento general, véanse 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 temperatura ambiente hasta 145°C.

En un aspecto, la presente invención provee una tinta para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados. La tinta de la invención comprende al menos un colorante que comprende al menos un pigmento, un solvente seleccionado de agua, un solvente orgánico o inorgánico, una mezcla de varios solventes orgánicos, una mezcla de agua y uno o más solventes orgánicos solubles en agua o miscibles con agua y un polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable incluyendo grupos y segmentos etilénicamente insaturados derivados de al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona. La cantidad del solvente va del 10% a 95% en peso, la cantidad del polímero enlazante va de 1% a 90% en peso, y la cantidad de colorante va de 0.05 a 20% en peso. La tinta de la invención es curable por vía actínica o térmicamente para formar un recubrimiento coloreado sobre un lente de contacto o una superficie de moldeo de un molde.

La tinta de la presente invención también tiene una buena adhesión a un lente de contacto de hidrogel de silicona. Tal como se utiliza aquí, “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 dedo, preferiblemente pasa la prueba de frotación con dedo y una prueba de supervivencia a sonicación en metanol (u otro solvente adecuado, por ejemplo, tal como isopropanol).

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

La prueba de sonicación en metanol (u otro solvente adecuado, por ejemplo, tal como isopropanol) se lleva a cabo como sigue. Un lente de contacto coloreado es sumergido en 5 ml de, por ejemplo, metanol o isopropanol o un solvente adecuado, se somete a sonicación durante aproximadamente 1 minuto y luego se coloca en un vial que contiene solución salina regulada de borato (BBS). Después de aproximadamente 10 segundos, la solución salina se drena y se agregan aproximadamente 5 ml de BBS fresco. Después de equilibrar aproximadamente 5 minutos en el BBS, el lente es inspeccionado en búsqueda de signos de fallos en la adhesión (por ejemplo, sangrado, desprendimiento o deslaminación del colorante).

Sin limitar esta invención a ningún mecanismo o teoría en particular, se cree que los aglomerantes de tinta de la invención pueden formar redes interpenetrantes (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 ser impresa directamente con una tinta de la invención sobre un lente de contacto de hidrogel de silicona producido para generar un lente de contacto coloreado. La tinta impresa se deja penetrar al menos parcialmente en el material del lente de un lente de contacto y luego es

curada (entrecruzada).El curado puede ser activado por radiación UV o calor. El polímero de enlazamiento en la tinta es entrecruzado en la presencia del material del lente del hidrogel de silicona para formar IPN.

Alternativamente, puede imprimirse primero una imagen de color con una tinta de la invención sobre un molde para hacer un lente de contacto y la tinta impresa es curada para formar una película coloreada. Luego, se dispensa material de formación de lente en el molde. El material de formación de lente se deja penetrar en la tinta curada y luego es curado para formar un lente de contacto coloreado sobre el cual la imagen de color es transferida desde el molde. El material del lente (polímero o polímeros) del lente de contacto coloreado es entrecruzado en la presencia de un polímero (esto es, el polímero de aglomeración entrecruzado en la tinta). Preferiblemente, después de la etapa de dispensación del material de formación de lente en el molde que tiene la película coloreada y antes de la etapa de curado el material de formación de lente en el molde impreso, la película coloreada sobre el molde es sumergida con el material de formación del lente durante un período de tiempo lo suficientemente largo de tal manera que una porción del material formador de lente penetre en el espacio entre la película coloreada y la superficie de moldeo mientras se desprende la película coloreada de la superficie de moldeo. Y entonces, el material de formación del lente en el molde es curado para formar un lente de contacto coloreado con la película coloreada embebida en el cuerpo del lente entre las superficies anterior y posterior del lente. Esto da como resultado una superficie más suave y una comodidad mayor en comparación con un lente en el cual la impresión se hace directamente sobre la superficie del lente.

Los factores que pueden tener influencia sobre la calidad dela impresión y adhesión de la tinta a los lentes incluyen pero no se limitan a peso molecular, distribución de peso molecular, composición del polímero de enlazamiento, composición del lente, tipo de solvente y contenido tanto en el lente como en la tinta. Se espera que los solventes que hinchen el material del lente potencien la penetración del polímero de enlazamiento en el lente. Adicionalmente, la cantidad y características del tamaño de partícula del pigmento en las tintas también pueden afectar la calidad de la impresión y la adhesión. Se entiende que la tinta impresa y el material formador de lente pueden ser curados simultáneamente en el molde. Las tintas y materiales formadores de lente que son adecuados para un curado rápido son más favorables para tales procesos (curado simultáneo) puesto que la cinética de curado rápido minimizará el desprendimiento o pérdida de los patrones de tinta. Las condiciones del proceso y el tipo de procesos de impresión empleados también se esperan que influyan en la calidad de la impresión y posiblemente en la adhesión de la tinta a un lente. En el caso de una impresión sobre almohadilla, factores tales como velocidad de impresión, tipo de goma en las almohadillas de impresión, durometría de las almohadillas de impresión, tipo de cliché (por ejemplo, metálico, cerámico, plástico) y tipo de recipiente de tinta (por ejemplo abierto o cerrado) se espera que tengan todos alguna influencia sobre la calidad de la impresión. Sin embargo, la adhesión entre los lentes y la tinta podría ocurrir por mecanismos diferentes a IPN. Cuando los materiales del lente contienen ciertos tipos de funcionalidad, es posible un enlazamiento directo (formación de enlaces) entre el polímero de enlazamiento y el polímero del lente. Por ejemplo, un polímero de lente que contiene grupos curables por UV (funcionalidad vinilo) potenciaría el enlazamiento directo del enlazante de tinta fotocurable al polímero del lente. Las reacciones de adición nucleofílica también proveerían otro modo de enlazar el enlazador de tinta a los lentes. Por ejemplo, los lentes que contienen grupos nucleofílicos (por ejemplo, R-SH) experimentarían reacciones de adición de Michael con grupos metacrilatos sobrantes en el polímero de enlazamiento. Alternativamente un polímero de enlazamiento que contiene grupos nucleofílicos (por ejemplo, RSH, NHR*2, R = Alkil, R* = H, Alkil) experimentarían reacciones de adición de Michael con polímeros de lente que contengan grupos tales como acrilato o metacrilato.Tales reacciones enlazarían la tinta a los lentes. Adicionalmente, polímeros de enlazamiento que contienen grupos nucleofílicos experimentarían reacciones con polímeros de lente que contienen grupos electrofílicos tales como epoxi, anhídrido, haluro de alquilo e isocianato. Alternativamente se podría enlazar tinta a los lentes teniendo grupos electrofílicos en el polímero de enlazamiento de la tinta y grupos nucleofílicos en el polímero del lente. También podrían hacerse tintas curables incorporando funcionalidad tanto nucleofílica como electrofílica en el polímero de enlazamiento. Por ejemplo, se podría preparar un aglomerante de tinta de hidrogel de silicona curable copolimerizando DMA con TRIS, glicidil metacrilato, polidimetilsiloxano monometacrilado y 2-(dimetilamino) etilacrilato. Bajo condiciones apropiadas, los grupos funcionales dimetilamino reaccionarán con la funcionalidad epoxi en el polímero de enlazamiento resultante.

En una realización preferida, la tinta de la presente invención tiene una buena transferabilidad a partir de un molde hacia un lente de contacto. Una “buena transferabilidad a partir de un molde hacia un lente de contacto” en referencia una tinta significa que una imagen a color impresa sobre una superficie de moldeo de un molde con la tinta puede ser transferida completamente sobre un lente de contacto curado en ese molde. La tinta también tendrá buena transferabilidad desde un cliché hacia una almohadilla de impresión y desde una almohadilla de impresión hacia un molde de lente o un lente. La composición de la tinta, tipo de solvente, composición de enlazamiento, peso molecular del polímero de enlazamiento, distribución del peso molecular del polímero de enlazamiento, almohadilla de impresión (tipo de goma y velocidad de impresión), y la naturaleza del lente y la superficie de moldeo del lente tendrán un impacto sobre la calidad de impresión. Por ejemplo, en procesos en donde la velocidad de impresión es relativamente baja y un cliché entintado es expuesto al aire durante un tiempo de ciclo relativamente largo será deseable tener tintas en solventes con puntos de ebullición relativamente altos. Los solventes con puntos de ebullición altos minimizarán el secado prematuro de las tintas en los clichés.

La tinta de la presente invención comprende típicamente un solvente, un colorante, un polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable que incluye grupos y segmentos etilénicamente insaturados derivados de al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona. El solvente es agua, un solvente orgánico o 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 pueda disolver el aglomerante en 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, 2-etoxi etanol, etc.), glicoles, cetonas, ésteres, ciclopentanona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, acetona, etil-2-pirrolidona, dimetilformamida, acetofenona, dicloruro de metileno, dimetil sulfóxido, gama-butirolactona, dicloruro de etileno, isoforona, o-diclorobenceno, tetrahidrofurano, diacetona alcohol, metil etil cetona, acetona, 2-nitropropano, etilen glicol monometil éter, carbonato de propileno, ciclohexanol, cloroformo, tricloroetileno, 1,4-dioxano, acetato de etilo, lactato 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, etanolamina, tetracloruro de carbono, propilen glicol, hexano, etilen glicol y formamida.

Un colorante puede ser un tinte, o un pigmento y puesto que los tintes pueden no proveer una impresión altamente opaca que puede proveer el pigmento, 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 proveen 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 tinte. Una persona experimentada en la técnica sabrá cómo seleccionar los colorantes. Los pigmentos no perlescentes son preferiblemente de 5 micrones o menos en tamaño. Partículas más grandes de un pigmento pueden ser trituradas en partículas más pequeñas. Puede usarse cualquier número de métodos conocidos en la técnica para triturar pigmentos. Métodos preferidos de ejemplo para reducir el tamaño de partícula de los pigmentos incluyen mezcladores a alta velocidad, Kady Mills (dispositivo de dispersión con rotor estator), molinos coloidales, homogenizadores, microfluidizadores, sonicadores, molinos ultrasónicos, molinos de rodillo, molinos de bolas, molinos de rodillo, molino de bolas con vibración, trituradores, molinos de arena, dispensadores varicinéticos, molinos de tres rodillos, mezcladores Banbury u otros métodos bien conocidos para las personas experimentadas en la técnica. En el caso de pigmentos perlescentes es importante que durante el procesamiento se minimice la ruptura de las plaquetas y se mantenga un nivel suficiente de dispersión. Los pigmentos perlescentes requieren un manejo suave durante la mezcla y deberían no ser triturados, o sometidos a mezcla prolongada, molienda o roce alto puesto que tales operaciones pueden dañar los pigmentos. La distribución de tamaño de partícula, forma y orientación influyen fuertemente en la apariencia final. La molienda, mezcla con alto desgaste o procesamiento prolongado de los pigmentos perlescentes deberían ser evitados puesto que tales operaciones pueden llevar a la deslaminación de la capa recubierta con óxido metálico, fragmentación de plaquetas, aglomeración de plaquetas y compactación de plaquetas. La deslaminación del óxido de metal, compactación, fragmentación y aglomeración reducirán los efectos perlescentes.

Un polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable de la invención incluye grupos y segmentos etilénicamente insaturados derivados de al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona. Preferiblemente, el polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable de la invención incluye adicionalmente segmentos hidrofilicos derivados de al menos un monómero vinílico hidrofílico.

De acuerdo con la presente invención, el polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable de la invención es un derivado funcionalizado etilénicamente de un polímero que contiene silicona que tiene grupos funcionales sobrantes, preferiblemente seleccionado del grupo consistente de grupos hidroxilo (-OH), grupos amino primarios ($-NH_2$), grupos amino secundarios (-NHR), grupos carboxílicos (-COOH), grupos epoxi, grupos aldehído (-CHO), grupos amida ($-CONH_2$), grupos haluro de ácido (-COX, X=Cl, Br, o I), grupos isotiocianato, grupos isocianato, grupos haluro (-X, X=Cl, Br o I), grupos anhídrido de ácido, y combinaciones de los mismos. El término “funcionalizado etilénicamente” tal como se utiliza aquí pretende describir la introducción de grupos etilénicamente insaturados en el polímero que contiene silicona con grupos funcionales sobrantes.

El polímero que contiene silicona es preferiblemente un producto de copolimerización de una composición polimerizable, la cual comprende (a) al menos un monómero vinílico hidrofílico, (b) al menos un monómero vinílico funcionalizante que contiene al menos un grupo funcional, y (c) al menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona. La composición polimerizable también puede incluir un iniciador de la polimerización (esto es, un fotoiniciador o un iniciador térmico), un solvente el cual es preferiblemente un solvente utilizado en una tinta, y un agente de transferencia de cadena.

Ejemplos de monómeros que contienen siloxano incluye, sin limitación, metacriloxialkilsiloxanos, 3-metacriloxi propilpentametildisiloxano, bis(metacriloxipropil)tetrametil-disiloxano, monometacrilatopolidimetilsiloxano, monoacrilatopolidimetilsiloxano, mercapto-terminated polidimetilsiloxano, N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil] acrilamida, N-tris(trimetilsiloxi)sililpropil]metacrilamida, and tristrimetilsililoxisililpropil metacrilato (TRIS). Un monómero que contiene siloxano preferido es TRIS, el cual se denomina como 3-metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi) silano, y es representado por CAS No. 17096-07-0. El término "TRIS" también incluye dímeros de 3-

metacriloxipropiltris(trimetilsiloxi) silano. Podrían ser usados Polidimetil siloxanos monometacrilados o monoacrilados de diversos pesos moleculares. Para un polímero de enlazamiento fotocurable, los monómeros que contienen silicona usados en la preparación del polímero de enlazamiento tendrán preferiblemente buena estabilidad hidrolítica (o nucleofílica). Los monómeros de alcoxi silano utilizados en la preparación de un polímero de enlazamiento fotocurable preferiblemente no reaccionarán con agua (o no experimentarán una reacción significativa con agua).

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

Casi cualquier monómero vinílico hidrofílico puede ser utilizado en la composición de fluido de la invención. Monómeros hidrofílicos adecuados son, sin ser esta una lista exhaustiva, acrilatos y metacrilatos de alquilo inferior (C1 a C8) sustituidos con hidroxilo, acrilamida, metacrilamida, acrilamidas y metacrilamidas (de alilo inferior), acrilatos y metacrilatos etoxilados, acrilamidas y metacrilamidas (de alquilo inferior) sustituidas con hidroxilo, alquilo inferior vinil éteres sustituidos con hidroxilo, vinil sulfonato de sodio, estireno sulfonato de sodio, ácido 2-acrilamida-2-metilpropanosulfónico, N-vinil pirrol, N-vinil-2-pirrolidona, 2-vinil oxasolina, 2-vinil 4,4´-dialquil oxasolin-5-ona, 2- y 4- vinilpiridina, ácidos carboxílicos vinílicamente insaturados que tienen un total de 3 a 5 átomos de carbono, amino (alquilo inferior)-(en donde el término “amino” también incluye amonio cuaternario), mono (alquil amino inferior) (alquilo inferior) y di (alquil amino inferior) (alquilo inferior) acrilatos y metacrilatos, alcohol alílico y similares.

Entre los monómeros vinilicos hidrofílicos preferidos están N,N-dimetilacrilamida (DMA), 2-hydroxietilmetacrilato (HEMA), 2-hydroxietilacrilato (HEA), hydroxipropilacrilato, hydroxipropil metacrilato (HPMA), trimetilammonium 2-hydroxi propilmetacrilatoclorhidrato, dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), glicerol metacrilato (GMA), N-vinil-2-pirrolidona (NVP), dimetilaminoetilmetacrilamida, acrilamida, metacrilamida, allil alcohol, vinilpiridina, N-(1,1dimetil-3-oxobutil)acrilamida, ácido acrílico, y ácido metacrílico.

Cualquier monómero vinílico adecuado conocido que contenga al menos un grupo funcional puede ser utilizado como monómero vinílico funcionalizante en la presente invención. Ejemplos preferidos de tales monómeros vinilicos incluyen ácido metacrilico (MAA), ácido acrílico, glicidil metacrilato, glicidil acrilato, HEMA, HEA, anhídrido metacrilico, N-hidroximetilacrilamida (NHMA), 2-bromoetilmetacrilato y vinilbencilcloruro.

Debe entenderse que un monómero vinilico puede ser utilizado tanto como monómero vinilico hidrofilico o como monómero vinilico funcionalizante en la composición polimerizable para preparar el polímero que contiene silicona con grupos funcionales sobrantes. Preferiblemente, el monómero vinilico hidrofílico es carente de grupos funcionales (por ejemplo DMA, NVP).

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

De acuerdo con la presente invención, el derivado funcionalizado etilénicamente de un polímero que contiene silicona que tiene grupos funcionales sobrantes es un producto de reacción del polímero que contiene silicona con un agente etilénicamente funcionalizante que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo capaz de reaccionar con los grupos funcionales del polímero que contiene silicona para formar enlaces covalentes. Es bien sabido en la técnica que un par de grupos funcionales coincidentes puedan formar un enlace covalente o un enlace 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 cicloadición 2 + 2, condiciones de reacción Diels-Alder, condiciones ROMP (polimerización por metátesis de apertura de anillo), condiciones de vulcanización, condiciones de entrecruzamiento catiónico, y condiciones de endurecimiento por epoxi. Por ejemplo, un grupo hidroxilo, amino (primario o secundario) o ácido es enlazable por vía covalente a un grupo isocianato; un grupo amino es enlazable covalentemente con aldehído (una base de Schiff la cual se forma a partir de un grupo aldehído y un grupo amino puede ser reducida adicionalmente); un grupo hidroxilo o amino es enlazable covalentemente con grupo carboxilo.

Ejemplos de agentes etilénicamente funcionalizantes preferidos incluyen, pero no se limitan a glicidilmetacrilato, glicidilacrilato, 2-isocyanatoetilmetacrilato (IEM), N-hydroximetilacrilamida (NHMA), acriloilcloruro, metacrilolilcloruro, ácido metacrílico, ácido acrílico, 2-bromoetilmetacrilato, y anhídrido metacrílico.

Los esquemas 1 – 7 ilustran procesos de dos etapas para preparar el polímero enlazante fotocurable o termocurable preferido de la invención. En la primera etapa, se inicia una reacción de copolimerización por calor en una composición polimerizable la cual incluye un solvente (por ejemplo, acetato de etilo), un iniciador térmico (por ejemplo AIBN), un agente de transferencia de cadena (por ejemplo mercaptoetanol), un monómero vinilico hidrofílico desprovisto de grupos funcionales (por ejemplo, DMA), un monómero vinilico que tiene al menos un grupo funcional (por ejemplo HEMA, MAA o glicidil metacrilato), un monómero de alcoxisilano (por ejemplo TRIS), y un polidimetil siloxano monometacrilatado. Se entiende que la copolimerización puede ser iniciada bien sea con calor o con luz

UV. En la segunda etapa del proceso el polímero que contiene silicona es convertido en un polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable.

La tinta de la invención puede comprender adicionalmente componentes polimerizables tales como DMA, TRIS y PDMS-MA (polidimetil siloxano terminado en monometacriloxipropilo) con el fin de potenciar su compatibilidad con hidrogeles de silicona.

La tinta de la invención también puede ser curada con la ayuda de un iniciador térmico o preferiblemente 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, Daracure 1173 y Daracure 4265. Además, pueden utilizarse combinaciones de iniciadores. Los pigmentos en las formulaciones de tinta pueden bloquear o reducir la cantidad de luz UV que alcanza los grupos fotocurables en las formulaciones de tinta reduciendo por lo tanto la velocidad de curado. Los fotoiniciadores que tienen un espectro de absorción de UV amplio pueden ser utilizados para ayudar a aliviar tales problemas. Por ejemplo el Irgacure 907 y el Irgacure 369 tienen absorción UV fuerte en regiones de UV más largas y son efectivos en el curado de tintas oscuras. Los iniciadores Irgacure y Daracure están disponibles de CIBA Specialty Chemicals. Iniciadores adicionales incluyen VAZO-52, VAZO-64, VAZO-67 y VAZO-88. También pueden agregarse fotosensibilizadores a una tinta para facilitar el fotocurado de la tinta.

La cinética del curado de tinta puede ser ajustada variando la cantidad y tipo de grupos etilénicamente insaturados en el polímero de enlazamiento. Por ejemplo, el incremento de la cantidad de grupos metacrilatos en el polímero de enlazamiento descenderá con el tiempo requerido para que una tinta gelifique bajo un conjunto dado de condiciones de curado. La reactividad de un polímero de enlazamiento con una cantidad dada de grupos etilénicamente insaturados puede incrementarse utilizando grupos acrilato mejor que grupos metacrilato.

Cambiando la cantidad de grupos etilénicamente insaturados en un polímero de enlazamiento, se puede controlar también el modulus de una tinta curada (esto es, una cubierta o película coloreada) sobre un lente de contacto de hidrogel de silicona. Por ejemplo, disminuyendo la cantidad de grupos etilénicamente insaturados en un polímero de enlazamiento permitirá que el modulus de la tinta sea disminuido. Esta característica permitirá algún grado de control sobre los efectos de una tinta curada sobre el modulus de un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado. Otras propiedades de la tinta pueden ser afinadas ajustando la relación de componentes hidrofílicos e hidrófobos en la formulación del polímero de enlazamiento. Tales ajusten permiten una mejor coincidencia de propiedades entre la tinta y el lente, por ejemplo, tal como características de hinchamiento.

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

En una realización preferida en la invención, una tinta de la invención comprende: un solvente en una cantidad que va desde 10% a 99% en peso, preferiblemente de 20% a 95% en peso, más preferiblemente de 30% a 80% en peso; un polímero de enlazamiento fotocurable o termocurable en una cantidad que va de 1% a 90% en peso, preferiblemente de 10% a 80% en peso, más preferiblemente de 25% a 75% en peso; un colorante en una cantidad que va de 0.0 a 25% en peso, preferiblemente de 0.05% a 20% en peso, más preferiblemente desde 0.1% a 15% en peso; y un iniciador de polimerización en una cantidad que va de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0.02% a 2.5% en peso, más preferiblemente de 0.05% a 2.0% en peso.

Aunque las tintas divulgadas aquí están diseñadas para uso con lentes de hidrogel de silicona, podrían ser utilizadas con hidrogeles no siliconados de composición apropiada (por ejemplo, formulaciones con bajo contenido de agua).

Las tintas de la invención tienen varias características únicas. Primero, son fotocurables o curables térmicamente (termocurables). Tal característica puede proveer deflexibilidad al fabricante en el diseño de procesos de manufactura de lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados. En segundo lugar, la cinética de curado de las tintas puede ser controlable variando la estructura del fotoiniciador, la cantidad de grupos etilénicamente insaturados en un polímero de enlazamiento y el tipo de grupos etilénicamente insaturados (por ejemplo las curas de metacrilato son más lentas que las de acrilato) en el polímero de enlazamiento. En tercer lugar, las tintas de la invención pueden ser usadas para hacer lentes con impresiones múltiples, puesto que una tinta impresa puede ser fotocurada a una rata relativamente rápida y no se presentaría un tiempo perdido significativo entre dos impresiones. Las tintas utilizadas para producir lentes con impresiones múltiples pueden ser curadas simultánea o separadamente según sea necesario. Cuarto, las tintas de la invención no tendrían efectos significativamente adversos sobre la permeabilidad al oxígeno de un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado.

Esta invención también está dirigida a métodos para fabricar lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados.

En otro aspecto, la invención provee un método para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de: (a) proveer un lente de contacto construido de un hidrogel de silicona; (b) aplicar un

recubrimiento de color a al menos una porción de una superficie del lente con una tinta de la invención; y (c) curar la tinta, haciendo por lo tanto que el recubrimiento de color se adhiera al lente.

En un aspecto adicional, la presente invención comprende un método para producir un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de: (a) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de al menos una superficie de moldeo de un molde de lente con una tinta de la invención, en donde el molde tiene una cavidad formadora de lente entre las 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) dispensar un material formador de lente en la cavidad formadora de lente del molde a la vez que se mantiene sustancialmente el cubrimiento de color en posición; (c) curar el material formador del lente dentro de la cavidad formadora de lente para formar el lente de contacto, en donde el recubrimiento coloreado se desprende de la superficie de moldeo y se integra con el cuerpo del lente de contacto coloreado.

Cuando se aplica una tinta primero a una superficie de moldeo de un molde para formar un recubrimiento coloreado sobre la superficie de moldeo, la tinta puede ser curada antes de dispensar un material formador de lente en el molde impreso. Alternativamente, la tinta puede ser curada simultáneamente con el material formador de lente en la cavidad formadora de lente en el molde impreso para formar el lente de contacto coloreado. En el caso de moldes de impresión, la tinta del molde impreso sería transferida al lente después de que el material formador del lente sea curado en el molde impreso.

Una tinta puede ser aplicada a un lente de contacto o a una superficie de moldeo de un molde de acuerdo con cualquier tecnología de impresión, tales como, por ejemplo, impresión por transferencia en almohadilla (o impresión en almohadilla), o impresión por chorro de tinta. Se entiende que pueden utilizarse otros tipos de tecnologías de impresión también para imprimir lentes y/o moldes.

En la impresión por transferencia en almohadilla, se coloca o imprime una imagen de color sobre un dispositivo de transferencia de almohadilla y la imagen sobre el dispositivo de transferencia en almohadilla es transferida a otra superficie, tal como un polímero o lente (Patentes de los Estados Unidos Nos. 3, 536,386 de Spivack; 4, 582,402 y 4, 704,017 de Knapp; 5, 034,166 de Rawling et al.). Sigue un ejemplo típico de esta impresión. Una imagen es grabada en metal para formar un cliché. El cliché es colocado en una impresora. Una vez en la impresora, el cliché es tintado bien sea por un sistema abierto de manipulación de pozo de tinta o por una copa de tinta cerrada deslizante a través de la imagen. Luego, una almohadilla de silicona toma la imagen tintada desde el 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 la liberen completamente desde la almohadilla cuando entra en contacto con un lente de contacto o un molde. Estructuras de impresión por transferencia de almohadilla apropiadas incluyen, pero no se limitan, a estructuras de impresión tipo Tampo (Tampo vario 90/130), sellos de goma, dedales, cuchillas de manipulación, impresión directa, o impresión por transferencia tal como son conocidas en la técnica. Las tintas para operaciones de impresión con almohadilla tendrán preferiblemente una o más de las siguientes características: viscosidad inferior a 50,000 cps, preferiblemente inferior a 5000 cps y los más preferiblemente inferior a 1500 cps, tamaño de partícula menor de 5 µm (para pigmentos no perlescentes), tensión superficial desde 20 mN/m hasta 60 mN/m; estabilidad prolongada (esto es, estable por aproximadamente 4 horas, preferiblemente al menos 8 horas, más preferiblemente 24 horas, incluso más preferiblemente al menos 7 días, lo más preferiblemente al menos tres semanas); un nivel de color apropiado (visible al ojo); buena adhesión a dispositivos médicos; y buena transferencia desde un molde a un dispositivo médico hecho en el molde. La estabilidad física de una tinta podría diferir de su estabilidad química. Por ejemplo, los pigmentos podrían depositarse desde la tinta (fenómeno físico) si bien la tinta pueda no haber sufrido ninguna reacción química significativa. Para tales situaciones la tinta puede ser restaurada a un estado utilizable simplemente por agitación o remezcla. Otros medios de disminución de eliminar la deposición de pigmentos incluyen pero no se limitan al uso de aditivos, alteración del pH, mezcla en línea, refrigeración, alteración del tamaño de partícula de los pigmentos, y recubrimiento del pigmento de las partículas de pigmento. Debe entenderse que las tintas y polímeros de enlazamiento de la invención pueden ser utilizados no solamente en operaciones de impresión con almohadilla sino también en operaciones de impresión por chorro de tinta. Sin embargo, se necesitaría ajuste de la formulación para operaciones de impresión con chorro de tinta. Para aplicaciones con chorro de tinta, la tinta de la invención tiene una o más de las siguientes características: una viscosidad inferior a 50centipoise (cps), preferiblemente inferior a 15 cps; los más preferiblemente inferior a 15 cps; una tensión superficial que va desde 20 mN/m a 60 mN/m; un tamaño de partícula de menos de 5µm; estabilidad prolongada (esto es, estable durante al menos 4 horas, preferiblemente al menos 8 horas, más preferiblemente al menos 24 horas, incluso más preferiblemente al menos 7 días, lo más preferiblemente al menos tres semanas); un nivel de color apropiado (visible al ojo); formación uniforme de gotas (esto es, sin “mancha de café” o efectos “de rosquilla”); estabilidad del chorro (esto es, facilidad de formación de gotas individuales); buena adhesión a dispositivos médicos; buena transferencia desde un molde a un dispositivo médico hecho en el molde; y estabilidad de la tinta en las boquillas de chorro de tinta (mínimos efectos de secado o encostramiento).

“Apariencia de mancha de café” o “efecto de mancha de café” tal como se utilizan aquí significan que un punto de color sobre un lente de contacto o un molde tiene un borde periférico que deja un color oscuro y el área interior tiene un color claro.

“Apariencia de rosquilla” o “efecto rosquilla”, tal como se utiliza aquí, significa que un punto de color sobre un lente de contacto o un molde tiene una zona central coloreada clara o incolora rodeada por una zona anular coloreada oscura.

La impresión de un lente utilizando un proceso de impresión por chorro de tinta está descrita en las Solicitudes de Patente de los Estados Unidos publicadas Nos. 2001/0050753, 2001/0085934, 2003/0119943 y 2003/0184710.

En un aspecto aún adicional, la presente invención provee un método para fabricar un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado que comprende las etapas de: (a) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de al menos una superficie de moldeo de un molde de lente con una tinta de la invención, en donde el molde tiene una cavidad formadora de lente entre las superficies de moldeo; (b) curar térmicamente o por vía actínica el recubrimiento coloreado para formar una película coloreada la cual no está covalentemente unida a ninguna superficie de moldeo; (c) dispensar un material formador de lente en la cavidad formadora de lente del molde; (d) dejar que el material formador de lente empape la película coloreada durante un periodo de tiempo suficiente de tal forma que una porción del material formador del lente penetre en el espacio entre la película coloreada y la superficie de moldeo mientras desprende la película coloreada de la superficie de moldeo; (e) curar el material formador de lente dentro de la cavidad formadora de lente para formar el lente de contacto, con lo cual la película coloreada es embebida dentro del cuerpo de lente de contacto entre las superficies anterior y posterior del lente de contacto coloreado.

La película coloreada es embebida con el material formador de lente preferiblemente durante al menos 15 minutos, más preferiblemente durante al menos10 minutos e incluso más preferiblemente durante al menos 20 minutos. En este aspecto de la invención, es cualquier tinta adecuada para hacer lentes de contacto coloreados en tanto pueda ser curada químicamente, térmicamente o por vía actínica (por ejemplo, radiación UV) para formar una película coloreada en el molde. Una tinta puede comprender un promotor de adhesión. Preferiblemente, la tinta es una tinta de la invención descrita anteriormente.

De acuerdo con éste aspecto de la invención, un polímero de enlazamiento comprende grupos entrecruzables latentes seleccionados del grupo consistente de 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, grupo isocianato, grupo peroxi, grupo peréster, grupo anhídrido, grupo alcoxisilano, grupo silano, grupo acetoxisilano, grupo silano, grupo halosilano y combinaciones de los mismos.

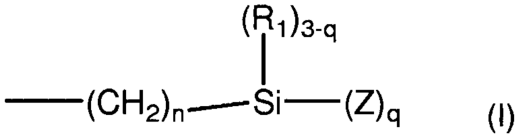
Los alcoxisilanos, acetoxisilanos, silanos o halosilanos forman silanoles por exposición a la humedad, a saber bajo entrecruzamiento activado por humedad (curado). Los silanolesreaccionan uno con otro para formar enlaces siloxanos. Por lo tanto, las cadena poliméricas enlazantes que contienen grupos silanol sobrantes (o precursores) pueden combinarse para formar entrecruzamientos a través de la formación de enlaces siloxano. Siendo activados por la humedad, los entrecruzamientos se formarían durante la hidratación del polímero. Los grupos sobrantes entrecruzables latentes preferidos son halosilano y alcoxisilano, siendo el alcoxisilano el más preferido.

Los halosilanos pueden formar enlaces siloxanos siendo expuestos a alcoxisilano, óxidos metálicos (por ejemplo, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de zinc, óxido de cobre, etc.) y alcohol + ácido carboxílico.

Los alcoxisilanos pueden combinarse uno con otro para formar enlaces siloxanos. El entrecruzamiento y curado de las siliconas es bien conocido (véase W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Inc., Londres).

Además, los alcoxisilanos también forman enlaces siloxano cuando se exponen a silanoles, acetoxisilanos, ácidos carboxílicos, y ácidos tales como HCl. Las reacciones hidrolíticas y no hidrolíticas en las cuales se forman los enlaces siloxano podrían ser utilizadas para introducir entrecruzamientos en el recubrimiento de color una vez que este es aplicado al lente. Cuando se aplica agua al lente durante la etapa de hidratación, se inician las reacciones de entrecruzamiento, haciendo por lo tanto que el recubrimiento de color se adhiera al lente.

Preferiblemente, un grupo halosiloxano o alcolxisilano entrecruzable latente tiene la fórmula (I):



(I)

En donde n es un entero de 0 a 12; Z es bien sea un haluro o $–OR_2$; cada R1 es, independientemente uno de otro, un haluro, o un grupo alquilo C_{1-6} sustituido o no sustituido; R_2 es independientemente uno de otro, un grupo alquilo C_{1-6} sustituido o no sustituido, q es un entero de 1 a 3 y n es un entero de 1 a 12 (preferiblemente de 1 a 6 y más preferiblemente de 2 a 4).

Ejemplos típicos del compuesto alcoxisilano (Z es $–OR_2$ en la fórmula anterior) incluyen, pero no se limitan a: metacriloxietiltri-metoxisilano, metacriloxietilmetildimetoxisilano, metacriloxietildi-metilmetoxisilano, metacriloxietiltrietoxisilano, metacriloxietil-metildietoxisilano, metacriloxietildimetiletoxisilano, metacriloxi-propiltrimetoxisilano, metacriloxipropilmetildimetoxisilano, metacril-oxipropildimetilmetoxisilano, metacriloxipropiltrietoxisilano, metacril-oxipropilmetildietoxisilano, metacriloxi-propildimetiletoxisilano, estiril-etiltrimetoxisilano, y 3- (N-estirlmetil-2-aminoetilamino) propiltri-metoxisilanoclorhidrato. Estos compuestos pueden ser utilizados solos o en combinación como una mezcla de dos o más de ellos.

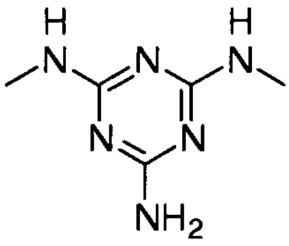
R_2 es preferiblemente un alquilo C_{1-6} no sustituido; más preferiblemente un alquilo C_{1-4} no sustituido; más preferiblemente un alquilo C_{1-2} no sustituido; y más preferiblemente un grupo metilo. Se prefiere actualmente que el R_2antes mencionado sea alquilo no sustituido, debería ser evidente para una persona de experiencia normal en la técnica que cualquiera de los grupos R_2 preferibles antes mencionados podría ser sustituido en tanto tal sustitución no interfiera con la invención como se describe aquí. Además, es preferible que cada R_2 sea el mismo que otro R_2 (si hay alguno) presente.

Los compuestos alcoxisilano preferidos son metoxisilanos (Z es $–OR_2$ y R_2 es metilo). Los metoxisilanos preferidos incluyen metacriloxietiltri-metoxisilano, metacriloxietilmetildimetoxisilano, y metacriloxietil-dimetiletoxisilano.

Si Z es un haluro, el haluro preferido es cloruro. De la misma forma, es preferible que cada Z sea el mismo que otra Z (si hay alguno) presente. Ejemplos preferidos del compuesto halosilano polimerizable de la formula (I) anterior incluyen, pero no se limitan a: metacriloxipropilmetildiclorosilano, metacriloxipropiltricloro-silano, 3-metacriloxipropildimetilclorosilano, y metacriloxietiltri-clorosilano.

En la fórmula anterior, q puede ser determinado adecuadamente tomando la reactividad de la reacción de condensación en consideración.

Un “promotor de adhesión” se refiere a un compuesto (o entrecruzador) que comprende dos o más grupos funcionales. Una molécula de entrecruzamiento puede ser utilizada para entrecruzar dos o más moléculas de monómeros o polímeros. Muchas diferentes reacciones de entrecruzamiento podrían ser utilizadas para producir el enlazamiento químico entre diferentes moléculas de polímeros de enlazamiento para atrapar las partículas pigmentadas. La mayor parte de los entrecruzadores son identificados por grupos reactivos bi o multifuncionales. Por ejemplo, podrían utilizarse resinas difenólicas de diepóxido, de dimelamina, de diisocianato o de dialdehído. Los fenólicos multifuncionales tiene estructuras como sigue: $(HOH_2CPh)_n$-R_9, en donde Ph es un grupo fenol. Los epóxidos multifuncionales tienen estructuras como sigue: $(CH_2OCH)_n$-R_9. Los aldehídos multifuncionales tienen la siguiente estructura: $(HCO)_n$-R_9 o $(CH_3CO)_n$-R_9. Los isocianatos multifuncionales tienen la siguiente estructura: $(OCN)_n$-R_9. Las resinas de melamina tienen la siguiente estructura: $(HOH_2C\text{-}Mel)_n$-R_9 donde Mel es



Para los ejemplos anteriores, R_9 puede ser un hidrocarburo alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático, alifático-aromático, alcohol vinilico, vinil butiral o acetato de vinilo, y n es un número mayor a 1. Podrían utilizarse grupos funcionales mezclados (esto es, un epóxido con un isocianato).

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

Grupos que contienen epóxido de ejemplo incluyen bisfenol, diepóxido y epiclorhidrina.

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

La tinta puede comprender adicionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador térmico, un surfactante fotoiniciador, humectante, agentes antimicrobianos, agentes antioxidantes, agentes anticoagulantes y otros aditivos conocidos en la técnica.

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 extendido, lentes de contacto de uso diario, y/o dispositivos de prótesis ocular.

Los polímeros de enlazamiento de la invención también pueden encontrar uso como material formador de lente en la producción de lentes de hidrogel de silicona para la modalidad de uso diario o uso extendido. Además, los polímeros de enlazamiento de la invención también podrían encontrar el uso como lentes intraoculares (IOL), recubrimientos médicos (por ejemplo, recubrimientos para agujas de jeringas, catéteres), tratamiento de heridas, pinturas respirables, y recubrimientos respirables. La capacidad de respiración mejorada en las pinturas disminuirá probablemente la formación de ampollas y/o desprendimiento debido a la migración de humedad fuera de la madera u otras superficies.

La divulgación previa permitirá que una persona de experiencia normal en la técnica practique la invención. Con el fin de facilitar mejor al lector que entienda las realizaciones específicas y las ventajas de las mismas, se sugiere referirse a los siguientes ejemplos. Los porcentajes enlas formulaciones están basados en porcentajes en peso al menos que se especifique otra cosa.

Ejemplo 1

Este ejemplo describe la síntesis de un precursor de un polímero de enlazamiento fotocurable y la síntesis de un polímero de enlazamiento fotocurable.

Síntesis de un polímero que contiene silicona que tiene grupos funcionales sobrantes

A1: Un recipiente de reacción de vidrio con camisa de 1 litro se llena con una solución que consiste de VAZO-64 (0.6472 gramos), DMA (106.09 g), TRIS (106.26 g.), mercaptoetanol (0.253 g), HEMA (37.55 g) y acetato de etilo (301.9 g). Se burbujea nitrógeno a través de la mezcla durante aproximadamente 15 minutos a temperatura ambiente y luego la mezcla se calienta a 40°C y se agita a aproximadamente 200 rpm. Después de aproximadamente 16 horas, la mezcla de reacción se hace notablemente más viscosa. La reacción es monitoreada por análisis de FT-IR. Después de un tiempo total de reacción de aproximadamente 20 horas, se agrega una solución consistente 11 mg de 4-hidroxi-TEMPO (4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidiniloxi, radical libre), y 2.38 gramos de acetato de etilo a la mezcla de reacción. El análisis gravimétrico de la mezcla de reacción indica que la solución tiene un contenido de sólidos de aproximadamente 68%.

B1: Un recipiente de reacción de vidrio con camisa de 1 litro es cargado con una solución consistente de VAZO-64 (0.6298 gramos), DMA (100.13 g), TRIS (95.16 g), mercaptoetanol (0.259 g), HEMA (37.58 g), polidimetilsiloxano terminado en monometacriloxipropilo (17.54 g) (un peso molecular promedio de aproximadamente 5000 y proveniente de Gelest, Inc of Tullytown, PA) y acetato de etilo (329 g). Se burbujea nitrógeno a través de la mezcla durante aproximadamente 20 minutos a temperatura ambiente y luego la mezcla se calienta a 40°C y se agita a aproximadamente 200 rpm durante aproximadamente 28 horas. La mezcla de reacción es concentrada por evaporación rotatoria (temperatura de baño ~ 40°C) hasta que el porcentaje de sólidos sea 69% por análisis gravimétrico.

Análisis por FT-IR: Se colocan varias gotas de una mezcla de reacción (A1 o B1) en aproximadamente 15 mL de hexanos y el precipitado resultante es separado de los hexanos y disuelto en etanol absoluto. Se deposita una película sobre un disco de NaCl y se seca a 75°C durante aproximadamente 5 minutos (o a 100°C durante aproximadamente 10 minutos). Se monitorean respectivamente picos característicos de la funcionalidad amida y éster e hidroxi a 1643.7, 1724.4 y 3421 cm^{-1}.

C1: Un recipiente de vidrio con camisa de 1 litro es cargado con DMA (250.03 g), TRIS (200.04 g), HEMA (75.08 g), mercaptoetanol (0.5582 g), polidimetilsiloxano terminado en monometacriloxipropilo (25.02 g), VAZO-64 (1.0005 g), y acetato de etilo (600 g). Se burbujea nitrógeno a través de la mezcla durante varios minutos a temperatura ambiente y luego la mezcla se calienta a 40°C y se agita a aproximadamente 250 rpm. Después de aproximadamente 18 horas la mezcla de reacción se hace notablemente más viscosa. La reacción es calentada a 40°C durante un total de aproximadamente 24 horas y luego se deja enfriar a temperatura ambiente. El polidimetilsiloxano terminado en monometacriloxipropilo usado en este procedimiento tiene un MW promedio de aproximadamente 5000 y fue adquirido en Gelest, Inc of Tullytown, PA.

Análisis por FT-IR: Se colocan varias gotas de la mezcla de reacción (C1) en 5 mL de hexanos. El precipitado resultante es disuelto en isopropanol (~ 3 mL) y se deposita una película sobre un disco de NaCl y se seca a 80°C durante varios minutos. Se observan en el espectro los picos característicos de la zona de funcionalidades hidroxilo, éster y amida a 3417, 1724 y 1646 cm^{-1}.

Preparación de un polímero de enlazamiento fotocurable

A2: A 150.17 gramos de una solución al 68% de un polímero A1 que contiene silicona (un precursor preparado anteriormente) en acetato de etilo se agrega una solución consistente de 18.8029 gramos de 2-isocianatoetilmetacrilato (IEM) y 0.0035 gramos de 4-hidroxi-TEMPO. La mezcla se agita con una espátula a temperatura ambiente hasta que este homogéneo y luego se verifica por FT-IR. Se agitan entonces 0.0705 gramos de dibutilestañodilaurato (DBTDL) en la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calienta a 35°C durante aproximadamente 45 minutos punto en el cual el NCO no está presente verificado por FT-IR.

B2: A 58 gramos de una solución al 69% del polímero B1 que contiene silicona (un precursor preparado anteriormente) en acetato de etilo se agrega una solución consistente de 6.13 gramos de 2-isocianatoetilmetacrilato (IEM),0.035 gramos de DBTDL y 0.0020 gramos de 4-hidroxi-TEMPO. La mezcla se agita hasta homogeneidad y luego se calienta a 40°C (~ 75 minutos) hasta que no hay presente isocianato verificado por FT-IR.

C2: A 550 gramos del polímero C1 en aproximadamente 600 gramos de acetato de etilo se agregan 58.5 mg de 4-hidroxi-TEMPO disueltos en aproximadamente 5 mL de acetato de etilo. La mezcla de copolímero se mezcla entonces durante aproximadamente 30 minutos. A esta mezcla se agrega una solución consistente de aproximadamente 0.0364 gramos de DBTDL y 76.19 gramos de 2-isocianato etilmetacrilato. La mezcla de reacción se agita y se calienta a 45°C (aproximadamente 60 minutos) hasta que no hay presente isocianato verificado por FT-IR. El porcentaje de sólidos de la solución de copolímero se encuentra en aproximadamente 54% por análisis gravimétrico. Se preparan tres tintas (tinta-3, tinta-4, tinta-5) a partir de la solución de 54% de sólidos del copolímero C2 en acetato de etilo. Las tintas fueron preparadas por adición de solvente, verde PCN y fotoiniciador al copolímero C2 al 54% en acetato de etilo. Las formulaciones de tinta se describen en la sección de formulación de tintas.

Ejemplo 2

Este ejemplo ilustra que un polímeroenlazante de la invención puede ser utilizado como un prepolímero en un material formador de lente para hacer lentes de hidrogel de silicona.

Preparación de lente a partir del polímero enlazante A2. A 25.06 gramos de polímero enlazante A2 (como prepolímero, preparado en el ejemplo 1) en solución se agregan 0.0142 gramos de Irgacure 2959. La muestra se mezcla hasta homogeneidad. Se llenan moldes de polipropileno (FreshLook) con aproximadamente 75 microlitros de muestra y se irradian con 1.8 mW/cm^2 de luz UV (lámpara Grobel) durante 30 segundos. Los lentes de hidrogel claros son colocados en BBS (solución salina regulada de borato, solución de empaque FreshLook) y se esterilizan por autoclave. El contenido de agua de los lentes es aproximadamente 25% por análisis gravimétrico.

Preparación de lente a partir de prepolímero enlazante B2. A aproximadamente 13 gramos de polímero B2 enlazante (como prepolímero, preparado en el ejemplo 1) en solución se agrega Irgacure 2959 (0.00749 g) y 1 gramo de acetato de etilo. La muestra se mezcla hasta homogeneidad. Los moldes para lentes de polipropileno (FreshLook) se llenan con la muestra. Los moldes llenos son irradiados entonces a 2.5 mW/cm^2 durante aproximadamente 10 segundos. Se retiran lentes de hidrogel ligeramente turbios de los moldes, se colocan en BBS y se esterilizan. Los lentes tienen un contenido de agua de 19% (+/- 5%). El agua desionizada forma un ángulo de contacto de avance de 109° y un ángulo de recesión de 69° sobre el lente.

Preparación de lentes a partir de polímero de enlazamiento C2

Se prepara un material formador de lente (LF-4) para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona mezclando 18.04 gramos de una solución al 61% de polímero de enlazamiento C2 en etanol (el acetato de etilo en el polímero C2 de enlazamiento es intercambiado con etanol como se describe en la preparación de TINTA-6) con una solución que consiste de 0.0192 gramos de Irgacure 2959 en 2.03 gramos de etanol. Después de mezclar y centrifugar, la viscosidad de la solución polimérica resultante es aproximadamente 1310 cps a 25.0°C. Los moldes de lente de polipropileno (FreshLook) son llenados con la muestra. Los moldes llenos son irradiados entonces a 2.02 mW/cm^2 durante aproximadamente 10 segundos. Los lentes de hidrogel son retirados de los moldes, colocados en BBS y esterilizados. Los lentes tienen un contenido de agua de aproximadamente 21%.

Ejemplo 3

Síntesis de macrómero que contiene silicona

51.5 g (50 mmol) del perfluoropoliéter Fomblin® ZDOL (de Ausimont S.p.A, Milán) con un peso molecular medio de 1030 g/mol y con un contenido de 1.96 meq/g de grupos hidroxilo de acuerdo con la titulación de grupo final son introducidos en un matraz de tres bocas con 50 mg de dilaurato de dibutil estaño. El contenido del matraz es evacuado hasta aproximadamente 20 mbar con agitación y se descomprime subsecuentemente con argón. Esta operación es repetida dos veces. Se agregan 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 del isocianato da un contenido de NCO de 1.40 meq/g (teoría: 1.35 meq/g). 202 g del polidimetil siloxano terminado en α, ω-hidroxipropilo KF-6001 de Shin-Etsu con un peso molecular promedio de 2000 g/mol (1.00 meq/g de grupos hidroxilo de acuerdo con la titulación) son introducidos en un matraz. El contenido del matraz se evacua hasta aproximadamente 0.1 mbar y se descomprime con argón. Esta operación se repite dos veces. El siloxano desgasificado es disuelto en 202 ml de tolueno recién destilado mantenido bajo argón y se agregan 100 mg de dilaurato de dibutil estaño (DBTDL). Después de homogenización completa de la solución, todo el perfluoropoliéter reaccionado con el diisocianato de isoforona (IPDI) es agregado bajo argón. Después de agitar durante la noche a temperatura ambiente, se completa la reacción. El solvente es eliminado bajo un alto vacio a temperatura ambiente. La microtitulación muestra 0.36 meq/g de grupos hidroxilo (teoría 0.37 meq/g).

Se agregan 13.78 g (88.9 mmol) de metacrilato de 2-isocianoetilo (IEM) bajo argón a 247 g del copolímero de 3 bloques polisiloxano-perfluoropolieter-polisiloxano terminado en α,ɷ-hidroxipropilo (un copolímero de tres bloque sobre promedio estequiométrico, pero también hay presentes otras longitudes de bloque). La mezcla se agita a temperatura ambiente durante tres días. La titulación no muestra entonces ningún grupo isocianato (limite de detección 0.01 meq/g). Se encuentra 0.34 meq/g de grupos metacrilo (teoría 0.34 meq/g).

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

Ejemplo 4

Este ejemplo ilustra la preparación de tintas y lentes de contacto de hidrogel de silicona coloreados.

Preparación de tinta

TINTA-1: Una tinta fotocurable se prepara mezclando 7.51 gramos de LF-1, 2.51 gramos deazul PCN y 15 gramos de acetato de etilo.

TINTA-2: Una tinta fotocurable se prepara mezclando 22.64 gramos del polímero enlazante A con 1.38 gramos de verde PCN y 0.0581 gramos de Irgacure 2959 disueltos en 1.5 gramos de acetato de etilo. La tinta tiene una viscosidad Brookfield de aproximadamente 680 cps a 25°C.

TINTA-3 a TINTA-5: Las formulaciones para TINTA-3 a TINTA-5 se preparan mezclando el polímero de enlazamiento C2 como una solución con 54% de sólidos con solvente, iniciador y verde PCN. Las formulaciones, viscosidad y observaciones hechas durante la impresión anual se dan a continuación.

Componentes	Tinta-3	Tinta-4	Tinta-5
Copolímero C2 (54% de sólidos en acetato de etilo)	14.00 (g)	14.05 (g)	14.00 (g)
Etanol	N/D	N/D	4.82 (g)
Acetato de etilo	4.85 (g)	N/D	N/D
Ciclopentanona	N/D	4.83 (g)	N/D
Verde PCN	0.8073 (g)	0.8011 (g)	0.8084 (g)
Daracure 1173	0.450 (g)	0.5183 (g)	0.4205 (g)
Viscosidad (cps) a 25.0°C	264 (g)	491 (g)	289 (g)
Rendimiento de impresión manual con almohadilla	a	b	c
a. Dificultad en transferir la tinta desde el cliché a la almohadilla de impresión. El solvente parece secarse demasiado rápidamente. b. La tinta se transfiere del cliché a la almohadilla y de la almohadilla al molde. c. La tinta se transfiere del cliché a la almohadilla y de la almohadilla al molde.			

TINTA-6: Aproximadamente 540 gramos de copolímero C2 fotocurable en forma de una solución al 54% en acetato de etilo se concentra por evaporación rotativa (temperatura de baño ~ 45°C) hasta que el acetato de etilo no se observa más condensándose en una trampa para solventes. El acetato de etilo en la solución de copolímero concentrada es intercambiado con etanol por adición repetida de etanol a la solución seguida por eliminación del solvente. La solución de copolímero concentrada es diluida con aproximadamente 100 mL de etanol y luego sometida a eliminación del solvente utilizando un evaporador rotatorio. La adición de porciones de 100 mL de etanol seguida por eliminación del solvente se repite aproximadamente seis veces. El porcentaje de sólidos de la solución del copolímero se determina entonces como aproximadamente 61%. Se prepara una tinta combinando aproximadamente 40.28 gramos del copolímero con 61% de sólidos con una pasta de pigmento verde y 1.29 gramos de Daracure 1173. La pasta de pigmento verde se prepara moliendo (molino de bolas) una mezcla que consiste de aproximadamente 49.4 gramos de Cr_2O_3, 0.2 gramos de azul PCN y 187.7 gramos de etanol durante aproximadamente 17 horas punto en el cual aproximadamente el 99% de las partículas tienen menos de aproximadamente 5 micrones.

Material formador de lente

LF-1: Un material formador de lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona se prepara mezclando 25.06 gramos de polímero de enlazamiento A2 (como prepolímero) en solución con 0.0142 gramos de Irgacure 2959.

LF-2: Un material formador de lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona se prepara mezclando aproximadamente 35.8 gramos del polímero de enlazamiento A2 con 41 mg de Irgacure 2959 y 3 gramos de acetato de etilo.

LF-3: El macrómero que contiene siloxano preparado en el ejemplo 3 es usado en la preparación de un material formador de lentes (Lotrafilcon B)I, el cual 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 (Daracure 1173).

LF-4: Se prepara un material formador de lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona mezclando 18.04 gramos de una solución al 61% de polímero de enlazamiento C2 en etanol (el acetato de etilo en el polímero de enlazamiento C2 es intercambiado con etanol según se describe en la preparación de TINTA-6) con una solución consistente de 0.0192 gramos de Irgacure 2959 en 2.03 gramos de etanol.

Prueba de curado por UV de la tinta. Los moldes para lentes de polipropileno son llenados con aproximadamente 76 microlitros de TINTA-2. Los moldes son cerrados entonces e irradiados durante 45 segundos a 1.9 mW/cm^2 de luz UV (lámpara Grobel). Al desmoldear, se obtiene un polímero verde. La tinta también es curada a 2.4 mW/cm^2 durante 3 minutos para producir lentes verdes que son combados.

Prueba de curado por UV de TINTA-6: Los moldes de curva de base de polipropileno son impresos con TINTA-6 e irradiados (fuentes de luz FS 40T12, UV-B-BP) a aproximadamente 1.85 mW/cm^2 (radiómetro UVPS con un sensor UVB-1). Los moldes impresos son irradiados durante 0, 5, 10, 30, 45 y 65 minutos y luego verificados en cuanto a la efectividad del curado. Esto se hace sumergiendo los moldes impresos en etanol seguido por inspección visual de la impresión y patrón de la impresión. Los resultados de esta prueba se dan a continuación.

TINTA-6 curada sobre moldes para lentes de polipropileno	
Tiempo de curado (minutos)	Observaciones
0	Tinta lavada del molde después de 5 minutos
5	Patrón de tinta permanece intacto después de sumergir durante 24 horas en etanol
10	Patrón de tinta permanece intacto después de sumergir durante 24 horas en etanol
30	Patrón de tinta permanece intacto después de sumergir durante 24 horas en etanol
45	Patrón de tinta permanece intacto después de sumergir durante 24 horas en etanol
65	Patrón de tinta permanece intacto después de sumergir durante 24 horas en etanol

Preparación de lentes de hidrogel de silicona coloreados

Lente I: Porciones de curva base de moldes para lentes de polipropileno son impresos con almohadilla con TINTA-1. Las porciones hembra de los moldes son llenadas con aproximadamente 75 microlitros de LF-1. Las mitades del molde son combinadas y cerradas. Los moldes son colocados entonces bajo una lámpara UV (lámpara Grobel) durante 30 segundos e irradiados a 1.8 mW/cm^2. El contenido de agua de los lentes es aproximadamente de 29% por análisis gravimétrico. El ángulo de contacto del agua desionizada sobre el lente es aproximadamente 108° (ángulo de avance) y 56° de ángulo de recesión.

Lente II: (Muestras de lentes 1563-76-3): Las porciones de curva de base de los moldes para lentes de polipropileno son impresas con almohadilla (almohadilla de goma de silicona) con TINTA-2. Las porciones hembra de los moldes son llenadas entonces con aproximadamente 75 microlitros de LF-2 y cerradas con porciones de curva base impresa de los moldes. Los lentes de hidrogel de silicona coloreados se obtienen irradiando los moldes cerrados a 1.9 mW/cm^2 durante 30 segundos. Se utiliza una lámpara Grobel para el curado por UV. Los lentes impresos son colocados en una solución salina de borato regulada (solución de empaque FreshLook) y esterilizados a 121°C durante 45 minutos. El contenido de agua de los lentes es aproximadamente 23% por análisis gravimétrico. El ángulo de contacto del agua desionizada sobre el lente es aproximadamente 108° (ángulo de avance) y 64° de ángulo de recesión.

Lente III: Las curvas de base de los moldes para lentes de polipropileno son impresas con almohadilla con TINTA-2. La tinta es curada por UV en una caja de luz con luz por encima y por debajo de los moldes para lente. La caja de luz está equipada con luces Phillips (40 vatios, F405). Las luces superiores tiene una intensidad de aproximadamente 3.61 mW/cm^2 mientras que las luces inferiores tienen una intensidad de aproximadamente 3.54 mW/cm^2. La tinta es curada durante aproximadamente 25 minutos. Las porciones hembra de los moldes para lentes son llenadas con aproximadamente 75 microlitros de LF-3 y los moldes son cerrados con los moldes de curva de base que tienen patrones de tinta curado sobre sus superficies. Los lentes impresos son obtenidos curando los moldes cerrados durante aproximadamente 2 horas en una caja de curado de UV con una intensidad de luz superior de aproximadamente 3.61 mW/cm^2 y una intensidad de luz inferior de aproximadamente 3.54 mW/cm^2. Los lentes impresos son hidratados en BBS, y esterilizados a 121 ° C durante 45 minutos. El contenido de agua de los lentes es aproximadamente de 36% por análisis gravimétrico. El ángulo de contacto del agua desionizada sobre el lente es de aproximadamente 105° (ángulo de avance) y 73° de ángulo de recesión.

Lente IV: Los moldes de lentes de curva base en polipropileno son impresos con TINTA-6. Los moldes impresos son irradiados entonces (fuentes de luz FS 40T12, UV-B-BP) a aproximadamente 1.85 mW/cm^2 (radiómetro UVPS con un sensor UVB-1) durante aproximadamente 20 minutos. Las mitades del molde de curva frontal para lente en polipropileno son llenados con aproximadamente 75 microlitros de formulación para lente Lotrafilcon-B y luego los moldes son cerrados con moldes de curva base que contienen tinta impresa y curada. La tinta impresa y curada se deja embeber en Lotrafilcon-B durante aproximadamente 20 minutos en molde cerrados y luego los moldes son irradiados a 1.85 mW/cm^2 durante aproximadamente 45 minutos. Los moldes son abiertos y los lentes de hidrogel de silicona impresos son colocados en viales de vidrio que contienen solución salina CIBA Visión SoftWare. Los lentes son esterilizados a aproximadamente 123°C durante aproximadamente 60 minutos. El análisis de secciones transversales de un lente muestran que la tinta impresa esta intercalada entre las superficies curvadas frontal y posterior del lente.

Prueba de adhesión de tinta impresa sobre lentes de hidrogel de silicona

Lente II: Los lentes impresos (lente II) son colocados en 5 mL de metanol, sometidos a sonicación durante 1 minuto y luego colocados en viales que contienen solución salina regulada de borato (BBS). Después de aproximadamente 10 segundos, la solución salina es drenada y se agregan entonces aproximadamente 5 mL de solución salina fresca a cada muestra de lente. Después de equilibrar durante aproximadamente 5 minutos en la BBS, los lentes son inspeccionados en cuanto a signos de fallos en la adhesión. No hay signos de fallos en la adhesión incluso después de frotar con los dedos los lentes.

Lentes III: Los lentes impresos (lente III) son colocados en 5 mL de metanol, sometidos a sonicación durante 1 minuto, y luego colocados en viales que contienen solución salina regulada de borato (BBS). Después de aproximadamente 10 segundos, la solución salina es drenada y se agregan entonces aproximadamente 5 mL de solución salina fresca a cada muestra de lente. Después de equilibrar durante aproximadamente 5 minutos en la BBS, los lentes son inspeccionados en cuanto a signos de fallos en la adhesión. No hay signos de fallos en la adhesión incluso después de frotar los lentes con los dedos.

Lente IV: Los lentes impresos (lente IV) son colocados en metanol, sometidos a sonicación durante aproximadamente 30 segundos, y luego colocados en solución salina regulada de borato (BBS). Los lentes son retirados del metanol y se dejan equilibrar en BBS durante un mínimo de 5 minutos. Cada lente es frotado con los dedos durante aproximadamente 10 segundos y se verifican signos de fallos en la adhesión. No hubo signos de fallos en la adhesión incluso después de frotar los lentes con los dedos. El análisis en sección transversal de los

lentes impresos muestra que el patrón de impresión está embebido entre las superficies de la curva frontal del lente (anterior) y la curva trasera (posterior).

REIVINDICACIONES

1. Una tinta para hacer lentes de contacto coloreados, que comprende al menos un colorante, un solvente y un polímero enlazante que incluye grupos y segmentos etilénicamente insaturados derivados de al menos un monómero o macrómero vinilico que contiene silicona, en donde la tinta es caracterizada por tener la capacidad de ser curada por vía actínica o térmicamente para formar un recubrimiento coloreado sobre un lente de contacto, en donde el recubrimiento coloreado tiene una buena adhesión al lente de contacto sin estar unido covalentemente al material del lente del lente de contacto, y

en donde el lente de contacto es un lente de contacto de hidrogel de silicona en donde la cantidad de solvente va de 10% a 95% en peso, en donde la cantidad del polímero de enlazamiento va de 1% a 90% en peso, y en donde la cantidad del colorante va de 0.05 a 20% en peso, en donde el colorante comprende al menos un pigmento y en donde el solvente es agua, un solvente orgánico o 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.

2. La tinta de la reivindicación 1, en donde el solvente es uno o más solventes orgánicos seleccionados del grupo consistente de acetona, alcoholes (por ejemplo, metanol, etanol, propanol, 2-etoxietanol, isopropanol), glicoles, cetonas, ésteres, ciclopentanona, ciclohexanona, tetrahidrofurano, acetona, metil-2-pirrolidona, dimetil formamida, acetofenona, dicloruro de metileno, dimetil sulfóxido, gama-butiro lactona, dicloruro de etileno, isoforona, o-diclorobenceno, tetrahidrofurano, diacetona alcohol, metil etil cetona, acetona, 2-nitropopano, 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, etanolamina, tetracloruro de carbono, propilen glicol, hexano, etilen glicol y formamida.

3. La tinta de la reivindicación 1, en donde el polímero de enlazamiento es un derivado etilénicamente funcionalizado de un polímero que contiene silicona que tiene grupos funcionales sobrantes seleccionados del grupo consistentede grupos hidroxilo (-OH), grupos amino primarios ($-NH_2$), grupos amino secundarios (-NHR), grupos carboxílicos (-COOH), grupos epoxi, grupos aldehído (-CHO), grupos amida ($-CONH_2$), grupos de haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br o I), grupos isotiocianato, grupos isocianato, grupos haluro (-X, X= Cl, Br o I), grupos anhídrido de ácido, y combinaciones de los mismos.

4. La tinta de la reivindicación 3, en donde el polímero que contiene silicona es un producto de copolimerización de una composición polimerizable que comprende: (a) al menos un monómero vinilico hidrofílico; (b) al menos un monómero vinilico funcionalizante que contiene al menos un grupo funcional seleccionado del grupo consistente del grupo hidroxilo (-OH), grupo amino primario ($-NH_2$), grupo amino secundarios (-NHR), grupo carboxílico (-COOH), grupo epoxi, grupo aldehído (-CHO), grupo amida ($-CONH_2$), grupo haluro de ácido (COX, X= Cl, Br o I), grupo isotiocianato, grupo isocianato, grupo haluro (-X, X= Cl, Br o I), grupo anhídrido de ácido, y combinaciones de los mismos; (c) al menos un monómero o macrómero vinilico que contiene silicona; y (d) opcionalmente uno o más componentes seleccionados del grupo consistente de un iniciador de polimerización, un agente de transferencia de cadena, y un solvente.

5. La tinta de la reivindicación 4, en donde los monómeros vinilicos que contienen siloxano son metacriloxialquilsiloxanos, 3-metacriloxi propilpentametildisiloxano, bis(metacriloxipropil)tetrametil-disiloxano, monometacrilatopolidimetilsiloxano, mercapto-terminated polidimetilsiloxano, N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]acrilamida, tristrimetilsililoxisililpropil metacrilato (TRIS), or N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]-metacrilamida.

6. La tinta de la reivindicación 4, en donde el monómero vinilico hidrofílico es acrilatos de alquilo (C_1 a C_8) inferior sustituido con hidroxilo, metacrilatos de alquilo (C_1 a C_8) inferior sustituido con hidroxilo, acrilamida, metacrilamida, acrilamidas (alquilo inferior) y metacrilamidas (alquilo inferior), acrilatos etoxilados, metacrilatos etoxilados,acrilamidas (de alquilo inferior) sustituidas con hidroxilo, metacrilamidas (de alquilo inferior) sustituidas con hidroxilo, alquilo inferior vinil éteres sustituidos con hidroxilo, vinil sulfonato de sodio, estireno sulfonato de sodio, ácido 2-acrilamido-2-metil propanosulfónico, N-vinil pirrol, N-vinil-2-pirrolidona, 2-vinilo xazolina, 2-vinil-4, 4´-dial quinoxazolina-5-ona, 2- y 4- vinil piridina, ácidos carboxílicos vinilicamente insaturados con un total de 3 a 5 átomos de carbono, amino acrilatos (alquilo inferior) (en donde el término “amino” también incluye amonio cuaternario) acrilatos (alquilo inferior de mono (alquil amino inferior), acrilatos (alquilo inferior de bi (alquil amino inferior), metacrilatos de amino (alquilo inferior) (en donde el término “amino” también incluye amonio cuaternario), metacrilatos (alquilo inferior de mono (alquil amino inferior), metacrilatos (alquilo inferior de di (alquil amino inferior) o alcohol alílico.

7. La tinta de la reivindicación 4, en donde el monómero vinilico funcionalizante es ácido metacrilico (MAA), ácido acrílico, glicidil metacrilato, glicidil acrilato, HEMA, HEA, anhídrido metacrílico, N-hidroximetilacrilamida (NHMA), 2-bromoetilmetacrilato o vinilbenzilcloruro.

8. La tinta de la reivindicación 4, en donde el monómero vinilico hidrofílico carece de grupos funcionales.

9. La tinta de la reivindicación 4, en donde la composición polimerizable comprende un agente de transferencia de cadena seleccionado del grupo consistente de mercaptoetano, mercaptoetanol, etanoditiol, propanoditiol y polidimetil siloxano terminado en mercapto.

10. La tinta de la reivindicación 4, en donde el polímero enlazante es un producto de reacción de un polímero que contiene silicona con un agente etilénicamente funcionalizante y comprende un grupo etilénicamente insaturado y un grupo capaz de reaccionar con los grupos funcionales del polímero que contiene silicona para formar enlaces covalentes.

11. La tinta de la reivindicación 10, en donde el agente etilénicamente funcionalizante es glicidil metacrilato, glicidil acrilato, 2-isocianoetilmetacrilato (IEM), N-hidroxi-metilacrilamida (NHMA), cloruro de acriloilo, cloruro de metacriloilo, ácido metacrílico, ácido acrílico, 2-bromoetilmetacrilato o anhídrido metacrílico.

12. Un método para hacer un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de:

(a) proveer un lente de contacto construido a partir de un hidrogel de silicona;

(b) aplicar un recubrimiento coloreado a al menos una porción de una superficie del lente con una tinta de acuerdo con la reivindicación 1; y

(c) curar la tinta, haciendo por lo tanto que el recubrimiento de color se adhiera al lente.

13. Un método para hacer un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de:

(a) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de al menos una de las superficies de moldeo de un molde para lente con una tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el molde tiene una cavidad formadora de lente entre las 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) dispensar un material formador de lente en la cavidad formadora de lente del molde a la vez que se mantiene sustancialmente el recubrimiento de color en posición;

(c) curar el material formador de lente dentro de la cavidad para formación de lente para formar el lente de contacto, mediante lo cual el recubrimiento coloreado se desprende de la superficie de moldeo y se hace integral con el cuerpo del lente de contacto coloreado.

14. El método de la reivindicación 13, en donde el método comprende adicionalmente, entre las etapas de

(a) y (b), la etapa de curar por vía actínica el recubrimiento coloreado.

15. El método de la reivindicación 13, en donde el recubrimiento coloreado y el material formador de lente en la cavidad formadora de lente son curados simultáneamente por radiación UV.

16. Un método para hacer un lente de contacto de hidrogel de silicona coloreado, que comprende las etapas de:

(a) aplicar un recubrimiento de color a al menos una porción de al menos una de las superficies de moldeo de un molde para lente con una tinta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el molde tiene una cavidad formadora de lente entre las superficies de moldeo;

(b) curar térmicamente o por vía actínica el recubrimiento coloreado para formar una película coloreada la cual no está unida covalentemente a ninguna superficie de moldeo;

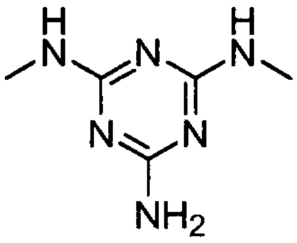
(c) dispensar un material formador de lente en la cavidad formadora de lente en el molde;

(d) dejar que el material formador de lente embeba la película coloreada durante un período de tiempo suficiente de tal forma que una porción del material formador de lente penetra dentro del espacio entre la película coloreada y la superficie de moldeo mientras que se desprende la película coloreada de la superficie de moldeo; y

(e) 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 es embebida dentro del cuerpo del lente de contacto entre las superficies anterior y posterior del lente de contacto coloreado.

17. El método de la reivindicación 16, en donde la tinta comprende un promotor de adhesión.

18. El método de la reivindicación 17, en donde el promotor de adhesión es un compuesto difenólico, un compuesto diepóxido, un compuesto dimelamina, un compuesto diisocianato, o un compuesto dialdehído, $(HOH_2CPh)_n$-R_9, $(CH_2OCH)_n$-R_9, $(HCO)_n$-R_9 o $(CH_3CO)_n$-R_9, $(OCN)_n$-R_9, o $(HOH_2C\text{-}Mel)_n$-R_9, donde Ph es un grupo fenol, en donde R_9 es un radical C_1-C_{35} alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático o alifático-aromático, un radical de alcohol vinilico, un radical de vinil butiral o un radical de acetato de vinilo, en donde n es un número mayor que 1, y en donde Mel es



.