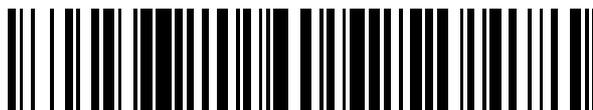


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 592 254**

51 Int. Cl.:

B29C 39/38 (2006.01)
B29C 33/40 (2006.01)
C08F 230/08 (2006.01)
C08F 290/06 (2006.01)
G02C 7/04 (2006.01)
B29K 101/10 (2006.01)
B29L 11/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.01.2014 PCT/JP2014/051031**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2015 WO15001811**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.01.2014 E 14777483 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016 EP 2845708**

54 Título: **Procedimiento de producción de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila y lente de contacto de hidrogel de silicona que tiene una superficie hidrófila**

30 Prioridad:

02.07.2013 JP 2013138880

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.11.2016

73 Titular/es:

HOYA CORPORATION (100.0%)
6-10-1 Nishi-Shinjuku, Shinjuku-ku
Tokyo 160-8347, JP

72 Inventor/es:

IMAFUKU, SUGURU

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 592 254 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de producción de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila y lente de contacto de hidrogel de silicona que tiene una superficie hidrófila

5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila y a una lente de contacto de hidrogel de silicona que tiene una superficie hidrófila.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

10 Cuando se usan lentes de contacto, la cantidad de oxígeno suministrada a la superficie del ojo desde el aire disminuye. Los resultados clínicos han vinculado esto a la mitosis inhibida de las células epiteliales de la córnea y al engrosamiento de la córnea. Por consiguiente, para conseguir una lente de contacto altamente segura, se han realizado intentos por mejorar la permeabilidad al oxígeno de los materiales de la lente de contacto (en lo sucesivo también denominados simplemente como "materiales").

15 Debido a que los materiales de las lentes de contacto blandas e hidratadas son blandos, se sabe por lo general que tales lentes son muy cómodas de usar. Sin embargo, la permeabilidad al oxígeno de las lentes convencionales depende del contenido de agua de la lente. Así, se ha intentado aumentar el contenido de agua de los materiales. Sin embargo, existe un límite en lo que se refiere al grado de permeabilidad al oxígeno que se puede mejorar simplemente mediante el aumento del contenido de agua de los materiales. Por consiguiente, los hidrogeles de silicona, obtenidos mediante polimerización de monómeros tales como monómeros de silicona y macromonómeros de siloxano, recientemente se han desarrollado como un procedimiento para potenciar la permeabilidad al oxígeno, independientemente del contenido de agua. Estos también se han desarrollado en productos de lentes.

20 Puesto que se pueden fabricar productos uniformes en grandes cantidades, se emplea generalmente el procedimiento de fabricación de molde por vaciado para la fabricación de lentes de contacto blandas. Con frecuencia, como material del molde utilizado en el procedimiento de fabricación de moldes de vaciado se emplea polipropileno debido al bajo costo y facilidad de moldeo. Sin embargo, el polipropileno es por sí mismo un material hidrófobo. Así, cuando se fabrica un copolímero que contiene silicona utilizando un molde hecho de polipropileno, el monómero hidrófobo termina orientándose hacia la porción que entra en contacto con la superficie del molde. Así, la superficie de la lente compuesta de copolímero que se obtiene presenta una propiedad altamente hidrófoba.

25 Cuando la superficie de la lente presenta una propiedad hidrófoba, el componente lipídico de las lágrimas tiende a adherirse. Así, tienden a producirse síntomas notables, tales como empañamiento de la lente y dificultad para ver mientras se usan las lentes de contacto. De forma alternativa, las proteínas y similares se adhieren además sobre el componente lipídico que se ha unido, causando potencialmente una enfermedad ocular. Así, en los copolímeros que contienen silicona, después de la polimerización de la lente, se conoce la impartición de una propiedad hidrófila mediante un tratamiento con plasma o polimerización por injerto. Sin embargo, tal procesamiento posterior no es deseable como procedimiento de producción en masa debido al número y a la complejidad de las etapas requeridas para impartir una propiedad hidrófila a la superficie.

30 Además del procedimiento de impartir una propiedad hidrófila mediante polimerización por injerto o procesamiento con plasma, existe el procedimiento de incorporar un polímero hidrófilo de alto peso molecular en el material como humectante interno. Este procedimiento produce un material que contiene un polímero hidrófilo de alto peso molecular polimerizando una solución de polimerización obtenida por disolución de un polímero hidrófilo de alto peso molecular tal como polivinilpirrolidona. La superficie del material que se obtiene mediante este procedimiento presenta una propiedad hidrófila sin un tratamiento con plasma o polimerización por injerto. En general, el monómero no polimerizado y el oligómero se mantendrán en un polímero obtenido polimerizando una solución de monómeros mezclados. Cuando tal monómero u oligómero se eluya de una lente que se esté usando, este puede irritar el ojo. Así, por lo general, se usa alcohol o una solución acuosa de alcohol después de la polimerización para extraer el monómero u oligómero del polímero. Cuanto mayor sea la concentración del alcohol utilizado en la extracción, mejor será la eficiencia de extracción y más monómero no polimerizado y oligómero se pueden eliminar en un corto periodo. Sin embargo, el polímero hidrófilo de alto peso molecular anterior para la impartición de una propiedad hidrófila está simplemente entrelazado físicamente en la estructura de red del polímero. Así, cuando se utiliza alcohol o una solución acuosa de alcohol altamente concentrada para la extracción durante un periodo prolongado, el polímero hidrófilo de alto peso molecular es extraído del polímero junto con el monómero o polímero sin reaccionar. Como resultado, resulta difícil mantener una buena propiedad hidrófila después de la extracción.

35 También existe el procedimiento de fabricación de lentes de contacto con moldes de materiales diferentes del polipropileno. Por ejemplo, se conoce el uso de moldes que se moldean a partir de resinas que tienen un coeficiente de absorción de agua que está en un intervalo de 0,01 a 0,15 por ciento en masa en la forma de moldes de resina de polimerización por vaciado con superficies que tienen ángulos de contacto con agua que están en un intervalo de 65 a 80 grados. Con este procedimiento, resulta posible fabricar una lente de contacto con una buena humectabilidad al agua de la superficie debido a que el monómero hidrófilo tiende a orientarse con la porción que entra en contacto con el molde. Sin embargo, este procedimiento no puede considerarse como un buen procedimiento. La razón de

esto es que, dado que el coeficiente de absorción de agua de la resina constituyente es alto en un molde de resina, la estabilidad de la forma después del moldeo es baja o resulta difícil buscar condiciones de moldeo que obtengan un molde de resina preciso.

5 A la luz de estas circunstancias, se han propuesto varios procedimientos que emplean monómeros hidrófilos que comprenden grupos vinilo que son ampliamente empleados como materiales de partida en lentes de contacto, tales como N-vinil-2-pirrolidona y N-metil-N-vinilacetamida, con el objetivo de mejorar fácilmente la propiedad hidrófoba de la superficie de las lentes de contacto blandas que emplean copolímeros que contienen silicona.

10 El documento WO93/09154 (Publicación de Solicitud de Patente PCT Japonesa Traducida (TOKUHYO) Heisei N.º 7-505169) (Referencia de patente 1) divulga un hidrogel que contiene silicona obtenido mediante curado de una solución de monómeros mezclados obtenida mediante la combinación de al menos un monómero que contiene vinilo, al menos un monómero que contiene acrílico, y al menos un prepolímero que contiene silicona. Ejemplos del al menos un monómero que contiene vinilo son N-vinil-2-pirrolidona y N-metil-N-vinilacetamida.

15 La Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) N.º 2011-219512 (Referencia de patente 2) divulga una composición polimerizable que comprende monómeros en forma de: [A] un compuesto polimerizable que contiene un grupo acrililoxi y que no contiene átomos de silicio, en el cual la temperatura de transición vítrea como un homopolímero es de 10 °C o menor; [B] un compuesto de silicona que contiene un grupo polimerizable; y [C] una N-vinil-pirrolidona.

20 El documento WO2008/061992 (Publicación de Solicitud de Patente PCT Japonesa Traducida (TOKUHYO) N.º 2010-510550) (Referencia de patente 3) divulga un copolímero que contiene silicona obtenido polimerizando una solución de polímero que comprende componentes en la forma de: [A] el monómero que contiene silicona representado por la fórmula general I; [B] 3-metacrililoioxipropiltris(trimetilsiloxi)silano; [C] N-vinilpirrolidona; y [D] al menos un monómero hidrófilo no iónico adicional.

25 El documento WO2012/118680 (Referencia de patente 4) divulga un copolímero que contiene silicona obtenido polimerizando una solución que contiene: (a) el monómero de silicona que tiene un grupo polietilenglicol representado por la fórmula general (I); (b) al menos un monómero hidrófilo que comprende un grupo vinilo; y (c) un agente de reticulación que tiene un grupo vinilo.

30 El documento US2013/0031873 A1 (Referencia de patente 5) divulga un procedimiento de fabricación de un copolímero que contiene silicona utilizando un molde compuesto por una resina no polar. Los materiales utilizados para preparar la lente se describen como un monómero de silicona polimerizable y un monómero sin silicona, siendo el monómero sin silicona un monómero que tiene un grupo vinilo tal como N-vinilpirrolidona o N-vinil-N-metilacetamida.

35 El documento US2012/0220689 A1 divulga una lente de contacto de hidrogel de silicona que comprende un cuerpo de lente polimérico que es el producto de reacción de una composición polimerizable que comprende a) al menos un monómero de siloxano que contiene acrilato monofuncional que tiene un peso molecular menor de 2000; b) al menos un monómero de siloxano que contiene acrilato bifuncional que tiene un peso molecular de al menos 3000; y c) al menos un monómero que contiene vinilo hidrófilo, donde la composición polimerizable tiene una relación molar de cantidad total de monómero de siloxano que contiene acrilato monofuncional a cantidad total de monómero de siloxano que contiene acrilato bifuncional de al menos 30:1, respectivamente.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 En la Referencia de patente 1, además de la N-vinil-2-pirrolidona o la N-metil-N-vinilacetamida se emplea la N,N-dimetilacrilamida, utilizada ampliamente como un monómero anfífilo que tiene características duales en forma de propiedades tanto hidrófilas como lipófilas. La N,N-dimetilacrilamida presenta una buena solubilidad en monómeros de silicona, por lo que es posible preparar una mezcla de monómeros homogénea; de esta manera es ampliamente utilizada como uno de los componentes constituyentes de copolímeros que contienen silicona. Sin embargo, la N,N-dimetilacrilamida imparte una propiedad lipófila a la superficie del copolímero después de la polimerización. Como resultado, se deteriora la humectabilidad al agua de la lente después de la hidratación, y se presenta repelencia al agua de la superficie, las cuales son indeseables. (Véanse los resultados de la prueba de reproducción que se dan en el Ejemplo Comparativo 9 de la presente solicitud).

50 En el procedimiento descrito en la Referencia de patente 2, el componente [A] realiza la función de aumentar la compatibilidad del compuesto de silicona del componente [B] y la N-vinilpirrolidona del componente [C]. Sin embargo, debido a que el componente [A] tiene una mala propiedad hidrófila y debido a que el TRIS (tris(trimetilsiloxi)sililpropilmetacrilato) empleado en las realizaciones como el compuesto de silicona del componente [B] no contiene un grupo hidroxilo ni un grupo polietilenglicol en su estructura molecular, la superficie de la lente obtenida presenta una propiedad altamente repelente al agua. Como resultado, el polímero obtenido no puede emplearse fácilmente como lente de contacto sin procesamiento posterior tal como un tratamiento con plasma o tratamiento por injerto (véanse los resultados de la prueba de reproducción que se dan en el Ejemplo Comparativo 10 de la presente solicitud).

Los monómeros de (A) y (B) que se emplean en el procedimiento descrito en la Referencia de patente 3 son monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o polietilenglicol en sus estructuras moleculares. Estos monómeros de silicona presentan una propiedad altamente hidrófoba, y así no pueden utilizarse para obtener mezclas de monómeros homogéneas con N-vinilpirrolidona. Como resultado, se prepara un líquido de monómeros mezclados homogéneo mediante la adición de un disolvente. Sin embargo, cuando se añade un disolvente a una solución de monómeros mezclados, se hace necesario eliminar no solamente el monómero no polimerizado después de la polimerización, sino también el disolvente empleado. Como resultado, este procedimiento no es deseable no solamente porque hace que el proceso de fabricación sea complejo, sino también debido al impacto sobre el medio ambiente.

Un monómero de silicona que comprende un grupo polietilenglicol se divulga como la fórmula general (I) en la Referencia de patente 4. Sin embargo, el único monómero empleado en las realizaciones es (Si-1), con un número de repetición de grupos siloxano m de 4 y un número de repetición de grupos etilenglicol n de 1. Debido a que este monómero solamente tiene un número de repetición de grupos etilenglicol de 1, hay pocas porciones hidrófilas en la estructura del monómero de silicona. Como resultado, hay una solubilidad inadecuada con el monómero que tiene el grupo vinilo. Por consiguiente, el componente de silicona no puede utilizarse en una alta relación de mezclado, lo que hace difícil lograr una alta permeabilidad al oxígeno.

Las realizaciones de la Referencia de patente 5 divulgan composiciones que comprenden componentes estructurales de lentes en la forma de un monómero de silicona (SIGMA) que contiene un grupo hidroxilo en su estructura molecular y N-vinilpirrolidona (NVP) (Ejemplos 25, 26, 27, 28, 33, 43, 53, 55, 56). Sin embargo, se añaden disolventes tales como propanol, decanol y hexanol a cada una de estas composiciones. Como resultado, después de la polimerización deben eliminarse no solamente el monómero no polimerizado, sino también el disolvente empleado. Esto hace que el procedimiento sea no deseable no solamente haciendo el proceso de fabricación complejo, sino también en términos de impacto medioambiental.

La presente invención tiene como objetivo proporcionar un procedimiento que permite la fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila por medio del procedimiento de moldeo por vaciado, sin emplear un polímero hidrófilo de alto peso molecular y sin requerir procesamiento posterior para mejorar la humectabilidad al agua de la superficie del polímero en forma de lente después de la polimerización incluso cuando se emplee un molde de polipropileno. Un objetivo adicional es proporcionar una lente de contacto de hidrogel de silicona que tiene una superficie hidrófila, que se obtiene sin utilizar un polímero hidrófilo de alto peso molecular y sin requerir procesamiento posterior para mejorar la humectabilidad al agua de la superficie del polímero en forma de lente después de la polimerización, incluso cuando se emplea un molde de polipropileno obtenido por este procedimiento.

[Medios para Resolver el Problema]

[1]

Un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que comprende una unidad de monómero de silicona, una unidad de monómero hidrófilo, y una unidad de monómero reticulante, y que tiene una superficie hidrófila;

polimerizando una solución de monómeros que contiene (a) al menos un monómero de silicona que comprende un grupo (met)acrilóilo; (b) al menos un monómero hidrófilo que comprende un grupo vinilo; (c) al menos un monómero reticulable; y (d) al menos un iniciador de polimerización;

en una cavidad de un molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba;

en el que el iniciador de polimerización tiene una temperatura de semivida de 10 horas (abreviada en lo sucesivo como T10) de 70 °C o superior y 100 °C o inferior, y

la polimerización se lleva a cabo por medio de una etapa P1 de mantener una temperatura dentro de un intervalo desde la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros a 35 °C por debajo de T10 durante una hora o más; y una etapa P2 de mantener una temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros durante una hora o más.

[2]

El procedimiento según [1], en el que la temperatura mantenida en la etapa P1 está en un intervalo de temperatura desde una temperatura 10 °C menor que T10 a una temperatura de 35 °C menor que T10.

[3]

El procedimiento según [1] o [2], en el que la temperatura mantenida en la etapa P2 está en un intervalo de temperatura desde una temperatura 5 °C mayor que T10 a una temperatura 50 °C mayor que T10.

[4]

El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [3], en el que el iniciador de polimerización es un iniciador de polimerización azo o un iniciador de polimerización de peróxido orgánico.

[5]

- 5 El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [4], en el que el contenido de unidades de monómero de silicona (a) en el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona está en un intervalo de 20 a 56 % en masa, el contenido de unidades de monómero hidrófilo (b) está en un intervalo de 40 a 60 % en masa, y el contenido de unidades de monómero reticulable (c) está en un intervalo de 0,02 a 4 % en masa.

[6]

- 10 El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [5], en el que el monómero de silicona (a) es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (a1) y (a2) siguientes:

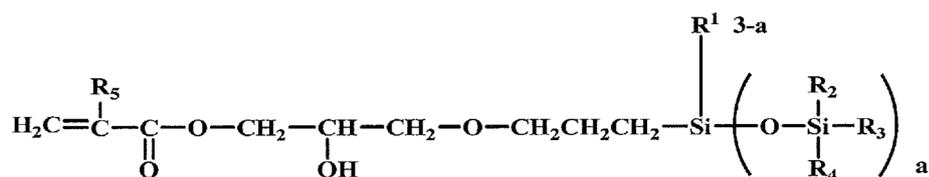
(a1) uno o dos o más monómeros de silicona que contienen al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula; y

(a2) uno o dos o más monómeros de silicona que contienen al menos un grupo polietilenglicol y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula.

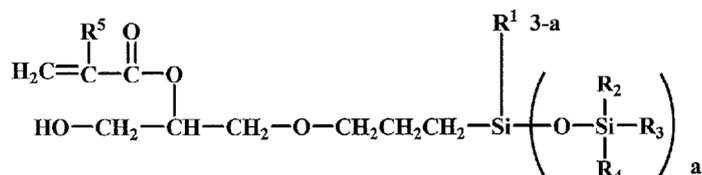
- 15 [7]

El procedimiento según [6], en el que el monómero de silicona (a1) es un monómero representado por la fórmula general (a1-1) o (a1-2) siguientes:

[Fórmula química 1]



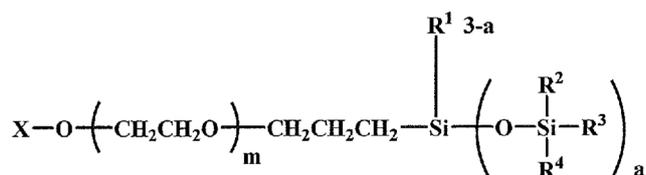
(a1-1)



(a1-2)

- 20 (en las que R¹, R², R³, y R⁴ representan grupos metilo, R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y a representa un número entero de 1 a 3) y

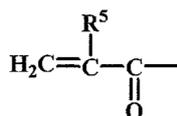
el monómero de silicona (a2) es un monómero representado por la fórmula general (a2-1) siguiente:



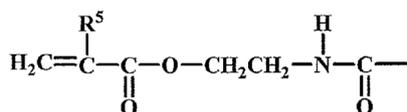
(a2-1)

- 25 (en la que R¹, R², R³ y R⁴ representan grupos metilo, a representa un número entero de 1 a 3, m es de 4 a 8, y X representa un sustituyente seleccionado de los sustituyentes representados por las fórmulas (Y1) o (Y2) a continuación (en la que R⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo))

[Fórmula química 3]



(Y1)



(Y2).

[8]

El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [7], en el que el monómero hidrófilo (b) es una, o ambas, de N-vinil-2-pirrolidona y N-vinil-N-metilacetamida.

5 [9]

El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [8], en el que el monómero reticulable (c) es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (c1), (c2) y (c3):

(c1) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos vinilo por molécula;

(c2) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos alilo por molécula; y

10 (c3) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos (met)acrilato por molécula.

[10]

El procedimiento según [9], en el que el monómero (c1) es uno o dos o más miembros seleccionados del grupo que consiste en divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de dietilenglicol y divinil éter de trietilenglicol;

15 el monómero (c2) es uno o dos o más miembros seleccionados del grupo que consiste en isocianurato de trialilo, dialil éter de trimetilolpropano y trialil éter de pentaeritritol; y

el monómero (c3) es uno o dos o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado.

[11]

20 El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [10], en el que la solución de monómeros contiene además al menos un monómero suplementario seleccionado del grupo que consiste en macromonómeros de siloxano, monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en las estructuras moleculares de los mismos, y monómeros que no contienen átomos de silicio en las estructuras moleculares de los mismos.

[12]

25 El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [11], en el que la superficie hidrófila del artículo moldeado de copolímero que contiene silicona presenta un ángulo de contacto de 60° o menos con relación al agua pura sin que la superficie del artículo moldeado haya sido sometida a procesamiento posterior para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie después de la polimerización, donde el ángulo de contacto es el ángulo de contacto de un artículo moldeado de hidrogel de silicona obtenido hidratando el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona.

30

[13]

El procedimiento según uno cualquiera de [1] a [12], en el que el molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba es un molde de vaciado de dos caras para su uso en el moldeo de lentes de contacto de polialquileño y el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona es un precursor para una lente de contacto blanda de hidrogel de silicona.

35

[14]

Un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona preparado mediante el procedimiento según uno cualquiera de [1] a [13].

[Efecto de la Invención]

5 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila sin el procesamiento posterior del material formador de la lente después de la polimerización para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie y sin la incorporación de un polímero hidrófilo de alto peso molecular para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie, incluso cuando se utiliza un copolímero que contiene silicona obtenido mediante curado utilizando un molde de vaciado de dos caras de un material hidrófobo tal como polipropileno. De acuerdo con la presente
10 invención, se proporciona además una lente de contacto de hidrogel de silicona que tiene una superficie hidrófila.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un espectro de RMN de ^1H de un compuesto obtenido en el Ejemplo de síntesis 1.

La Figura 2 es un espectro de EM MALDI-TOF de un compuesto obtenido en el Ejemplo de síntesis 1.

La Figura 3 es un espectro de RMN de ^1H de un compuesto obtenido en el Ejemplo de síntesis 2.

15 La Figura 4 es un espectro de EM MALDI-TOF de un compuesto obtenido en el Ejemplo de síntesis 2.

La Figura 5 da los resultados de medición (imágenes) de los ángulos de contacto con respecto al agua pura de los artículos moldeados de copolímero que contiene silicona obtenidos en las Realizaciones 1 a 4 y en los Ejemplos Comparativos 1 y 2.

[Modos de llevar a cabo la invención]

20 [Procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila]

El procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila de la presente invención es un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que comprende una unidad de monómero de silicona, una unidad de monómero hidrófilo, y una unidad de monómero reticulante, y que tiene una superficie hidrófila polimerizando una solución de monómeros que contiene (a) al menos un monómero de silicona; (b) al menos un monómero hidrófilo que comprende un grupo vinilo; (c) al menos un monómero reticulante; y (d) al menos un iniciador de polimerización en la cavidad de un molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba. Aquí, el iniciador de polimerización tiene una temperatura de semivida de 10 horas (T10) de 70 °C o superior y 100 °C o inferior. La polimerización se lleva a cabo por medio de una etapa P1 de mantener una temperatura dentro de un intervalo de la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros a 35 °C por debajo de T10 durante una hora o más; y una etapa P2 de mantener una temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros durante una hora o más.

<El molde>

35 El molde usado en la presente invención es un molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba. La propiedad hidrófoba de la superficie de cavidad hidrófoba significa que el ángulo de contacto con respecto al agua pura es de 90° o mayor. La propiedad hidrófoba de la superficie de cavidad significa que una propiedad hidrófoba se produce por la superficie de cavidad o el material del molde y no se requiere ningún tratamiento especial para impartir una propiedad hidrófoba. Sin embargo, teniendo en cuenta la propiedad de separación y similares de la lente del molde después de la polimerización, no se pretende excluir los moldes que han sido tratados específicamente para impartir una propiedad hidrófoba a la superficie de cavidad. Además, aunque el límite superior del ángulo de contacto con respecto al agua pura de la superficie de cavidad hidrófoba no está limitado, generalmente es de 120°. Sin embargo, no se pretende que haya una limitación a este ángulo.

45 El molde puede ser uno en el cual se alinean las curvaturas de la superficie convexa y la superficie cóncava, y uno que comprende materiales tales como metal y resina. Sin embargo, es deseable un material que proporcione una buena separación de la lente del molde después de la polimerización, una buena resistencia a disolventes, y una buena resistencia al calor. El molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba es deseablemente un molde de resina, por ejemplo. Los moldes de resina son deseables porque permiten fácilmente la fabricación de moldes que tienen las formas requeridas para diseños de lentes deseados. Es deseable seleccionar un material de resina que exhiba poca contracción de moldeo, suministre una buena facilidad de transferencia de superficie de metales, y proporcione una buena precisión dimensional y resistencia a disolventes. El polipropileno es deseable debido a su costo, disponibilidad y similares. Sin embargo, no existe limitación alguna al polipropileno solo. Por ejemplo, también se pueden emplear polietileno, tereftalato de polietileno, polimetilpenteno, polisulfona, sulfuro de polifenileno, copolímeros de olefinas cíclicas y copolímeros de etileno y alcohol vinílico.

<La solución de monómeros>

La solución de monómeros contiene: (a) al menos un monómero de silicona que comprende un grupo (met)acrililo; (b) al menos un monómero hidrófilo que comprende un grupo vinilo; (c) al menos un monómero reticulable; y (d) al menos un iniciador de polimerización.

5 <Monómero de silicona (a)>

El monómero de silicona (a) es un monómero de silicona con un grupo (met)acrililo. El monómero de silicona (a) tiene un grupo (met)acrililo por molécula. En la presente solicitud, el término "grupo (met)acrililo" significa un grupo metacrililo o un grupo acrililo. En la presente solicitud, el monómero de silicona tiene adecuadamente un peso molecular menor de 900. La razón de esto se expone posteriormente.

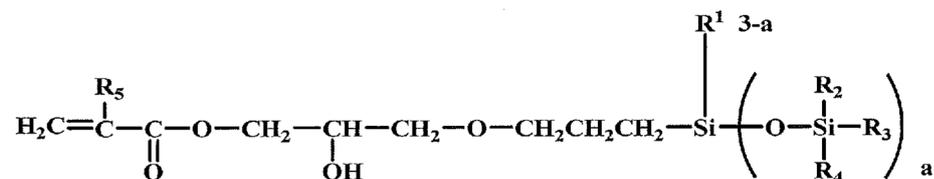
10 El monómero de silicona (a) es deseablemente un monómero de silicona que tiene de 1 a 4 átomos de silicio por molécula, y al menos un grupo hidroxilo o un grupo polietilenglicol por molécula. El uso de un monómero de silicona que tiene al menos un grupo hidroxilo o un grupo polietilenglicol por molécula produce un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona con una buena propiedad hidrófila. Tal monómero de silicona puede ser el monómero de silicona de (a1) o (a2) siguientes:

15 (a1) uno o dos o más monómeros de silicona que tienen al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula; y

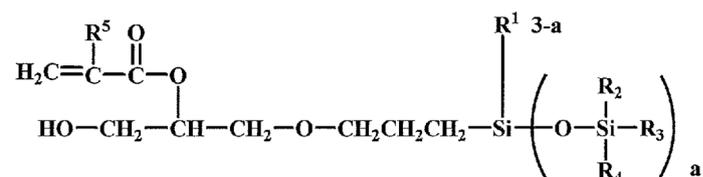
(a2) uno o dos o más monómeros de silicona que comprenden al menos un grupo polietilenglicol y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula.

20 El monómero de silicona (a1) puede ser el monómero representado por la fórmula general (a1-1) o (a1-2) a continuación, por ejemplo.

[Fórmula química 14]



(a1-1)

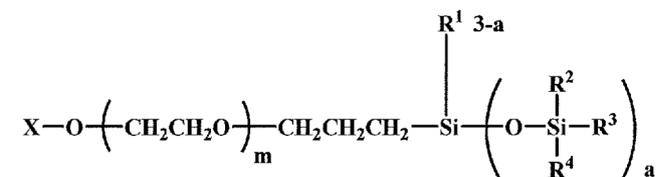


(a1-2)

25 En las fórmulas, R¹, R², R³, y R⁴ representan grupos metilo, R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y a representa un número entero de 1 a 3.

El monómero de silicona (a2) puede ser el monómero mostrado en la fórmula general (a2-1) a continuación, por ejemplo.

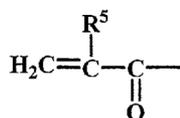
[Fórmula química 15]



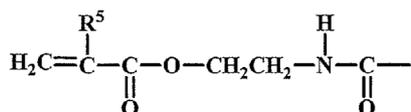
(a2-1)

En la fórmula, R¹, R², R³, y R⁴ representan grupos metilo, a representa un número entero de 1 a 3, y m representa de 4 a 8. En la fórmula, X representa un sustituyente seleccionado de entre los sustituyentes representados por las fórmulas (Y1) y (Y2) a continuación. En las fórmulas, R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo.

[Fórmula química 16]



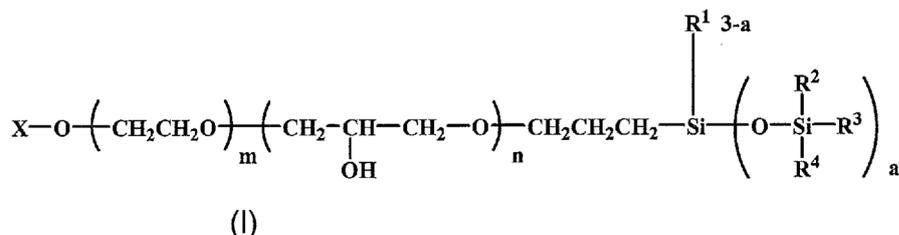
(Y1)



5 (Y2)

Los monómeros de silicona (a1) y (a2) también pueden estar representados por la fórmula general (I) siguiente:

[Fórmula química 17]



10 En la fórmula, R¹, R², R³, y R⁴ representan grupos metilo, a representa un número entero de 1 a 3, n representa 0 o 1, y m representa 0 o de 4 a 8. Sin embargo, cuando n es 1, m es 0, y cuando n es 0, m es de 4 a 8 (como un valor de repetición promedio). En la fórmula, X es un sustituyente seleccionado de entre los sustituyentes representados por las fórmulas (Y1) y (Y2) anteriores.

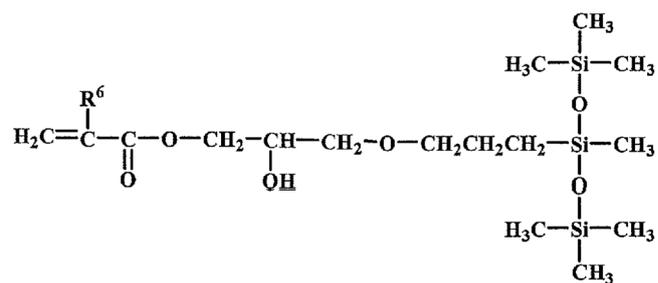
15 Es adecuado para el monómero de silicona tener un peso molecular menor de 900 desde la perspectiva de evitar una resistencia disminuida del polímero obtenido, evitar una disminución en el contenido de silicio por molécula de monómero, e impartir una permeabilidad al oxígeno adecuada. Cuando hay una distribución para el número de repetición de grupos polietilenglicol, esto significa que el peso molecular promedio en número es menor de 900 basado en la conversión de poliestireno según se calcula basado en la medición por cromatografía de exclusión molecular. El monómero de silicona anterior tiene deseablemente un peso molecular en un intervalo de 400 a 850.

20 El monómero de silicona se utiliza para obtener un artículo moldeado (tal como un producto en forma de lente) compuesto por un copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila. Al tener al menos un grupo hidroxilo o un grupo polietilenglicol en la molécula, la compatibilidad con el monómero hidrófilo (tal como un monómero hidrófilo que tiene un grupo vinilo) en la solución de polimerización se potencia y es posible preparar una mezcla de monómeros homogénea (solución de polimerización) sin el uso de un disolvente.

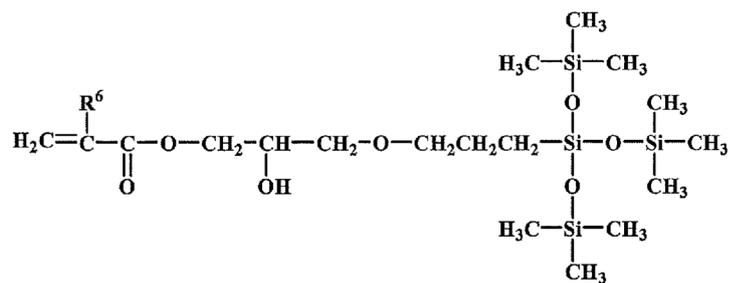
25 Los monómeros de silicona con tales estructuras son compuestos conocidos. Por ejemplo, la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) Showa N.º 55-15110 (US 4.139.692), la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) Showa N.º 63-163811, la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) N.º 2001-323024, la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) N.º 2002-113089 (US 2004/014921), la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) N.º 2002-182167, la patente estadounidense 4.395.496 divulgan materiales de lente de contacto en la forma de monómero de silicona (a1) y la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) Heisei N.º 4-332760 divulga un material de lente de contacto en la forma de monómero de silicona (a2).

El monómero de silicona que se emplea en la presente invención es preferiblemente un monómero indicado por las fórmulas estructurales A1 a A7 siguientes:

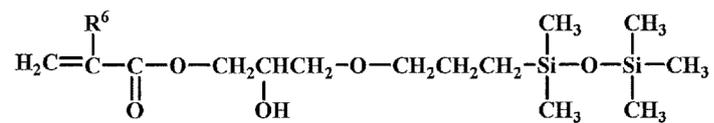
[Fórmula química 18]



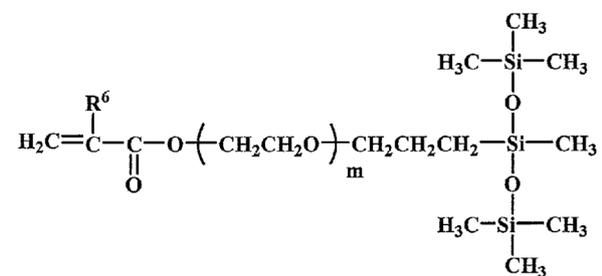
(A1)



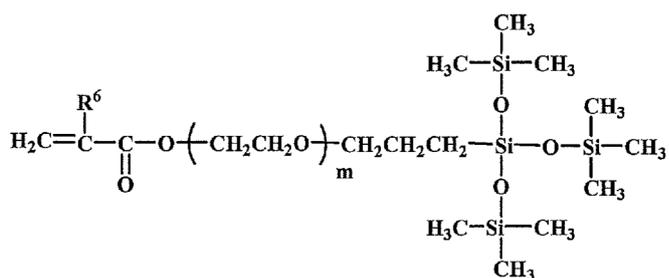
(A2)



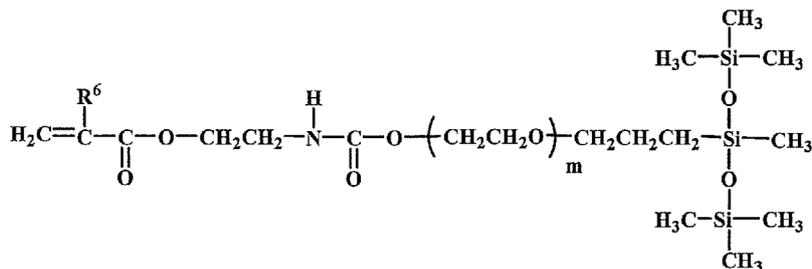
(A3)



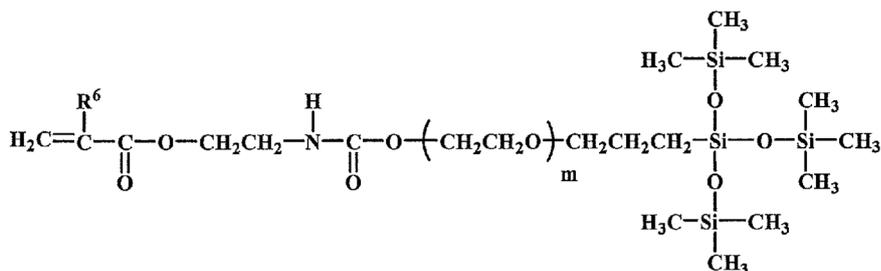
(A4)



(A5)



(A6)

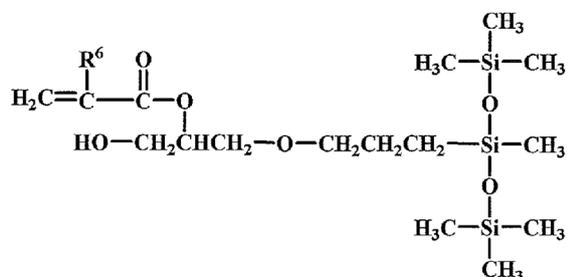


(A7).

En las fórmulas (A1) a (A7), R⁶ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. En las fórmulas (A4) a (A7), m representa de 4 a 8. En las fórmulas (A1) y (A2), isómeros estructurales tales como las fórmulas (B1) y (B2) siguientes están presentes en el proceso de síntesis de monómeros. En la presente invención, se puede emplear una mezcla de isómeros estructurales, o se pueden emplear monómeros de silicona que comprenden una estructura cualquiera. En la fórmula (A3), aunque no se indica en la fórmula estructural, isómeros estructurales están presentes de la misma manera que en las fórmulas (A1) y (A2).

[Fórmula química 19]

Isómero estructural de (A1)



10 (B1)

[Fórmula química 20]

Isómero estructural de (A2)

60 % en masa de la cantidad total de todos los monómeros. Al mantener el contenido del monómero hidrófilo que tiene un grupo vinilo en 40 % en masa o más, se aumenta la propiedad hidrófila de la superficie de la lente. Al mantenerlo en 60 % en masa o menos, se evita una disminución en la resistencia mecánica de la lente. El contenido del monómero hidrófilo que tiene un grupo vinilo es preferiblemente de 45 a 60 % en masa, y más preferiblemente, de 45 a 55 % en masa.

<Monómero reticulable (c)>

El monómero reticulable se reticula con el monómero hidrófilo que tiene un grupo vinilo o el monómero que tiene un grupo (met)acrilato, impartiendo resistencia al calor y resistencia a disolventes al copolímero. El contenido del monómero reticulable en la solución de monómeros está adecuadamente en un intervalo de 0,02 a 4 % en masa de la cantidad total de todos los monómeros.

A modo de ejemplo, el monómero reticulable puede ser al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (c1), (c2) y (c3):

(c1) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos vinilo por molécula;

(c2) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos alilo por molécula; y

(c3) una o dos o más monómeros que tienen dos o más grupos (met)acrilato por molécula. En la presente Descripción, "grupo (met)acrilato" significa un grupo acrilato o un grupo metacrilato.

El monómero reticulable (c1) contiene dos o más grupos vinilo por molécula, y de esta manera es eficaz en la reticulación del monómero hidrófilo (b). El monómero reticulable (c1) puede ser, a modo de ejemplo, uno o dos o más seleccionados de entre divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de dietilenglicol, y divinil éter de trietilenglicol.

El monómero reticulable (c2) contiene dos o más grupos alilo por molécula, y de esta manera es eficaz en la reticulación del monómero hidrófilo (b). El monómero reticulable (c2) puede ser, a modo de ejemplo, uno o dos o más seleccionados de entre isocianurato de trialilo, dialil éter de trimetilopropano, y trialil éter de pentaeritritol.

El monómero reticulable (c3) tiene un grupo "(met)acrilato" y de esta manera tiende a reticularse selectivamente con el monómero de silicona que tiene un grupo "(met)acrilato" que cae bajo el monómero (a) anterior. Además, el monómero (c3) tiende a reticularse selectivamente con los macromonómeros de siloxano, los monómeros de silicona que no tienen un grupo hidroxilo o un grupo polietilenglicol en las estructuras moleculares de los mismos, y los monómeros que no tienen átomos de silicio en las estructuras moleculares de los mismos que se describen con más detalle a continuación. El monómero (c3) puede ser, a modo de ejemplo, uno o dos o más seleccionados de entre di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilopropano y tri(met)acrilato de trimetilopropano etoxilado.

El contenido de cada uno de los monómeros reticulables (c1) y (c2) está deseablemente en un intervalo de 0,02 a 1 % en masa de la cantidad total de todos los monómeros. Mantener la cantidad de cada uno de los monómeros reticulables (c1) y (c2) en 0,02 % en masa o más imparte resistencia al calor y resistencia a disolventes. Mantener esta cantidad en 1 % en masa o menos evita que el copolímero que contiene silicona obtenido se vuelva frágil. Los monómeros reticulables (c1) y (c2) se mantienen cada uno preferiblemente en un % en masa de 0,1 a 0,8.

El contenido de monómero reticulable (c3) es deseablemente de 0,1 a 3 % en masa de la cantidad total de todos los monómeros. Mantener la cantidad de uso de monómero reticulable (c3) en 0,1 % en masa o más imparte resistencia mecánica y durabilidad. Mantenerla en 3 % en masa o menos evita que la lente de contacto blanda que se obtiene se vuelva frágil. La cantidad de monómero reticulable (c3) es preferiblemente de 0,2 a 2 % en masa.

Los monómeros reticulables (c1), (c2) y (c3) se pueden emplear por separado o combinados para el uso. El contenido total cuando se emplea en combinación está en un intervalo de 0,02 a 4 % en masa.

<Iniciador de polimerización (d)>

El iniciador de polimerización tiene una temperatura de semivida de 10 horas (T10) de 70 °C o superior y 100 °C o inferior. Mediante el empleo de un iniciador de polimerización con una T10 que está en este intervalo, es posible obtener el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila al cual está dirigida la presente invención a partir de la solución de monómeros que contiene los monómeros (a), (b) y (c) mediante el proceso de polimerización de dos etapas de la etapa P1 (mantener la temperatura de polimerización durante una hora o más dentro de un intervalo de temperatura de la T10 del iniciador de polimerización a una temperatura de 35 °C menor que la T10) y la etapa P2 (mantener una temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización durante una hora o más), que se describen con más detalle a continuación.

La investigación de los autores de la presente invención ha revelado que cuando el proceso de polimerización de dos etapas anterior se llevó a cabo con un iniciador de polimerización que tiene una T10 menor de 70 °C, solamente se obtuvieron artículos moldeados con formas de lente deformadas que no se pudieron emplear como lentes de contacto. De forma alternativa, incluso cuando se obtuvo un artículo moldeado en forma de lente, la relación de

- composición relativa de los átomos de silicio de la superficie de la lente aumentó, comprometiendo la humectabilidad al agua de la superficie (véanse los resultados de la prueba de los Ejemplos comparativos 1, 2, 4 y 5 de la presente solicitud). Cuando el proceso de polimerización de dos etapas anterior se llevó a cabo con un iniciador de polimerización que tiene una T10 que es superior a 100 °C, los artículos moldeados obtenidos fueron frágiles y no se pudieron retirar del molde (véanse los resultados de la prueba de los Ejemplos comparativos 3 y 6 de la presente solicitud).
- 5 Ejemplos del iniciador de polimerización son iniciadores de polimerización azo e iniciadores de polimerización de peróxido orgánico con una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior.
- Los siguientes compuestos son ejemplos específicos de iniciadores de polimerización con una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior:
- (d1) 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., CAS: 2094-98-6; T10: 88 °C (en tolueno));
- (d2) t-butilperoxi-2-etilhexanoato (NOF Corporation, nombre del producto: Perbutyl O, CAS: 3006-82-4, T10: 72,1 °C (en benceno));
- 15 (d3) 1,1-di(t-hexilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (NOF Corporation, nombre del producto: Perhexa TMH, CAS: 104066-39-9, T10: 86,7 °C (en benceno));
- (d4) 1,1-di(t-hexilperoxo)ciclohexano (NOF Corporation, nombre del producto: Perhexa HC, CAS: 27215-08-3, 22743-71-1, T10: 87,1 °C (en benceno));
- (d5) carbonato de t-hexilperoxiisopropilo (NOF Corporation, nombre del producto: Perhexyl I, CAS: 132929-84-1, T10: 95,0 °C (en benceno));
- 20 (d6) t-butilperoxi-3,5,5-trimetilhexanoato (NOF Corporation, nombre del producto: Perbutyl 355, CAS: 13122-18-4, T10: 97,1 °C (en benceno)); y
- (d7) t-butilperoxilaurato (NOF Corporation, nombre del producto: Perbutyl L, CAS: 2123-88-8, T10: 98,3 °C (en benceno)).
- 25 La T10 del iniciador de polimerización se puede calcular basándose en mediciones, pero es suficiente adoptar los valores publicados por el fabricante. El contenido del iniciador de polimerización se puede determinar teniendo en cuenta la composición de la solución de monómeros mezclados, las condiciones del proceso de polimerización, y similares. Por ejemplo, puede estar en un intervalo de 0,1 a 1 % en masa, y, deseablemente, está en un intervalo de 0,2 a 0,9 % en masa, de la cantidad total de la solución de monómeros mezclados.
- 30 En el procedimiento de preparación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona de la presente invención, las condiciones del iniciador de polimerización y del tiempo de polimerización anteriores se combinan para su uso. La reactividad de los monómeros difiere en gran medida por los grupos funcionales. En particular, se sabe que la reactividad difiere en gran medida para monómeros que tienen grupos metacrililo o grupos acrililo, y para monómeros que tienen un grupo vinilo. La semivida de un iniciador de polimerización es un índice conveniente para
- 35 indicar la velocidad de descomposición a una cierta temperatura. La reacción de polimerización se optimiza teniendo en cuenta la T10. Sin embargo, cuando se utiliza una mezcla de varios monómeros para fabricar un copolímero, no es fácil optimizar basándose únicamente en la T10. La orientación de la optimización también varía basándose en la forma de elegir las propiedades físicas que sirven como indicadores para la optimización. En la presente invención, desde la perspectiva de la obtención de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una
- 40 superficie hidrófila, basándose en los resultados de varias investigaciones, aunque el mecanismo específico no ha sido necesariamente aclarado, se ha determinado que puede obtenerse un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila mediante el uso de un iniciador de polimerización con una T10 que cae dentro de un intervalo de 70 °C o superior y 100 °C o inferior y por medio de un proceso de polimerización que comprende las etapas P1 y P2, descritas con más detalle a continuación. Sin pretender estar limitado por la
- 45 teoría, se supone lo siguiente: En la etapa P1, la velocidad de descomposición del iniciador es lenta de manera que la reacción de polimerización se lleva a cabo relativamente de forma gradual, provocando la formación de bloques en los cuales los monómeros del mismo tipo se han polimerizado preferiblemente; Por consiguiente, en la etapa P2, en un estado en el cual estos bloques se mantienen en cierto grado, se lleva a cabo el curado. Como resultado, se cree que las porciones que se han curado de una manera rica en monómeros que tienen grupos metacrililo y
- 50 grupos acrililo y las porciones que se han curado de una manera rica en monómeros hidrófilos que tienen grupos vinilo forman por separado la estructura del copolímero. Como resultado, cuando se hidrata el copolímero obtenido, las porciones que se han curado de una manera rica en monómeros hidrófilos que tienen grupos vinilo tienden a estar expuestas sobre la superficie del copolímero, lo cual se presume ser la razón por la que se obtiene un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila.
- 55 La Referencia de patente 4 describe (página 14, línea 3) 1,1'-azobis(cianociclohexano) como iniciador de polimerización. La T10 de 1,1'-azobis(cianociclohexano) es de 88 °C. Sin embargo, solamente se describe ahí como

un ejemplo de un iniciador a base de azo. El iniciador de polimerización que se utiliza en las realizaciones es solamente V-64, 2,2'-azobis-2-metilpropanonitrilo (CAS: 78-67-1, T10: 65 °C) (la T10 del cual es menor de 70 °C). En la Referencia de patente 4, ni siquiera se sugiere el uso de un iniciador de polimerización que tiene una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior en un proceso de polimerización que comprende las etapas P1 y P2, descritas con más detalle a continuación, para obtener un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila.

En la Referencia de patente 5 en las realizaciones, solamente se emplean como iniciadores de polimerización 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo) (CAS: 4419-11-8, T10: 51 °C) y azobisisobutironitrilo (CAS: 78-67-1, T10: 65 °C). En la Referencia de patente 5, ni siquiera se sugiere el uso de un iniciador de polimerización que tiene una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior en un proceso de polimerización que comprende las etapas P1 y P2, descritas con más detalle a continuación, para obtener un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que tiene una superficie hidrófila.

La solución de monómeros puede contener al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (a1) y (a2) siguientes; al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (b) siguientes; y al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (c1), (c2) y (c3) siguientes:

(a1) uno o dos o más monómeros de silicona que contienen al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula;

(a2) uno o dos o más monómeros de silicona que contienen al menos un grupo polietilenglicol y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula;

(b) uno o dos o más monómeros hidrófilos que tienen un grupo vinilo;

(c1) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos vinilo por molécula;

(c2) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos alilo por molécula; y

(c3) uno o dos o más monómeros que tienen dos o más grupos (met)acrilato por molécula.

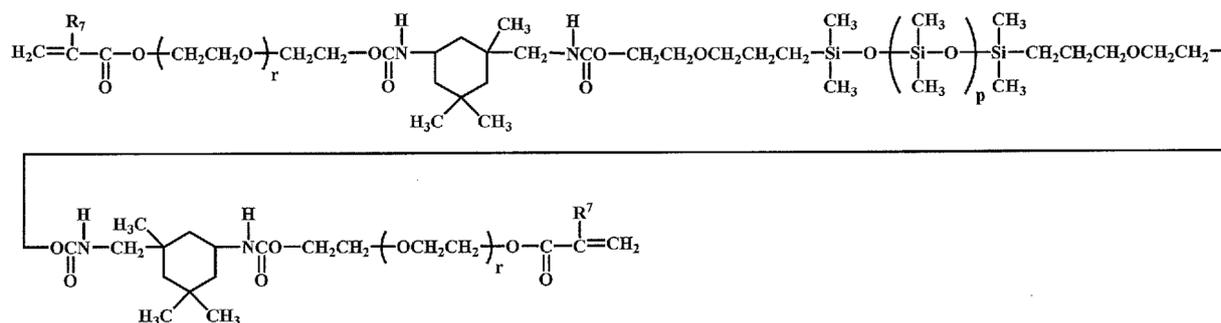
El contenido de unidades de monómero de silicona (a1) y (a2) del artículo moldeado de copolímero que contiene silicona está en un intervalo de 20 a 56 % en masa, el contenido de unidades de monómero hidrófilo (b) está en un intervalo de 40 a 60 % en masa, y el contenido de unidades de monómero reticulable (c1) a (C3) está en un intervalo de 0,02 a 4 % en masa.

La solución de monómeros puede contener además al menos un monómero suplementario seleccionado del grupo que consiste en macromonómeros de siloxano, monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en la estructura molecular de los mismos, y monómeros que no contienen átomos de silicio en la estructura molecular de los mismos. En la presente solicitud, un macromonómero de siloxano se refiere a un monómero con un peso molecular de 900 o mayor.

Además de los cuatro componentes de (a) y (d) expuestos anteriormente, el copolímero que contiene silicona de la presente invención pueden contener componentes en la forma de macromonómeros de siloxano, monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en la estructura molecular de los mismos, y monómeros que no contienen átomos de silicio en la estructura molecular de los mismos para potenciar la permeabilidad al oxígeno.

Los macromonómeros descritos en la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) N°. 2001-311917, la Publicación de Patente Japonesa sin Examinar (KOKAI) N°. 2001-183502, y la Publicación de la Solicitud de Patente PCT Japonesa Traducida (TOKUHYO) Heisei N°. 11-502949 son ejemplos de macromonómeros de siloxano. Los macromonómeros de las fórmulas generales (C1) y (C2) siguientes son particularmente deseables. Cuando se adopta el procedimiento de retirada mediante la aplicación de fuerza mecánica a un molde en el curso de la retirada de una lente de un molde después de la polimerización de una lente de contacto en un molde, es deseable la adición de un componente en la forma de un macromonómero de siloxano que tiene una estructura de uretano, ya que imparte resistencia a los golpes a la lente y permite la retirada de la lente del molde sin daño.

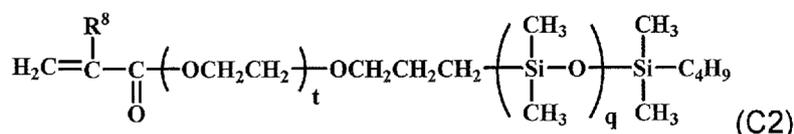
[Fórmula química 21]



(C1)

En la fórmula, R₇ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, r representa de 0 a 10 y p representa de 8 a 60. Preferiblemente, r representa de 0 a 8 y, más preferiblemente, representa de 0 a 5. Además, p representa preferiblemente de 8 a 50 y, más preferiblemente, representa de 8 a 40.

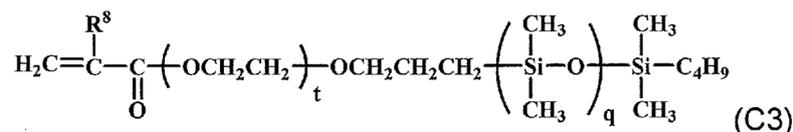
5 [Fórmula química 22]



En la fórmula (C2), R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, q representa de 9 a 15, y t representa de 0 a 3. Preferiblemente, q representa de 9 a 13 y, más preferiblemente, de 9 a 12. Deseablemente, t representa de 0 a 2.

- 10 Ejemplos de monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en las estructuras moleculares de los mismos son uno o más monómeros tales como tris(trimetilsiloxi)-γ-metacriloxipropilsilano, tris(trimetilsiloxi)-γ-acriloxipropilsilano, metacrililoixietilsuccinato 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilo, metacriloximetilbis(trimetilsiloxi)metilsilano, 3-metacriloxipropilbis(trimetilsiloxi)metilsilano, metacriloximetiltris(trimetilsiloxi)silano, metacriloxipropilbis(trimetilsiloxi)silanol, y los polidimetilsiloxanos terminados en un grupo mono(met)acrililo representados por la fórmula general (C3) siguiente.
- 15

[Fórmula química 23]



En la fórmula (C3), R⁸ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, q representa de 4 a 8, y t representa de 0 a 3. q representa deseablemente de 4 a 6. t representa deseablemente de 0 a 2.

- 20 Estos macromonómeros de siloxano y monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en las estructuras moleculares de los mismos se pueden emplear en un intervalo de 0 a 25 % en masa de la solución de monómeros. Mantener el contenido de estos macromonómeros de siloxano y monómeros de silicona en 25 % en masa o menos permite preparar una solución de monómeros mezclados uniforme sin enturbiamiento de la solución de monómeros mezclados, así como evitar el deterioro de la humectabilidad al agua de la superficie de la lente.
- 25

- Ejemplos de monómeros que no contienen átomos de silicio en la estructura molecular de los mismos son uno o más monómeros seleccionados de entre 2-hidroxietil(met)acrilato, ácido metacrílico, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, n-butil(met)acrilato, 2-metoxietil(met)acrilato y 2-metacrililoixietilfosforilcolina. Estos se pueden utilizar en un intervalo de 10 % en masa o menos. En particular, N,N-dimetilacrilamida, que se emplea como componente estructural de los copolímeros que contienen silicona, deseablemente no se emplea, ya que causa deterioro de la humectabilidad al agua de la superficie de la lente después de la polimerización. Mantener el contenido de estos monómeros en menos de 10 % evita una disminución en el contenido de silicona en la solución de monómeros mezclados, y como resultado, imparte una alta permeabilidad al oxígeno. El contenido del monómero que no contiene átomos de silicio en la estructura molecular del mismo es preferiblemente de 2 a 8 % en masa, y más preferiblemente, de 3 a 7 % en masa. En la presente solicitud, "(met)acrilato" incluye el significado tanto de acrilato como de metacrilato.
- 30
- 35

El artículo moldeado de copolímero que contiene silicona de la presente invención puede contener además, por ejemplo, agentes de absorción de UV polimerizables y tintes polimerizables como componentes del copolímero para impartir capacidad de absorción de UV a la lente de contacto blanda obtenida e impartir coloración para potenciar la visibilidad. Ejemplos específicos de agentes de absorción de UV polimerizables son 5-cloro-2-[2-hidroxi-5-((3-metacrililoiloxietilcarbamoiloxietil)]fenil-2H-benzotriazol, 2-[2-hidroxi-5-((3-metacrililoiloxietilcarbamoiloxietil)]fenil-2H-benzotriazol, 5-cloro-2-[2-hidroxi-4-(p-vinilbenciloxi-2-hidroxiopropiloxi)]fenil-2H-benzotriazol, 4-metacriloxi-2-hidroxibenzofenona y 2-(2'-hidroxi-5'-metacrililoiloxietilfenil)-2H-benzotriazol. Ejemplos específicos de tintes polimerizables son: 1,4-bis(4-vinilbencilamino)antraquinona, 1-p-hidroxibencilamino-4-p-vinilbencilaminoantraquinona, 1-anilino-4-metacriloilaminoantraquinona, 1,4-bis[4-(2-metacriloxietil)fenilamino]-9,10-antraquinona y 4-(5-hidroxi-3-metil-1-fenil-4-pirazolilmetil)-3-metacrilamino-1-fenil-2-pirazolin-5-ona.

Pueden incorporarse en el material de la lente de contacto de la presente invención otros agentes colorantes en forma de tintes de ftalocianina tales como Azul Alcian 8GX y Verde Alcian 2GX. Debido a que este se ve afectado por el espesor de la lente que se prepara a partir de este material, el contenido de los agentes de absorción de UV polimerizables y tintes polimerizables es adecuadamente 5 % en masa o menos, preferiblemente de 0,02 a 3 % en masa, de la cantidad total de los componentes del copolímero. Mantener la cantidad empleada en 5 % en masa o menos es deseable porque evita una disminución de la resistencia mecánica de la lente de contacto obtenida y en términos de la seguridad de la lente de contacto, la cual entra en contacto directo con el cuerpo de un ser vivo.

<El proceso de polimerización>

La solución de monómeros se polimeriza en la cavidad de un molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba. La polimerización se lleva a cabo por medio de una etapa P1 de mantener durante al menos una hora una temperatura dentro de un intervalo de la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros a una temperatura de 35 °C menor que la T10, y una etapa P2 de mantener durante una hora o más una temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros. En la presente Descripción, la polimerización en la etapa P1 puede ser denominada como "gelificación" y la polimerización en la etapa P2 como "curado".

<Etapa P1>

Una temperatura dentro de un intervalo de la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros a una temperatura de 35 °C menor que T10 se mantiene durante al menos una hora. La temperatura que se mantiene en la etapa P1 es deseablemente una que está en un intervalo desde una temperatura 10 °C menor que T10 a una temperatura 35 °C menor que T10, preferiblemente una que está en un intervalo desde una temperatura 15 °C menor que T10 a una temperatura de 35 °C menor que T10, y más preferiblemente, una que está en un intervalo desde una temperatura 20 °C menor que T10 a una temperatura 35 °C menor que T10.

<Etapa P2>

La etapa P2 se lleva a cabo después de la etapa P1. Esta consiste en mantener durante una hora o más una temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros. La temperatura que se mantiene en la etapa P2 es deseablemente una que está en un intervalo desde 5 °C mayor que T10 a una temperatura que es 50 °C mayor que T10, preferiblemente una que está en un intervalo de 10 °C mayor que T10 a una temperatura que es 50 °C mayor que T10, y más preferiblemente, una que está en un intervalo desde 15 °C mayor que T10 a una temperatura que es 50 °C mayor que T10.

La solución de monómeros compuesta por los componentes expuestos anteriormente es, por ejemplo, inyectada en un molde en forma de lente de contacto para la fabricación de lentes de contacto y posteriormente polimerizada. En el curso de la inyección de la solución de monómeros, se puede emplear un molde que acaba de ser moldeado, o se puede emplear uno que ha sido almacenado durante aproximadamente 10 a 40 horas para estabilizar la curvatura del molde. Antes de utilizar el molde, es suficiente reducir adecuadamente la presión para eliminar sustancias que afectan la reacción de la humedad en la superficie del molde y oxígeno o similares, llevar a cabo la purga con un gas inerte tal como nitrógeno o argón, y posteriormente inyectar la solución de monómeros en el molde. Además, en el curso de la inyección de la solución de monómeros, la solución de monómeros se puede utilizar después de burbujear con un gas inerte tal como nitrógeno o argón para eliminar el oxígeno disuelto en la solución de monómeros, o se puede utilizar sin retirar el oxígeno disuelto.

El procedimiento de polimerización incluye deseablemente mezclar el iniciador de polimerización descrito anteriormente y llevar a cabo la polimerización mediante calor. Las condiciones de calentamiento son tal como se han expuesto anteriormente. La atmósfera en el transcurso de la polimerización puede ser aire. Sin embargo, para mejorar la velocidad de polimerización del monómero y reducir la cantidad de monómero sin reaccionar, la polimerización se lleva a cabo deseablemente en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón. Cuando se lleva a cabo la polimerización en una atmósfera de un gas inerte tal como nitrógeno o argón, la presión dentro del reactor de polimerización es deseablemente de 98,06 kPa (1 kgf/cm²) o menos.

La polimerización se puede llevar a cabo en presencia de un agente de dilución adecuado. Será cualquier agente de dilución adecuado que disuelva uniformemente los componentes monoméricos empleados. Ejemplos son alcoholes

(tales como etanol, terc-butanol, n-hexanol y octanol) y ésteres (tales como acetato de etilo, acetato de propilo, propionato de metilo, propionato de etilo y propionato de butilo). Cuando se emplea un agente de dilución, se pueden anticipar efectos tales como facilidad de inyección dentro del molde debido a la viscosidad reducida de la solución de monómeros mezclados y una reducción en el módulo de elasticidad de la solución de monómeros mezclados. La cantidad de agente de dilución empleado es deseablemente de 20 % en masa o menos de la cantidad total de componentes monoméricos.

El esquema de polimerización en la etapa P1 es mantener durante al menos una hora una temperatura en un intervalo desde la T10 del iniciador de polimerización que está contenido en la solución de monómeros a una temperatura 35 °C menor que T10.

El periodo de retención de la etapa P1 es deseablemente de 5 horas o más, pero no más de 14 horas. Emplear un periodo de retención de 5 horas o más facilita la obtención de una buena superficie hidrófila cuando se pasa posteriormente al curado. Además, cuando se polimeriza en una forma de lente, es más fácil obtener una lente redonda después del hinchamiento. Sin embargo, cuando se superan las 14 horas, el periodo de polimerización total (el periodo que combina "gelificación" y "curado") llega a ser excesivamente largo y la productividad se deteriora. Así, es deseable que no supere las 14 horas. El periodo de retención de "gelificación" es preferiblemente de 6 a 12 horas. El periodo de retención (sinónimo de "periodo de mantenimiento") se refiere al periodo que excluye el tiempo requerido para que la temperatura se eleve a la temperatura de mantenimiento (retención). El periodo de aumento de la temperatura dentro del alcance de la temperatura de mantenimiento (retención) se incluye dentro del periodo de mantenimiento (sinónimo de "periodo de retención"). Del mismo modo, el periodo de aumento de la temperatura desde la temperatura de mantenimiento (retención) en la etapa P1 a la temperatura de mantenimiento (retención) en la etapa P2 se refiere al tiempo que no está incluido. El periodo de aumento de la temperatura dentro del alcance de la temperatura de mantenimiento (retención) se cuenta hacia el período de mantenimiento (sinónimo de "período de retención").

En la etapa P2, el período de mantenimiento a la temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización es de una hora o más. Por ejemplo, deseablemente está en un intervalo de 4 horas a 10 horas desde la perspectiva de completar la polimerización.

En ambas etapas P1 y P2, el mantenimiento de la temperatura se puede llevar a cabo sin cambio durante cada etapa. También es posible variar la temperatura dentro del intervalo prescrito en cada etapa. Por ejemplo, en la etapa P1, dentro del intervalo desde la T10 del iniciador de polimerización a una temperatura 35 °C menor que T10, la temperatura se puede elevar de manera escalonada. Más específicamente, por ejemplo, (i) la temperatura se puede mantener durante un cierto período t1 a 30 °C menor que T10, y posteriormente (ii) se puede mantener durante un periodo t2 a una temperatura 20 °C menor que T10. En este caso, el período de mantenimiento durante una hora o más en la etapa P1 significa el periodo que comienza con calentamiento en (i) y que transcurre hasta el final del calentamiento en (ii), incluyendo el periodo durante el cual la temperatura se eleva a (ii). Del mismo modo, en la etapa P2, la temperatura se puede elevar de manera escalonada a temperaturas mayores que la T10 del iniciador de polimerización. Más específicamente, por ejemplo, (iii) se puede mantener una temperatura 10 °C mayor que T10 durante un cierto periodo t1, y posteriormente (iv) se puede mantener una temperatura 20 °C mayor que T10 durante un periodo t2. En este caso, el periodo de mantenimiento para una o más horas en la etapa P2 significa el periodo desde el comienzo del calentamiento en (iii), incluye el periodo de aumento de la temperatura desde (iii) a (iv), y termina con el calentamiento en (iv). En la etapa P2, más específicamente, la temperatura se eleva de manera escalonada a una temperatura máxima de 130 °C o inferior y el calentamiento se lleva a cabo durante 4 a 10 horas, por ejemplo, para concluir la polimerización. El plan de polimerización (ajustes de temperatura y tiempo) en las etapas P1 y P2 no pretende ser limitado a los ejemplos anteriores, y se puede seleccionar adecuadamente.

Un disolvente (tal como metanol, etanol, alcohol isopropílico, una solución acuosa de metanol, una solución acuosa de etanol, o una solución acuosa de alcohol isopropílico) se puede utilizar para extraer y eliminar el monómero y el oligómero no polimerizados de un artículo moldeado de copolímero (por ejemplo, en forma de lente) que se ha retirado del molde después de la polimerización. Por consiguiente, el producto se puede sumergir en solución salina fisiológica o una solución de conservación para uso de lente de contacto blanda para obtener un artículo moldeado de hidrogel de silicona hidratado deseado (tal como una lente de contacto).

El contenido de agua del artículo moldeado de hidrogel de silicona de la presente invención es deseablemente de 35 % o más y menos de 60 %. El contenido de agua es preferiblemente de 35 % o más y 55 % o menos, y más preferiblemente, de 35 % o más y 50 % o menos.

La superficie hidrófila del artículo moldeado de hidrogel de silicona hidratado obtenido mediante el procedimiento de fabricación de la presente invención tiene un ángulo de contacto con respecto al agua pura de 60° o menos cuando la superficie del artículo moldeado después de la polimerización no se ha procesado posteriormente para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie. Deseablemente tiene un ángulo de contacto con respecto al agua pura de 55° o menos, preferiblemente un ángulo de contacto con respecto al agua pura de 50° o menos, y más preferiblemente, un ángulo de contacto con respecto al agua pura de 45° o menos. El límite inferior del ángulo de contacto con respecto al agua pura no está limitado de forma específica. Sin embargo, en términos prácticos, es de 10° o más, o 15° o más.

En la presente invención, "procesamiento posterior especial" se refiere a un procedimiento para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie de la lente de contacto tal como un tratamiento con plasma, un tratamiento por injerto, un tratamiento alcalino, un tratamiento con ácido, o el recubrimiento LbL biocompatible divulgado en la Publicación de Solicitud de Patente PCT Japonesa traducida (TOKUHYO) N.º 2005-538767. La "superficie hidrófila" se refiere a un ángulo de contacto de 60° o menos medido por el procedimiento de la gota líquida utilizando agua pura.

5

En el caso de que el molde que tiene una superficie de cavidad hidrófila es un molde de vaciado de polialquileo de dos caras para el moldeo de lentes de contacto, el artículo moldeado de hidrogel de silicona será una lente de contacto blanda de hidrogel de silicona.

10 <El artículo moldeado de copolímero que contiene silicona y el artículo moldeado de hidrogel de silicona>

La presente invención cubre un artículo moldeado de hidrogel de silicona y un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona preparados mediante el procedimiento de la presente invención expuesto anteriormente. Los artículos moldeados de hidrogel de silicona incluyen lentes de contacto blandas de hidrogel de silicona.

15 La presente invención es un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que comprende al menos una unidad de monómero seleccionada del grupo que consiste en (a1) y (a2) siguientes, una unidad de monómero (b), y al menos una unidad de monómero seleccionada del grupo que consiste en (c1) a (c3) siguientes, que tiene un ángulo de contacto con respecto al agua pura de 60° o menos, donde el ángulo de contacto es el ángulo de contacto de un artículo moldeado de hidrogel de silicona obtenido mediante la hidratación del artículo moldeado de copolímero que contiene silicona:

20 (a1) una o dos o más unidades derivadas de monómeros de silicona que contienen al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula;

(a2) una o dos o más unidades de monómero de silicona que contienen al menos un grupo polietilenglicol y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula;

(b) una o dos o más unidades derivadas de monómeros hidrófilos que tienen grupos vinilo;

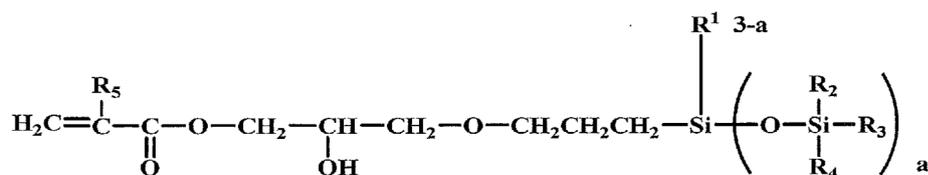
25 (c1) una o dos o más unidades de monómero que contienen dos o más grupos vinilo por molécula;

(c2) una o dos o más unidades de monómero que contienen dos o más grupos alilo por molécula; y

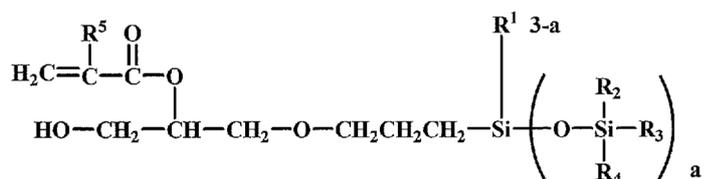
(c3) uno o dos o más monómeros que tienen dos o más grupos (met)acrilato por molécula.

El monómero de silicona (a1) es, por ejemplo, un monómero representado por la fórmula general (a1-1) o (a1-2) siguientes:

30 [Fórmula química 24]



(a1-1)

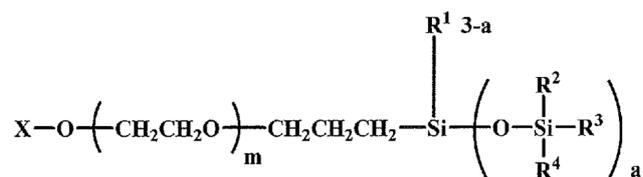


(a1-2)

En la fórmula, R¹, R², R³, y R⁴ representan grupos metilo, R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y a representa un número entero de 1 a 3.

El monómero de silicona (a2) es, por ejemplo, un monómero representado por la fórmula general (a2-1) siguiente:

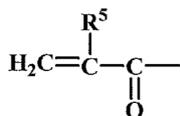
35 [Fórmula química 25]



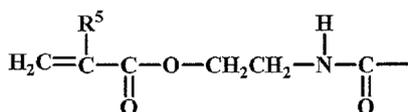
(a2-1)

En la fórmula, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan grupos metilo, a representa un número entero de 1 a 3, y m representa de 4 a 8. En la fórmula, X representa un sustituyente seleccionado de los sustituyentes representados por las fórmulas (Y1) o (Y2) siguientes (en la que R^5 representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo):

5 [Fórmula química 26]



(Y1)



(Y2).

El monómero hidrófilo (b) puede ser N-vinil-2-pirrolidona o N-vinil-N-metilacetamida, o ambas.

10 A modo de ejemplo, el monómero reticulable (c1) es uno o dos o más seleccionados de entre divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de dietilenglicol y divinil éter de trietilenglicol. A modo de ejemplo, el monómero reticulable (c2) es uno o dos o más seleccionados de entre isocianurato de trialilo, alil éter de trimetilolpropano y trialil éter de pentaeritritol. A modo de ejemplo, el monómero reticulable (c3) es uno o dos o más seleccionados de entre di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado.

15 El contenido de unidades de monómero de silicona (a1) y (a2) está en un intervalo de 20 a 56 % en masa. El contenido de unidades de monómero hidrófilo (b) está en un intervalo de 40 a 60 % en masa. Y el contenido de unidades de monómero (c1), (c2), y (c3) está en un intervalo de 0,02 a 4 % en masa.

20 El artículo moldeado de copolímero que contiene silicona mencionado anteriormente contiene además al menos una unidad de monómero adicional seleccionada del grupo que consiste en unidades de macromonómero de siloxano, unidades de monómero de silicona que no tienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en la estructura molecular de las mismas, y unidades de monómero que no tienen átomos de silicio en la estructura molecular de las mismas. El contenido de la unidad de monómero adicional se puede determinar adecuadamente basándose en el tipo de monómero.

25 Los diversos componentes del artículo moldeado de copolímero que contiene silicona son idénticos a los descritos para el procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona de la presente invención.

30 La superficie hidrófila del artículo moldeado de hidrogel de silicona hidratado es una superficie hidrófila con un ángulo de contacto con respecto al agua pura de 60° o menos que se puede obtener sin someter el material en forma de lente después de la polimerización a procesamiento posterior para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie. El ángulo de contacto con respecto al agua pura es el ángulo de contacto obtenido midiendo el ángulo de contacto mediante el procedimiento de la gota utilizando agua pura.

<El precursor para lente de contacto blanda de hidrogel de silicona>

La presente invención cubre un precursor para una lente de contacto blanda de hidrogel de silicona que es el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona de la presente invención en la forma de una lente de contacto.

<La lente de contacto blanda>

La presente invención cubre una lente de contacto blanda obtenida sumergiendo el precursor anterior para una lente de contacto blanda de hidrogel de silicona de la presente invención en solución salina fisiológica o una solución de conservación para lente de contacto blanda para hacer que el precursor esté en un estado de hidratación.

5 La lente de contacto blanda hidratada puede tener un contenido de agua de, por ejemplo, 35 % o más, pero menos de 60 %. El contenido de agua es deseablemente de 38 % o más y 55 % o menos, y preferiblemente, de 40 % o más y 50 % o menos.

10 La lente de contacto blanda hidratada de la presente invención puede ser una lente de contacto blanda con una frecuencia de reemplazo máxima de un mes. Cuando la frecuencia de reemplazo es de un mes o menos, será cualquier número de días. Por ejemplo, la lente de contacto blanda hidratada de la presente invención puede ser un tipo que tiene una frecuencia de reemplazo de un solo día (el llamado "tipo de un día") o de dos semanas (el tipo de dos semanas). Sin embargo, no se pretende ninguna limitación a estos valores.

<El producto de lente de contacto blanda empaquetado>

15 La presente invención cubre un producto de lente de contacto blanda empaquetado que incluye la lente de contacto blanda de la presente invención y solución salina fisiológica o una solución de almacenamiento para el uso de lente de contacto blanda sellada en un envase. Se pueden utilizar elementos existentes tal cual para la solución de conservación para el uso de lentes de contacto blandas y el envase sellado.

[Realizaciones]

La presente invención se describirá con detalle basándose en las siguientes realizaciones. Sin embargo, la presente invención no está limitada a las realizaciones.

20 [Componentes empleados]

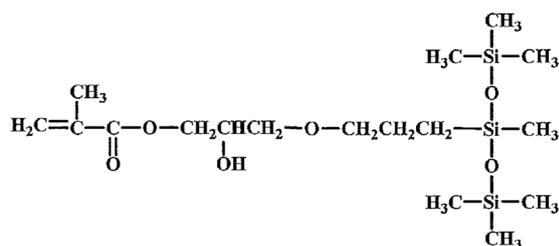
Los nombres y abreviaturas de las sustancias químicas empleadas en las realizaciones y los ejemplos comparativos se indican a continuación.

(a) El monómero de silicona que tiene al menos un grupo hidroxilo o un grupo polietilenglicol en la estructura molecular del mismo

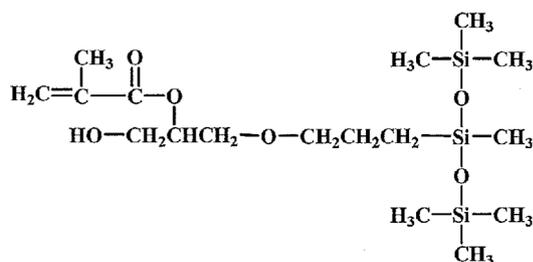
25 3Si-GMA: (3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)-propilbis(trimetilsiloxi)metilsilano [CAS: 69861-02-5].

La relación de contenido relativo en 3Si-GMA de la estructura (D1) siguiente fue de 75 % en masa y de la estructura (D2) fue de 25 % en masa.

[Fórmula química 27]



(D1)



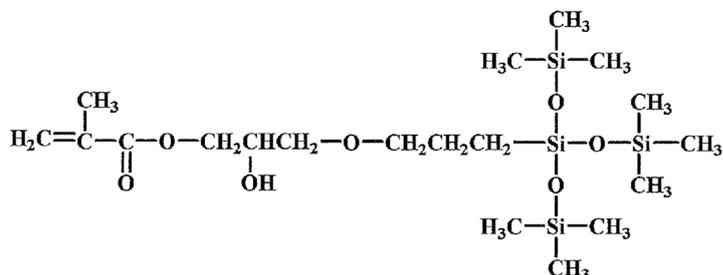
(D2)

30 4Si-GMA: (3-metacriloxi-2-hidroxipropoxi)propiltris(trimetilsiloxi)silano [CAS : 71223-14-8].

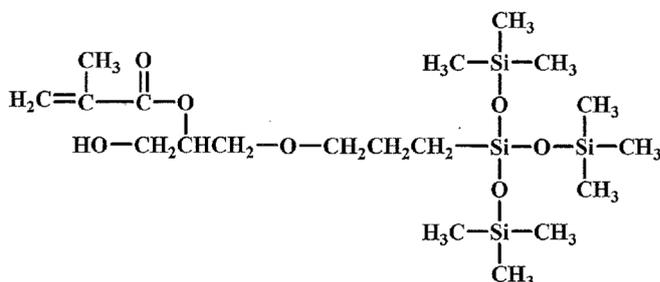
La relación de contenido relativo en 4Si-GMA de la estructura (D3) siguiente fue de 82 % en masa y de la estructura

(D4) fue de 18 % en masa.

[Fórmula química 28]



(D3)



(D4)

4Si-4PEG: El monómero de silicona obtenido en el Ejemplo de síntesis 1

5 4Si-6PEG: El monómero de silicona obtenido en el Ejemplo de síntesis 2

(b) Monómero hidrófilo que tiene un grupo vinilo

NVP: N-vinil-2-pirrolidona [CAS: 88-12-0]

VMA: N-vinil-N-metilacetamida [CAS: 3195-78-6]

(c) Monómero reticulable que tiene dos o más grupos alilo o grupos vinilo por molécula

10 TAIC: Isocianurato de trialilo [CAS: 1025-15-6]

BDVE: divinil éter de 1,4-butanodiol [CAS: 3891-33-6]

TEGDVE: divinil éter de trietilenglicol [CAS: 765-12-8]

(c) Monómero reticulable que tiene dos o más grupos (met)acrilato

EDMA: dimetacrilato de etilenglicol [CAS: 97-90-5]

15 4G: dimetacrilato de tetraetilenglicol [CAS: 109-17-1]

(d) Iniciador de polimerización que tiene una temperatura de semivida de 10 horas de 70 °C o superior y 100 °C o menos

V-4 0: 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo) (Wako Pure Chemical Industries, Ltd., CAS 2094-98-6; temperatura de semivida de 10 horas: 88 °C)

20 Perbutyl O: hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo (NOF Corporation, CAS: 3006-82-4, temperatura de semivida de 10 horas: 72,1 °C);

Perhexa HC: 1,1-di(t-hexilperoxi)ciclohexano (NOF Corporation, CAS: 27215-08-3, 22743-71-1, temperatura de semivida de 10 horas: 87,1 °C);

25 Perhexyl I: carbonato de t-hexilperoxiisopropilo (NOF Corporation, CAS: 132929-84-1, temperatura de semivida de 10 horas: 95,0 °C);

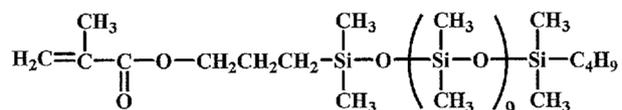
(e) Macromonómero de siloxano

Macrómero A: Macromonómero de siloxano obtenido en el Ejemplo de síntesis 3

Macrómero B: Macromonómero de siloxano obtenido en el Ejemplo de síntesis 4

FM-0711: Polidimetilsiloxano terminado en monometacrililo [JNC Corp., nombre del producto: Silaplane FM-0711]

5 [Fórmula química 29]

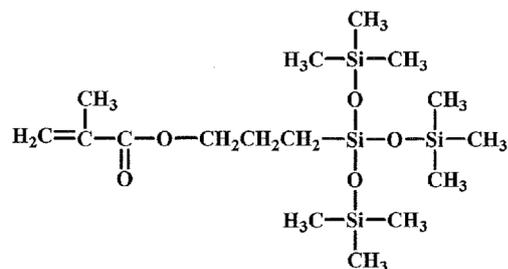


(D5)

(f) Monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en la estructura molecular de los mismos

TRIS: Tris(trimetilsiloxi)- γ -metacriloxipropilsilano [CAS: 17096-07-0]

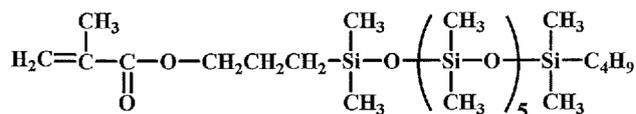
10 [Fórmula química 30]



(D6)

MCR-M07: Polidimetilsiloxano terminado en monometacriloxipropilo [Gelest Corp., código del producto: MCR-M07, CAS: 146632-07-7]

[Fórmula química 31]



15 (D7)

(g) Monómero que no contiene átomos de silicio en la estructura molecular del mismo

HEMA: Metacrilato de 2-hidroxietilo [CAS: 868-77-9]

DMAA: N,N-dimetilacrilamida [CAS: 2680-03-7]

2-MEA: 2-metoxietilacrilato [CAS: 3121-61-7]

20 (h) Iniciadores de polimerización que tiene una T10 menor de 70 °C o que es superior a 100 °C

Iniciadores de fotopolimerización

V-65: 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo) [Wako Pure Chemical Industries, Ltd., CAS: 4419-11-8, temperatura de semivida de 10 horas: 51 °C]

25 V-60: 2,2'-azobisisobutironitrilo [Wako Pure Chemical Industries, Ltd., CAS: 78-67-1, temperatura de semivida de 10 horas: 65 °C]

Las condiciones de medición de RMN de ^1H fueron las siguientes:

Frecuencia de observación: 600 MHz

Disolvente de medición: CDCl_3

Temperatura de medición: 300 K

5 Patrón de desplazamiento químico: Disolvente de medición [7,25 ppm]

Los patrones de medición de EM MALDI-TOF fueron los siguientes:

Fuente de rayo láser: Láser de N_2 (longitud de onda: 337 nm)

Modo de medición: Modo reflector, modo de ion positivo

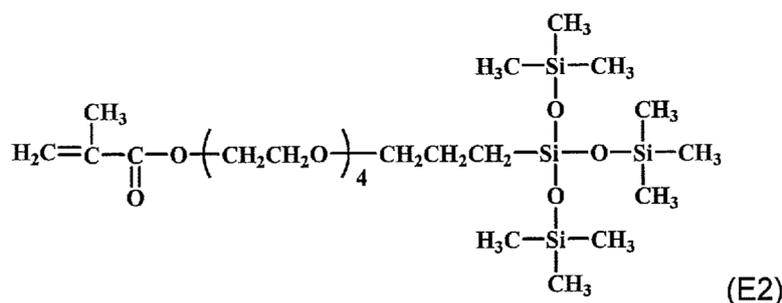
Intervalo de masas de medición (m/z): de 20 a 1500

10 Número acumulado: 10000

Reactivo de ionización: Trifluoroacetato de sodio (solución de THF)

Este compuesto de siloxano, representado como E1, se hizo reaccionar posteriormente con cloruro de metacrililo utilizando 1,8-diazabicyclo[5,4,0]-7-undeceno como catalizador en disolvente n-hexano. Después de la reacción, la solución se filtró a través de papel de filtro de fibra de vidrio, se lavó con metanol seguido de una solución salina saturada, se secó con sulfato de sodio anhidro y se purificó en columna. El disolvente se separó a continuación por destilación produciendo un monómero de fórmula E2 siguiente (denominado en lo sucesivo como 4Si-4PEG).

[Fórmula química 34]



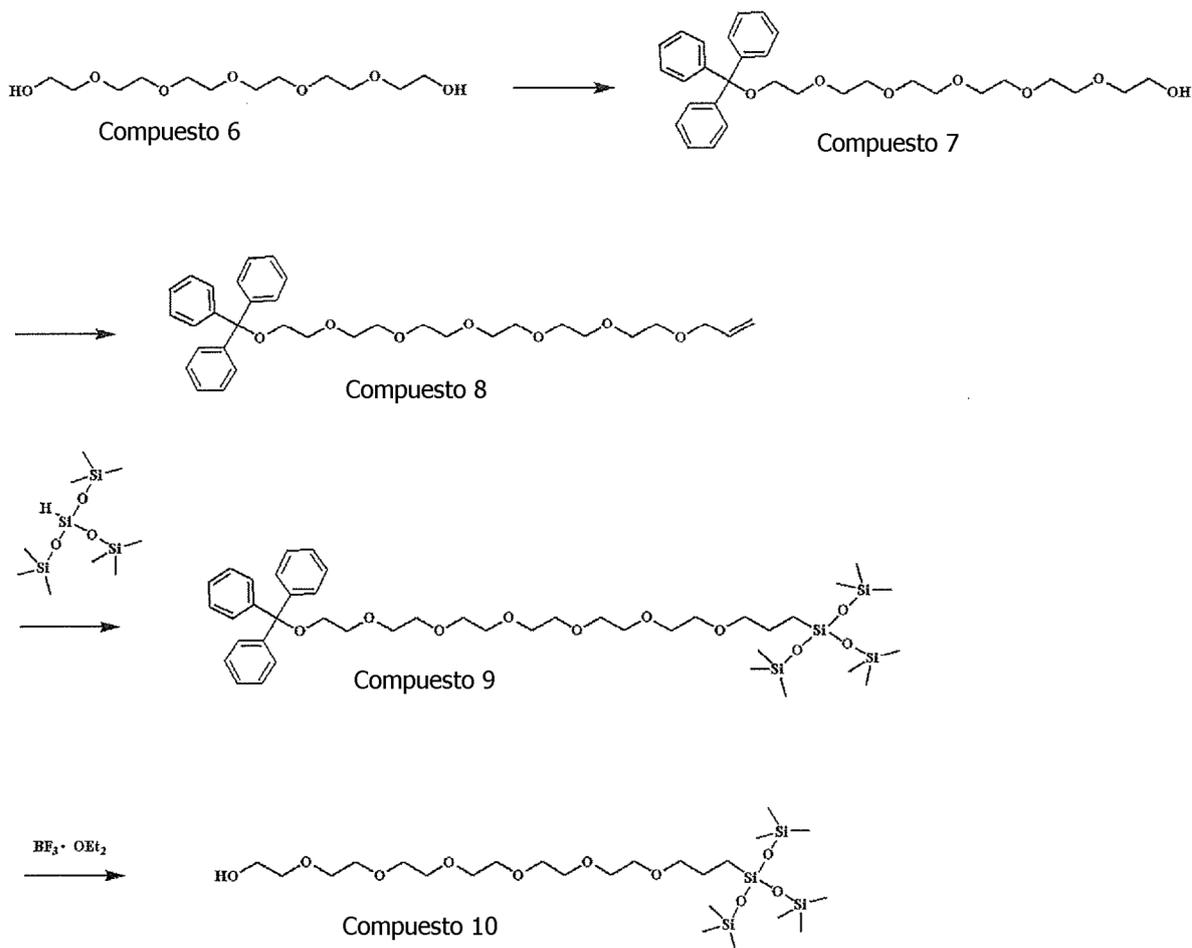
Ejemplo de síntesis 2

20 Síntesis del monómero de silicona que tiene un número de repetición de la porción PEG de sólo 6

Se compró hexaetilenglicol comercial y se utilizó purificación en columna para reducir el número de repetición de la porción PEG a sólo 6 (Compuesto 6). A continuación, se protegió sólo un extremo del hexaetilenglicol con cloruro de tritilo (Compuesto 7). El extremo restante se sometió a alilación con cloruro de alilo (Compuesto 8). Al Compuesto 8 (17,8 g: 31,47 mmol) se añadieron tris(trimetilsiloxi)silano (9,34 g: 31,47 mmol) y complejo de diviniltetrametildisiloxano y platino en xileno (300 μl). La mezcla se calentó durante 3 días a 35 $^\circ\text{C}$ sin disolvente. La desaparición del material de partida se confirmó mediante TLC, después de lo cual se llevó a cabo la purificación en columna para obtener el Compuesto 9 (17,6 g). A continuación, al compuesto 9 (5,56 g: 6,47 mmol) se añadieron 25 ml de cloroformo y trietilsilano (827 mg: 7,11 mmol). Se añadió complejo de trifluoruro de boro y dietil éter (917,7 mg: 6,47 mmol) posteriormente gota a gota con enfriamiento por agua y la mezcla se agitó durante 30 minutos. El compuesto deseado se confirmó mediante TLC y CL-EM, después de lo cual la solución de reacción se diluyó con cloroformo, se lavó con solución salina saturada, se secó con sulfato de sodio anhidro, y se concentró para obtener el compuesto deseado en forma no purificada. Se llevaron a cabo la purificación en columna y el secado durante la noche con una bomba de vacío, produciendo el Compuesto 10 deseado (2,40 g).

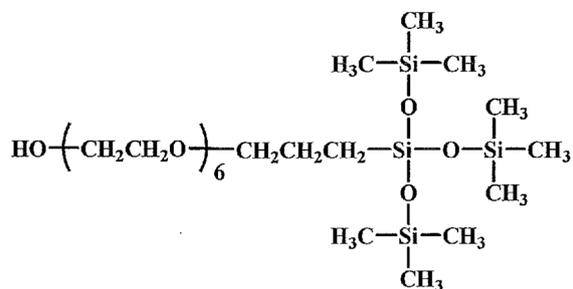
[Fórmula química 35]

35 Fórmula de reacción



La Figura 3 muestra un espectro de RMN de ^1H y la Figura 4 muestra un espectro de EM MALDI-TOF del Compuesto 10. El espectro de RMN de ^1H revela picos derivados de una unidad de óxido de etileno (3,6 ppm) y estructuras de tris(trimetilsiloxi)propilsilano (3,4 ppm, 1,6 ppm, 0,4 ppm y 0,1 ppm). El espectro de EM MALDI-TOF indica que se detectó $m/z = 641$, correspondiente al ion aducto de sodio del compuesto deseado. Los iones de otros números de unidad (tales como 5 y 7) no se detectaron. El compuesto obtenido se confirmó de esta manera tener un número de repetición de sólo 6 para óxido de etileno.

[Fórmula química 36]



(E3)

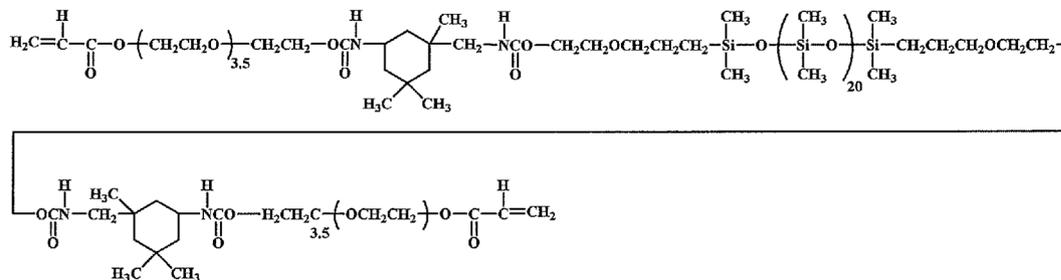
Este compuesto de siloxano, representado como E3, se hizo reaccionar posteriormente en disolvente cloruro de metileno utilizando laurato de dibutilestano como un catalizador con metacrilato de 2-isocianatoetilo. Después de la reacción, la solución se purificó en columna. El disolvente se separó a continuación por destilación, produciendo un monómero de fórmula E4 siguiente (denominado en lo sucesivo como 4Si-6PEG).

[Fórmula química 37]

produciendo el compuesto deseado (45 g).

Se confirmó que el compuesto obtenido tiene la estructura representada a continuación. El peso molecular promedio en número según se midió mediante cromatografía de exclusión molecular fue de 2550 (conversión de poliestireno).

[Fórmula química 39]



(E6)

5

Realización 1 (Ejemplo que usa iniciador de polimerización con temperatura de semivida de 10 horas de 70° o superior y 100° o inferior)

10 A un matraz de vidrio marrón de 20 ml de capacidad se cargaron 1,5 g (15 % en masa) de Macromero A obtenido en el Ejemplo de síntesis 3, 3 g (30 % en masa) de 3Si-GMA, 0,5 g (5 % en masa) de HEMA, 5 g (50 % en masa) de NVP, 0,03 g de 4G (0,3 % en masa con respecto a la cantidad combinada de Macromero A, 3Si-GMA, HEMA, y NVP), 0,03 g de TEGDVE (0,3 % en masa con respecto a la cantidad combinada de Macromero A, 3Si-GMA, HEMA, y NVP), y 0,06 g de Perbutyl O (0,6 % en masa con respecto a la cantidad combinada de Macromero A, 3Si-GMA, HEMA, y NVP) y la mezcla se agitó durante aproximadamente 16 horas a temperatura ambiente. Esta solución de monómeros mezclados se inyectó en un molde de vaciado de polipropileno de dos caras para la fabricación de lentes de contacto (ángulo de contacto de la superficie de cavidad 105°). Los moldes superior e inferior se combinaron y el conjunto se colocó en un reactor de polimerización presurizado. El interior del reactor de polimerización se rellenó con nitrógeno durante 20 minutos y la polimerización se llevó a cabo de conformidad con el plan de polimerización indicado a continuación bajo condiciones de 19,6 kPa (0,2 kgf/cm²).

[Condiciones de gelificación]

20 La temperatura se elevó desde temperatura ambiente hasta 50 °C durante 10 minutos y posteriormente se mantuvo a 50 °C durante 8 horas.

[Condiciones de curado]

25 Cuando finalizaron las condiciones de gelificación, la temperatura se elevó hasta 80 °C durante 5 minutos y posteriormente se mantuvo a 80 °C durante dos horas. La temperatura se elevó posteriormente desde 80 °C hasta 100 °C durante 10 minutos, se mantuvo a 100 °C durante 40 minutos, se elevó desde 100 °C hasta 120 °C durante 10 minutos, se mantuvo a 120 °C durante una hora, y se terminó la polimerización.

30 Después de la polimerización, la lente se retiró del molde y se sumergió durante 4 horas en una solución acuosa de etanol al 50 % en volumen. Se colocó posteriormente en agua destilada seguido de solución de enjuague de lente de contacto blanda (fabricada por Hoya, nombre del producto: Pure Soak S), produciendo una lente de contacto blanda. La lente de contacto blanda obtenida se utilizó para llevar a cabo las siguientes evaluación y medición. Los resultados se dan en la Tabla 1. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 50°. Tenía una superficie hidrófila.

[Propiedades de la solución de monómeros mezclados]

35 Se colocó una porción de la solución de monómeros mezclados antes de la polimerización en un matraz de vidrio transparente y se evaluó visualmente basándose en la siguiente escala de evaluación.

Escala de evaluación

B (Buena): La solución de monómeros mezclados disuelta uniformemente

M (Mala): La solución de monómeros mezclados separada en dos fases y no se disolvió

[Evaluación del aspecto externo]

40 La lente de contacto blanda obtenida se evaluó visualmente para determinar el aspecto externo basándose en la siguiente escala de evaluación.

Escala de evaluación

B (Buena): La lente fue transparente y presentaba una forma redonda

M (Mala): La lente fue turbia, o transparente pero presentaba una forma distorsionada, haciéndola inadecuada como lente de contacto

5 [Contenido de agua]

Se midieron el peso hidratado (Ww) de la lente de contacto blanda después del hinchamiento en equilibrio a 23 °C y el peso (Wd) en un estado seco después de haberse secado durante 4 horas a 70° en un secador de vacío y se calculó el contenido de agua a partir de la siguiente ecuación:

$$\text{Contenido de agua (\%)} = (Ww - Wd) / Ww \times 100$$

10 [Coeficiente de permeabilidad al oxígeno]

El coeficiente de permeabilidad al oxígeno se midió mediante un procedimiento de medición basado en el procedimiento polarográfico de la norma ISO 18369-4 que utiliza lentes de diferente espesor. En la medición se usó un Permómetro 02 Modelo 201T de Rehder Development Company. El espesor de la lente se representó en el eje X y el valor t/Dk obtenido basado en la medición se representó en el eje Y. La inversa de la pendiente de la línea de regresión se adoptó como coeficiente de permeación de oxígeno.

15

[Medición del ángulo de contacto (procedimiento de la gota)]

20

La humectabilidad al agua de la superficie de la lente de contacto blanda se evaluó mediante la medición del ángulo de contacto. Se limpió la humedad de la superficie de la lente de contacto, la lente se montó en una base de sujeción, y el ángulo de contacto se midió mediante el procedimiento de la gota que emplea agua pura. En la medición se empleó un medidor de ángulo de contacto fabricado por Kyowa Interface Science. El tamaño de la gota se hizo de aproximadamente 1,5 mm con una jeringa. Cuanto menor sea el valor, mejor es la humectabilidad al agua indicada.

[Análisis de composición de la superficie]

25

La lente de contacto blanda que se habla hidratado se secó de nuevo y los tipos y las cantidades de los elementos que estaban presentes en la superficie de la lente de contacto (a una profundidad de varias decenas de nm) se analizaron mediante XPS. El lugar de la medición estaba cerca del centro de la superficie curva delantera de la lente de contacto blanda. La relación de composición de la superficie se da en % atómico.

Las condiciones de medición de XPS fueron las siguientes:

Radiación de rayos X: Al-K α monocromomática ϕ 100 μ m

30

Ángulo de emisión de fotoelectrones: 45 grados

Neutralización de carga: 10 V de iones de Ar + 20 μ A de haces de electrones simultáneamente irradiados

Realización 2

35

Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-40 y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 1. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 40°, y tuvo una superficie hidrófila (Tabla 1).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 55 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 55 °C, se elevó desde 55 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

40

[Condiciones de curado]

Cuando terminaron las condiciones de gelificación, la temperatura se elevó hasta 100 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 40 minutos a 100 °C, se elevó desde 100 °C a 120 °C durante 10 minutos, y se mantuvo durante una hora a 120 °C para completar la polimerización.

Realización 3

45

Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a Perhexa HC y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 1. El ángulo de contacto de la lente de

contacto obtenida fue de 33°, y tuvo una superficie hidrófila (Tabla 1).

[Condiciones de gelificación]

Idénticas a las de la Realización 2.

[Condiciones de curado]

5 Idénticas a las de la Realización 2.

Realización 4

10 Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a Perhexyl I y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 1. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 53°, y tuvo una superficie hidrófila (Tabla 1).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 70 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 70 °C, se elevó desde 70 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

[Condiciones de curado]

15 Idénticas a las de la Realización 2.

Ejemplo Comparativo 1 (Ejemplo que emplea iniciador de polimerización con T10 menor de 70°)

20 Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-65, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 1. La relación de nitrógeno elemental pensada que se deriva a partir de N-vinil-2-pirrolidona sobre la superficie de la lente de contacto obtenida fue baja, pero se distribuyó una gran cantidad de silicio elemental derivado de los componentes de silicona. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 102°, dándole una mala humectabilidad al agua (Tabla 1).

Ejemplo Comparativo 2 (Ejemplo que emplea iniciador de polimerización con T10 menor de 70 °C)

25 Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-60, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 1. La relación de nitrógeno elemental pensada que se deriva a partir de N-vinil-2-pirrolidona sobre la superficie de la lente de contacto obtenida fue baja, pero se distribuyó una gran cantidad de silicio elemental derivado de los componentes de silicona. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 102°, dándole una mala humectabilidad al agua (Tabla 1).

30 Ejemplo Comparativo 3 (Ejemplo que emplea iniciador de polimerización con T10 mayor de 100 °C)

Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-30 y de las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 1. La lente de contacto obtenida fue frágil y no se pudo retirar del molde (Tabla 1).

35 [Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 70 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 70 °C, se elevó desde 70 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C. La temperatura se elevó aún más desde 80 °C a 100 °C durante 10 minutos, y se mantuvo durante 40 minutos a 100 °C.

[Condiciones de curado]

40 Cuando terminaron las condiciones de gelificación, la temperatura se elevó desde 100 °C a 120 °C durante 10 minutos, y se mantuvo durante una hora a 120 °C para completar la polimerización.

[Tabla 1]

Componente		Realización			
		1	2	3	4
(a)	3Si-GMA	30	30	30	30
(b)	NVP	50	50	50	50
(e)	Macrómero A	15	15	15	15
(g)	HEMA	5	5	5	5
(c)	TEGDVE	0,3	0,3	0,3	0,3
	4G	0,3	0,3	0,3	0,3
(d)	Perbutyl O	0,6			
	V-40		0,6		
	Perhexa HC			0,6	
	Perhexyl 1				0,6
(h)	V-65				
	V-60				
	V-30				
Condiciones de gelificación		50°C, 8 h	55°C, 8 h +80°C, 2 h	55°C, 8 h +80°C, 2 h	70°C, 8 h +80°C, 2 h
Contenido de agua (%)		42	42	43	41
Contenido relativo de elemento	C (% atómico)	66,5	69,6	69,8	67,5
	N (% atómico)	5,2	5,5	6,7	5,0
	O (% atómico)	19,9	18,4	17,2	19,4
	Si (% atómico)	8,3	6,5	6,2	8,1
Ángulo de contacto (°)		50	40	33	53

Componente		Ejemplo Comparativo		
		1	2	3
(a)	3Si-GMA	30	30	30
(b)	NVP	50	50	50
(e)	Macrómero A	15	15	15
(g)	HEMA	5	5	5
(c)	TEGDVE	0,3	0,3	0,3
	4G	0,3	0,3	0,3
(d)	Perbutyl O			
	V-40			
	Perhexa HC			
	Perhexyl I			
(h)	V-65	0,6		
	V-60		0,6	
	V-30			0,6
Condiciones de gelificación		50°C, 8 h	50°C, 8 h	70°C, 8 h +80°C, 2 h +100°C, 40min
Contenido de agua (%)		42	42	La lente de contacto obtenida fue frágil y no se pudo retirar del molde
Contenido relativo de elemento	C (% atómico)	62,6	63,7	
	N (% atómico)	2,9	3,1	
	O (% atómico)	22,6	22,4	
	Si (% atómico)	11,9	10,8	
Ángulo de contacto (°)		102	102	

En la tabla 1, la unidad de la composición se muestra en % en masa.

El monómero reticulable (componente c) y el iniciador de polimerización (componentes d y h) se muestran como una relación a la cantidad total de monómeros (componentes a, b, e y g).

5 Tal como se muestra en la Tabla 1, en las Realizaciones 1 a 4, en las cuales se emplearon los iniciadores de polimerización que tienen una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior, y en las cuales las condiciones de gelificación fueron tales que la temperatura se mantuvo durante al menos una hora dentro de un intervalo desde la T10 del iniciador de polimerización a una temperatura 35 °C menor que la T10 (Etapa P1) y las condiciones de curado fueron tales que la temperatura se mantuvo mayor que la T10 del iniciador de polimerización durante una hora o más (Etapa P2), fue posible reducir la cantidad de silicio elemental derivado de los componentes de silicona sobre la superficie de la lente de contacto, haciendo posible obtener una lente de contacto que tiene una superficie hidrófila sin ningún procesamiento posterior después de la polimerización. Adicionalmente, en los Ejemplos Comparativos 1 y 2, en los cuales se emplearon iniciadores de polimerización con T10 menores que 70 °C bajo las mismas condiciones, grandes cantidades de silicio elemental derivado de los componentes de silicona se distribuyeron sobre las superficies de las lentes, lo que comprometió la humectabilidad al agua. En el Ejemplo Comparativo 3, en el cual se empleó un iniciador de polimerización con una T10 superior a 100 °C, la lente fue frágil después de la polimerización y no se pudo retirar del molde.

Realización 5 (Ejemplo que utiliza iniciador de polimerización con una T10 de 70° o superior y 100° o inferior)

20 A un matraz de vidrio marrón de 20 ml de capacidad se cargaron 1,5 g (15 % en masa) de Macrómero B obtenido en el Ejemplo de síntesis 4, 2,5 g (25 % en masa) de 3Si-GMA, 0,8 g (8 % en masa) de FM-0711, 0,5 g (5 % en masa) de HEMA, 4,7 g (47 % en masa) de NVP, 0,05 g de 4G (0,5 % en masa con respecto a la cantidad combinada de Macrómero B, 3Si-GMA, FM-0711, HEMA y NVP), 0,03 g de BDVE (0,3 % en masa con respecto a la cantidad

combinada de Macrómero B, 3Si-GMA, FM-0711, HEMA y NVP), y 0,06 g de Perbutyl 0 (0,6 % en masa con respecto a la cantidad combinada de Macrómero B, 3Si-GMA, FM-0711, HEMA y NVP) y la mezcla se agitó durante aproximadamente 16 horas a temperatura ambiente. Esta solución de monómeros mezclados se inyectó dentro de un molde de vaciado de polipropileno de dos caras para la fabricación de lentes de contacto. Los moldes superior e inferior se combinaron y el conjunto se colocó en un reactor de polimerización presurizado. El interior del reactor de polimerización se rellenó con nitrógeno durante 20 minutos y la polimerización se llevó a cabo de conformidad con el plan de polimerización indicado a continuación bajo condiciones de 19,6 kPa (0,2 kgf/cm²).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 50 °C durante 10 minutos, y se mantuvo durante 8 horas a 50 °C.

[Condiciones de curado]

Idénticas a las de la Realización 2.

Después de la polimerización, la lente se retiró del molde y se sumergió durante 4 horas en una solución acuosa de etanol al 50 % en vol. Posteriormente se colocó en agua destilada seguido de una solución de enjuague de lente de contacto blanda (fabricada por Hoya Corporation, nombre del producto: Pure Soak S), produciendo una lente de contacto blanda. Los resultados se dan en la Tabla 2. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 48°. Tenía una superficie hidrófila.

Realización 6

Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-40 y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 5. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 40°. Tenía una superficie hidrófila (Tabla 2).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 60 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 60 °C, se elevó desde 60 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

[Condiciones de curado]

Idénticas a las de la Realización 2.

Realización 7

Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a Perhexa HC y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 6. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 32°. Tenía una superficie hidrófila (Tabla 2).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 60 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 60 °C, se elevó desde 60 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

[Condiciones de curado]

Idénticas a las de la Realización 2.

Realización 8

Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a Perhexyl I y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 5. El ángulo de contacto de la lente de contacto obtenida fue de 44°. Tenía una superficie hidrófila (Tabla 2).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 65 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 65 °C, se elevó desde 60 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

[Condiciones de curado]

Idénticas a las de la Realización 2.

ES 2 592 254 T3

Ejemplo Comparativo 4 (Ejemplo que emplea un iniciador de polimerización con una T10 menor de 70 °C)

5 Con la excepción de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-65, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 5. La lente de contacto obtenida no fue redonda, presentando una forma distorsionada. De esta manera fue inadecuada como lente de contacto (Tabla 2).

Ejemplo Comparativo 5 (Ejemplo que emplea un iniciador de polimerización con una T10 menor que 70 °C)

10 Con la excepción de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-60, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 5. La lente de contacto obtenida no fue redonda, presentando una forma distorsionada. De esta manera fue inadecuada como lente de contacto (Tabla 2).

Ejemplo Comparativo 6 (Ejemplo que emplea un iniciador de polimerización con una T10 superior a 100 °C)

15 Con las excepciones de que en la composición de monómeros de la lente de contacto blanda, el iniciador de polimerización se cambió a V-30 y las condiciones de gelificación se cambiaron tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 5. La lente de contacto obtenida fue frágil y no se pudo retirar del molde (Tabla 2).

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 65 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 65 °C, se elevó desde 65 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C. La temperatura se elevó aún más desde 80 °C a 100 °C durante 10 minutos, y se mantuvo durante 40 minutos a 100 °C.

20 [Condiciones de curado]

Cuando terminaron las condiciones de gelificación, la temperatura se elevó desde 100 °C a 120 °C durante 10 minutos, y se mantuvo durante una hora a 120 °C para completar la polimerización.

[Tabla 2]

Componente		Realización			
		5	6	7	8
(a)	3Si-GMA	25	25	25	25
(b)	NVP	47	47	47	47
(e)	Macrómero B	15	15	15	15
	FM-0711	8	8	8	8
(g)	HEMA	5	5	5	5
(c)	BDVE	0,3	0,3	0,3	0,3
	4G	0,5	0,5	0,5	0,5
(d)	Perbutyl O	0,6			
	V-40		0,6		
	Perhexa HC			0,6	
	Perhexyl I				0,6
(h)	V-65				
	V-60				
	V-30				
Condiciones de gelificación		50°C, 8 h	60°C, 8 h +80°C, 2 h	60°C, 8 h +80°C, 2 h	65°C, 8 h +80°C, 2 h
Evaluación de aspecto externo		B	B	B	B
Contenido de agua (%)		44	43	44	43
Ángulo de contacto (°)		48	40	32	44

ES 2 592 254 T3

Componente		Ejemplo Comparativo		
		4	5	6
(a)	3Si-GMA	25	25	25
(b)	NVP	47	47	47
(e)	Macrómero B	15	15	15
	FM-0711	8	8	8
(g)	HEMA	5	5	5
(c)	BDVE	0,3	0,3	0,3
	4G	0,5	0,5	0,5
(d)	Perbutyl O			
	V-40			
	Perhexa HC			
	Perhexyl I			
(h)	V-65	0,6		
	V-60		0,6	
	V-30			0,6
Condiciones de gelificación		50°C, 8 h	50°C, 8 h	65°C, 8 h +80°C, 2 h +100°C, 40min
Evaluación de aspecto externo		M	M	La lente de contacto obtenida fue frágil y no se pudo retirar del molde
Contenido de agua (%)		-	-	
Ángulo de contacto (°)		-	-	

En la tabla 2, la unidad de la composición se muestra en % en masa.

El monómero reticulable (componente c) y el iniciador de polimerización (componentes d y h) se muestran como una relación a la cantidad total de monómeros (componentes a, b, e y g).

- 5 Tal como se muestra en la Tabla 2, en las Realizaciones 5 a 8, en las cuales se emplearon los iniciadores de polimerización que tienen una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior, y en las cuales las condiciones de gelificación fueron tales que la temperatura se mantuvo durante al menos una hora dentro de un intervalo desde la T10 del iniciador de polimerización a una temperatura 35 °C menor que la T10 (etapa P1) y las condiciones de curado fueron tales que la temperatura se mantuvo mayor que la T10 del iniciador de polimerización durante una hora o más (etapa P2), fue posible obtener lentes de contacto que tienen superficies hidrófilas sin ningún procesamiento posterior después de la polimerización. Adicionalmente, en los Ejemplos Comparativos 4 y 5, en los cuales se emplearon iniciadores de polimerización con T10 menores que 70 °C bajo las mismas condiciones, las lentes se deformaron y no fueron adecuadas como lentes de contacto. En el Ejemplo Comparativo 6, en el cual se empleó un iniciador de polimerización con una T10 superior a 100 °C, la lente fue frágil después de la polimerización y no se pudo retirar del molde.

Realizaciones 9 a 12 y Ejemplos Comparativos 7 y 8 (en los cuales la estructura del monómero de silicona se varió mientras se usaba un iniciador de polimerización con una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior)

- 20 Se prepararon soluciones de monómeros mezclados con las composiciones indicadas en la Tabla 3 y las lentes se fabricaron de la misma manera que en la Realización 1. Las condiciones de gelificación y las condiciones de curado fueron tal como se establece a continuación.

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 60 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 60 °C, se elevó desde 60 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

ES 2 592 254 T3

[Condiciones de curado]

Idénticas a las de la Realización 2.

[Tabla 3]

Componente		Realización			
		9	10	11	12
(a)	3Si-GMA	40			
	4Si-GMA		40		
	4Si-4PEG			40	
	4Si-6PEG				40
(b)	NVP	50	50	50	50
(e)	Macrómero A	10	10	10	10
(f)	TRIS				
	MCR-M07				
(c)	TEGDVE	0,3	0,3	0,3	0,3
	EDMA	0,2	0,2	0,2	0,2
(d)	V-40	0,6	0,6	0,6	0,6
Condiciones de gelificación		60°C, 8 h +80°C, 2 h			
Propiedades de solución de mezcla de monómeros		B	B	B	B
Evaluación de aspecto externo		B	B	B	B
Contenido de agua (%)		40	38	45	49
Permeabilidad al oxígeno ¹⁾		70	110	74	65
Ángulo de contacto (°)		38	30	20	14

Componente		Ejemplo Comparativo	
		7	8
(a)	3Si-GMA		
	4Si-GMA		
	4Si-4PEG		
	4Si-6PEG		
(b)	NVP	50	50
(e)	Macrómero A	10	10
(f)	TRIS	40	
	MCR-M07		40
(c)	TEGDVE	0,3	0,3
	EDMA	0,2	0,2
(d)	V-40	0,6	0,6
Condiciones de gelificación		60°C, 8 h +80°C, 2 h	-
Propiedades de solución de mezcla de monómeros		B	M
Evaluación de aspecto externo		M	-
Contenido de agua (%)		-	-
Permeabilidad al oxígeno ¹⁾		-	-
Ángulo de contacto (°)		-	-

En la tabla 3, la unidad de la composición se muestra en % en masa.

El monómero reticulable (componente c) y el iniciador de polimerización (componente d) se muestran como una relación a la cantidad total de monómeros (componentes a, b, e y f).

5 ¹⁾: $\times 10^{-11}$ (cm²/s) • (ml O₂/ml x mmHg)

10 Tal como se muestra en la Tabla 3, cuando se empleó un monómero de silicona que contenía cuatro átomos de silicio y tenía al menos un grupo hidroxilo o cuatro grupos polietilenglicol en la estructura molecular del mismo, fue posible obtener una lente de contacto que era transparente y tenía una superficie hidrófila. Cuando se empleó un monómero de silicona que tenía cuatro o más átomos de silicio, pero que no contenía un grupo hidroxilo o grupos polietilenglicol en la estructura molecular del mismo, la lente de contacto obtenida se enturbió cuando se hidrató y fue inadecuada como lente de contacto, o fue imposible obtener una solución de monómeros mezclados homogénea.

Realizaciones 13 a 20

15 Con la excepción de que la solución de monómeros mezclados se preparó con la composición indicada en la Tabla 4, las lentes se fabricaron de la misma manera que en la Realización 1. Las condiciones de gelificación y las condiciones de curado fueron tal como se expone a continuación.

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 55 °C durante 10 minutos, se mantuvo durante 8 horas a 55 °C, se elevó desde 55 °C a 80 °C durante 5 minutos, y se mantuvo durante 2 horas a 80 °C.

20 [Condiciones de curado]

Idénticas a las de la Realización 2.

[Tabla 4]

ES 2 592 254 T3

Componente		Realización			
		13	14	15	16
(a)	3Si-GMA	35	35		40
	4Si-GMA	20		35	
	4Si-4PEG		20		
	4Si-6PEG			20	
(b)	NVP	45	45	45	
	VMA				47
(e)	Macrómero A				10
	Macrómero B				
	FM-0711				
(f)	TRIS				
(g)	HEMA				3
	DMAA				
	2-MEA				
(c)	TEGDVE		0,5	0,3	0,3
	BDVE	0,3			
	TAIC				
	EDMA				
	4G	1	0,5	0,5	0,3
(d)	V-40	0,5	0,6		0,6
	Perhexa HC			0,6	
(h)	Darocur 1173				
Condiciones de gelificación		55°C, 8 h +80°C, 2 h			
Propiedades de solución de mezcla de monómeros		B	B	B	B
Evaluación de aspecto externo		B	B	B	B
Contenido de agua (%)		38	43	45	43
Permeabilidad al oxígeno ¹⁾		91	75	80	70
Ángulo de contacto (°)		47	38	30	32

ES 2 592 254 T3

Componente		Realización			
		17	18	19	20
(a)	3Si-GMA	40	20	30	33
	4Si-GMA				
	4Si-4PEG				
	4Si-6PEG				
(b)	NVP		53	47	50
	VMA	47			
(e)	Macrómero A		20		5
	Macrómero B	10		5	
	FM-0711			15	7
(f)	TRIS				
(g)	HEMA	3	7	3	5
	DMAA				
	2-MEA				
(c)	TEGDVE	0,3			
	BDVE			0,3	0,3
	TAIC		0,04		
	EDMA				
	4G	0,3	0,2	0,5	0,5
(d)	V-40	0,6			0,6
	Perhexa HC		0,6	0,6	
(h)	Darocur 1173				
Condiciones de gelificación		55°C, 8 h +80°C, 2 h			
Propiedades de solución de mezcla de monómeros		B	B	B	B
Evaluación de aspecto externo		B	B	B	B
Contenido de agua (%)		47	43	45	48
Permeabilidad al oxígeno ¹⁾		65	68	118	77
Ángulo de contacto (°)		29	51	38	42

ES 2 592 254 T3

Componente		Ejemplo Comparativo			
		9	10	11	12
(a)	3Si-GMA	40		33	33
	4Si-GMA				
	4Si-4PEG				
	4Si-6PEG				
(b)	NVP	27	20	50	50
	VMA				
(e)	Macrómero A	10	30	5	5
	Macrómero B				
	FM-0711			7	7
(f)	TRIS		30		
(g)	HEMA	3		5	5
	DMAA	20			
	2-MEA		20		
(c)	TEGDVE	0,3			
	BDVE			0,3	0,3
	TAIC				
	EDMA		0,4		
	4G	0,3		0,5	0,5
(d)	V-40	0,6		0,6	0,6
	Perhexa HC				
(h)	Darocur1173		0,4		
Condiciones de gelificación		55°C, 8 h +80°C, 2 h	Fotopolimerización	55°C, 40min +80°C, 40min	80°C, 90min
Propiedades de solución de mezcla de monómeros		B	B	B	B
Evaluación de aspecto externo		B	B	M	La lente de contacto obtenida fue frágil y no se pudo retirar del molde
Contenido de agua (%)		-	-	-	
Permeabilidad al oxígeno ¹⁾		-	-	-	
Ángulo de contacto (°)		106	105	-	

En la tabla 4, la unidad de la composición se muestra en % en masa.

El monómero reticulable (componente c) y el iniciador de polimerización (componentes d y h) se muestran como una relación a la cantidad total de monómeros (componentes a, b, e, f y g).

¹⁾: $\times 10^{-11}$ (cm²/s) • (ml O₂/ml x mmHg)

5 Ejemplo Comparativo 9

Con la excepción de que la solución de monómeros mezclados se preparó con la composición indicada en la Tabla 4, se fabricó una lente de la misma manera que en la Realización 13. La lente obtenida contenía N,N-dimetilacrilamida como un componente constituyente de la lente, y así presentó una mala humectabilidad al agua de la superficie.

10 Ejemplo Comparativo 10

Se preparó una solución de monómeros mezclados con la composición indicada en la Tabla 4. La solución de monómeros mezclados se inyectó dentro de un molde de vaciado de polipropileno de dos caras para la fabricación de lentes de contacto y se combinaron los moldes superior e inferior. El molde se irradió durante 20 minutos con luz a una intensidad de 11 mW/cm² sobre un área de 280 a 390 nm para completar la polimerización. La lente que se obtuvo presentó una mala humectabilidad al agua de la superficie.

15

Ejemplo Comparativo 11

Se preparó una solución de monómeros mezclados de la misma composición que la de la Realización 20. La solución de monómeros mezclados se inyectó dentro de un molde de vaciado de polipropileno de dos caras para la fabricación de lentes de contacto, se combinaron los moldes superior e inferior, y el conjunto se colocó en un reactor de polimerización presurizado. El interior del reactor de polimerización se rellenó con nitrógeno durante 30 minutos, después de lo cual se llevó a cabo la polimerización de acuerdo con el siguiente esquema de polimerización bajo condiciones de 19,6 kPa (0,2 kgf/cm²).

20

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 55 °C durante 20 minutos, se mantuvo durante 40 minutos a 55 °C, se elevó desde 55 °C a 80 °C durante 5 minutos, y posteriormente se mantuvo a 50 °C durante 40 minutos.

25

[Condiciones de curado]

Cuando terminaron las condiciones de gelificación, la temperatura se elevó posteriormente desde 80 °C a 100 °C durante 10 minutos, se mantuvo a 100 °C durante 40 minutos, y la polimerización se terminó.

30

Después de la polimerización, la lente se retiró del molde, se sumergió durante 4 horas en una solución acuosa de etanol al 50 % en volumen, y se colocó en agua destilada seguido de una solución de enjuague para uso de lente de contacto blanda (fabricada por HOYA Corporation, nombre del producto: Pure Soak S) para obtener una lente de contacto blanda. La lente de contacto obtenida no fue redonda, presentó distorsión de la forma, y no fue adecuada como lente de contacto.

35

Ejemplo Comparativo 12

Con las excepciones de que se preparó una solución de monómeros mezclados de idéntica composición a la de la Realización 20 y se cambiaron las condiciones de gelificación tal como se indica a continuación, se fabricó una lente de la misma manera que en el Ejemplo Comparativo 11. La lente de contacto obtenida fue frágil y no se pudo retirar del molde.

40

[Condiciones de gelificación]

La temperatura se elevó desde la temperatura ambiente a 80 °C durante 25 minutos, y posteriormente se mantuvo a 80 °C durante 90 minutos, y la polimerización se completó.

45

Tal como se muestra en la Tabla 4, en las Realizaciones 13 a 20, en las cuales se emplearon los iniciadores de polimerización que tienen una T₁₀ de 70 °C o superior y 100 °C o inferior, y en las cuales las condiciones de gelificación fueron tales que la temperatura se mantuvo durante al menos una hora dentro de un intervalo desde la T₁₀ del iniciador de polimerización a una temperatura 35 °C menor que la T₁₀ (Etapa P1) y las condiciones de curado fueron tales que la temperatura se mantuvo mayor que la T₁₀ del iniciador de polimerización durante una hora o más (Etapa P2), fue posible obtener lentes de contacto de hidrogel de silicona que tienen superficies hidrófilas sin ningún procesamiento posterior después de la polimerización.

50

Por el contrario, el Ejemplo Comparativo 9, que contenía N,N-dimetilacrilamida como componente constituyente monomérico, fue una lente con una mala humectabilidad al agua de la superficie que fue inadecuada como lente de

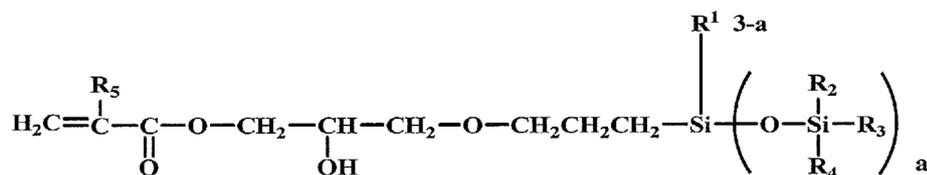
55

- contacto sin procesamiento posterior después de la polimerización. También en el Ejemplo Comparativo 10, en el cual se adoptó el procedimiento de fotopolimerización, se obtuvo una lente de mala humectabilidad al agua de la superficie que fue inadecuada como lente de contacto sin procesamiento posterior después de la polimerización. En el Ejemplo Comparativo 11, aun cuando se empleó un iniciador de polimerización con una T10 de 70 °C o superior y 100 °C o inferior, cuando el periodo de mantenimiento bajo condiciones de curado correspondientes a la Etapa P2 fue menor de una hora, la lente se deformó y fue inadecuada como lente de contacto. Además, en el Ejemplo Comparativo 12, aun cuando se mantuvo una temperatura que está dentro de un intervalo desde T10 a una temperatura 35 °C menor que T10 durante una hora o más pero la Etapa P2 no se llevó a cabo, la lente fue frágil después de la polimerización y no se pudo retirar del molde.
- 5
- 10 [Aplicación Industrial]
- La presente invención es útil en campos relacionados con lentes de contacto.

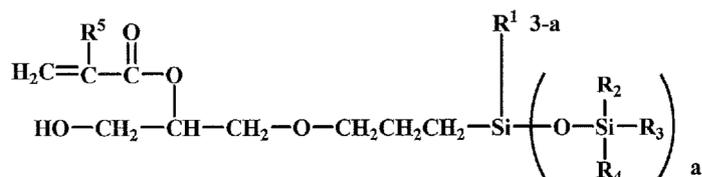
REIVINDICACIONES

- 1 Un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona que comprende una unidad de monómero de silicona, una unidad de monómero hidrófilo, y una unidad de monómero reticulante, y que tiene una superficie hidrófila;
- 5 polimerizando una solución de monómeros que contiene (a) al menos un monómero de silicona que comprende un grupo (met)acrililo; (b) al menos un monómero hidrófilo que comprende un grupo vinilo; (c) al menos un monómero reticulable; y (d) al menos un iniciador de polimerización;
- en una cavidad de un molde que tiene una superficie de cavidad hidrófoba;
- 10 en el que el iniciador de polimerización tiene una temperatura de semivida de 10 horas (abreviada como T10 en lo sucesivo) de 70 °C o superior y 100 °C o inferior, y la polimerización se lleva a cabo por medio de una etapa P1 de mantener una temperatura en un intervalo desde la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros a 35 °C por debajo de T10 durante una hora o más; y una etapa P2 de mantener una temperatura mayor que la T10 del iniciador de polimerización contenido en la solución de monómeros durante una hora o más.
- 15 2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la temperatura mantenida en la etapa P1 está en un intervalo de temperatura desde una temperatura 10 °C menor que T10 a una temperatura de 35 °C menor que T10.
3. Procedimiento según la reivindicación 1 o 2, en el que la temperatura mantenida en la etapa P2 está en un intervalo de temperatura desde una temperatura 5 °C mayor que T10 a una temperatura 50 °C mayor que T10.
- 20 4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el iniciador de polimerización es un iniciador de polimerización azo o un iniciador de polimerización de peróxido orgánico.
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el contenido de unidades de monómero de silicona (a) en el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona está en un intervalo de 20 a 56 % en masa, el contenido de unidades de monómero hidrófilo (b) está en un intervalo de 40 a 60 % en masa, y el contenido de unidades de monómero reticulable (c) está en un intervalo de 0,02 a 4 % en masa.
- 25 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el monómero de silicona (a) es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (a1) y (a2) siguientes:
- (a1) uno o dos o más monómeros de silicona que contienen al menos un grupo hidroxilo y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula; y
- (a2) uno o dos o más monómeros de silicona que contienen al menos un grupo polietilenglicol y de 1 a 4 átomos de silicio por molécula.
- 30 7. Procedimiento según la reivindicación 6, en el que el monómero de silicona (a1) es un monómero representado por la fórmula general (a1-1) o (a1-2) siguientes:

[Fórmula química 1]



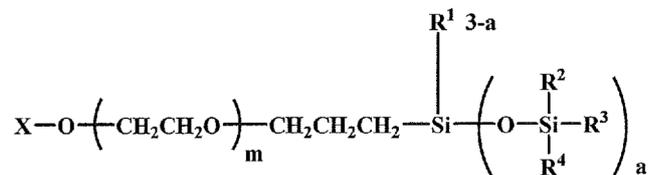
(a1-1)



(a1-2)

- 35 en las que R¹, R², R³ y R⁴ representan grupos metilo, R⁵ representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y a representa un número entero de 1 a 3 y

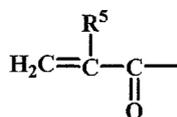
el monómero de silicona (a2) es un monómero representado por la fórmula general (a2-1) siguiente:



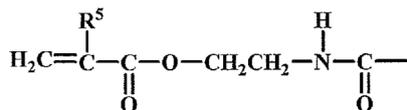
(a2-1)

5 en la que R¹, R², R³ y R⁴ representan grupos metilo, a representa un número entero de 1 a 3, m es de 4 a 8, y X representa un sustituyente seleccionado de los sustituyentes representados por las fórmulas (Y1) o (Y2) a continuación en las que R⁵ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo

[Fórmula química 3]



(Y1)



(Y2).

8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el monómero hidrófilo (b) es una, o ambas, de N-vinil-2-pirrolidona y N-vinil-N-metilacetamida.
- 10 9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el monómero reticulable (c) es al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en (c1), (c2) y (c3):
- (c1) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos vinilo por molécula;
- (c2) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos alilo por molécula; y
- (c3) uno o dos o más monómeros que contienen dos o más grupos (met)acrilato por molécula.
- 15 10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el monómero (c1) es uno o dos o más miembros seleccionados del grupo que consiste en divinil éter de 1,4-butanodiol, divinil éter de dietilenglicol y divinil éter de trietilenglicol;
- el monómero (c2) es uno o dos o más miembros seleccionados del grupo que consiste en isocianurato de trialilo, dialil éter de trimetilopropano y trialil éter de pentaeritritol; y
- 20 el monómero (c3) es uno o dos o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en di(met)acrilato de etilenglicol, di(met)acrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de tetraetilenglicol, tri(met)acrilato de trimetilolpropano y tri(met)acrilato de trimetilolpropano etoxilado.
- 25 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la solución de monómeros contiene además al menos un monómero suplementario seleccionado del grupo que consiste en macromonómeros de siloxano, monómeros de silicona que no contienen grupos hidroxilo o grupos polietilenglicol en las estructuras moleculares de los mismos, y monómeros que no contienen átomos de silicio en las estructuras moleculares de los mismos.
- 30 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la superficie hidrófila del artículo moldeado de copolímero que contiene silicona presenta un ángulo de contacto de 60° o menos con relación al agua pura sin que la superficie del artículo moldeado haya sido sometida a procesamiento posterior para potenciar la humectabilidad al agua de la superficie después de la polimerización, donde el ángulo de contacto es el ángulo de

contacto de un artículo moldeado de hidrogel de silicona obtenido hidratando el artículo moldeado de copolímero que contiene silicona, y donde el ángulo de contacto se mide por el procedimiento de la gota usando agua pura.

13. Un artículo moldeado de copolímero que contiene silicona preparado por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

Figura 1

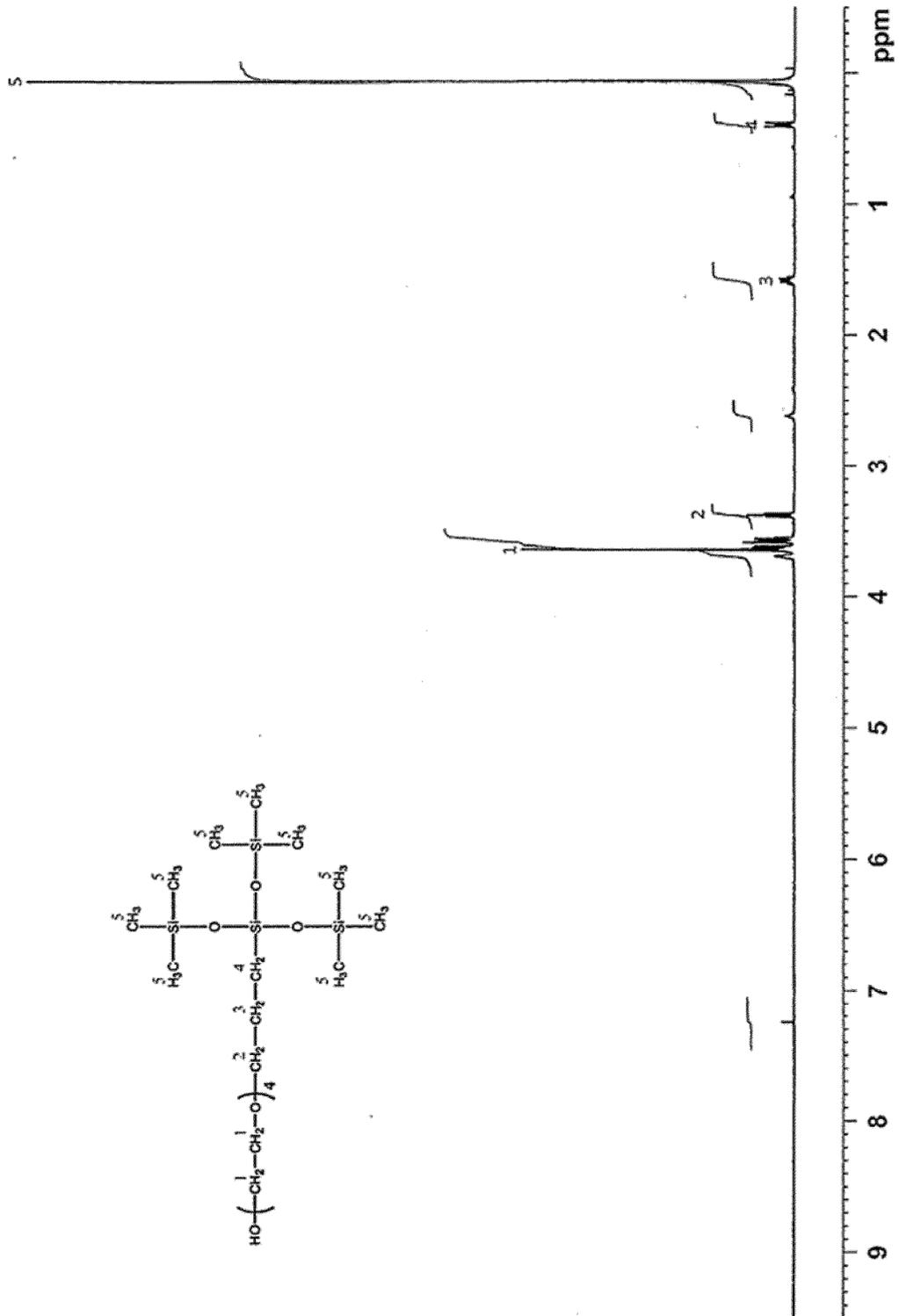


Figura 2

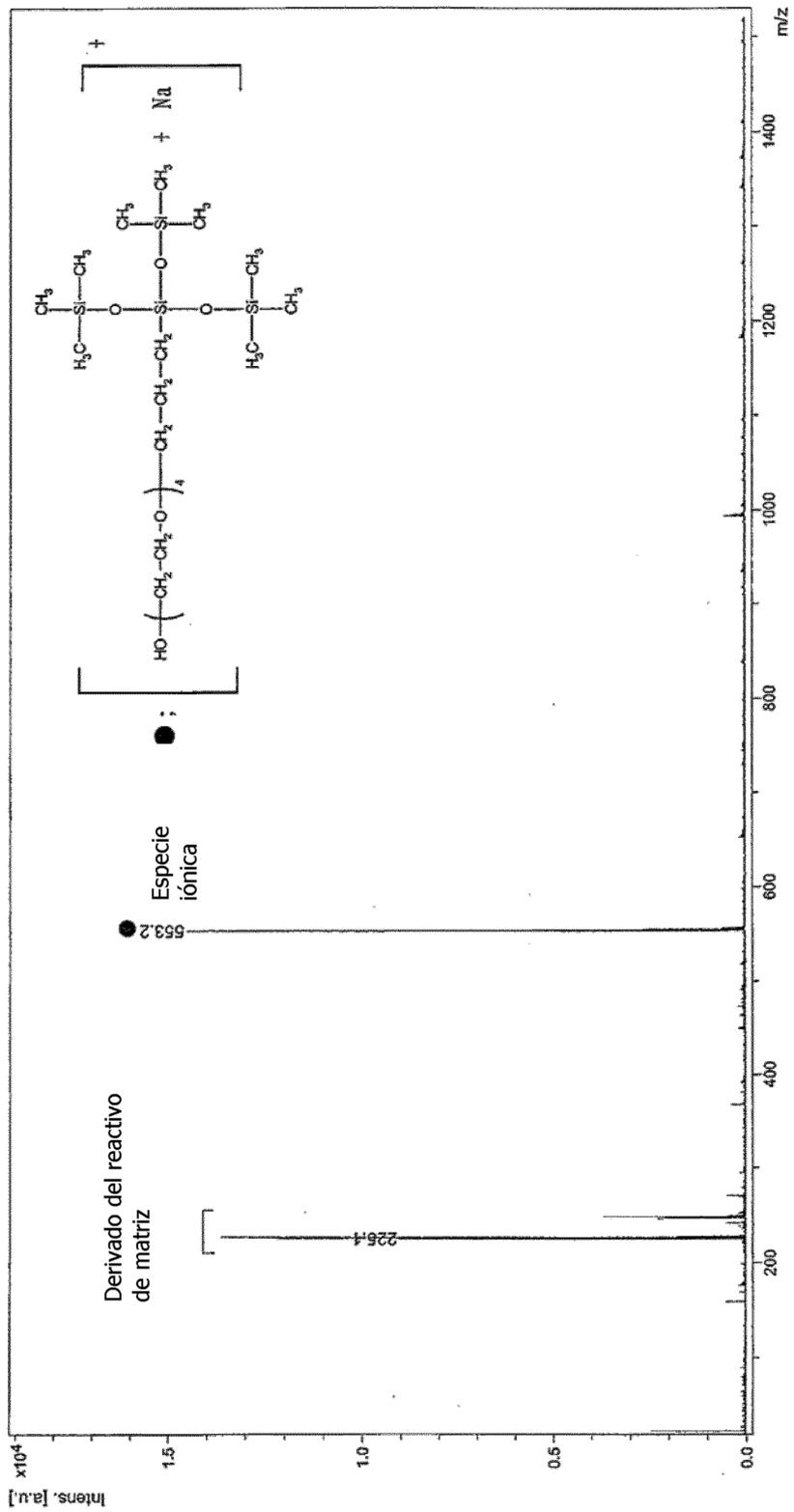


Figura 3

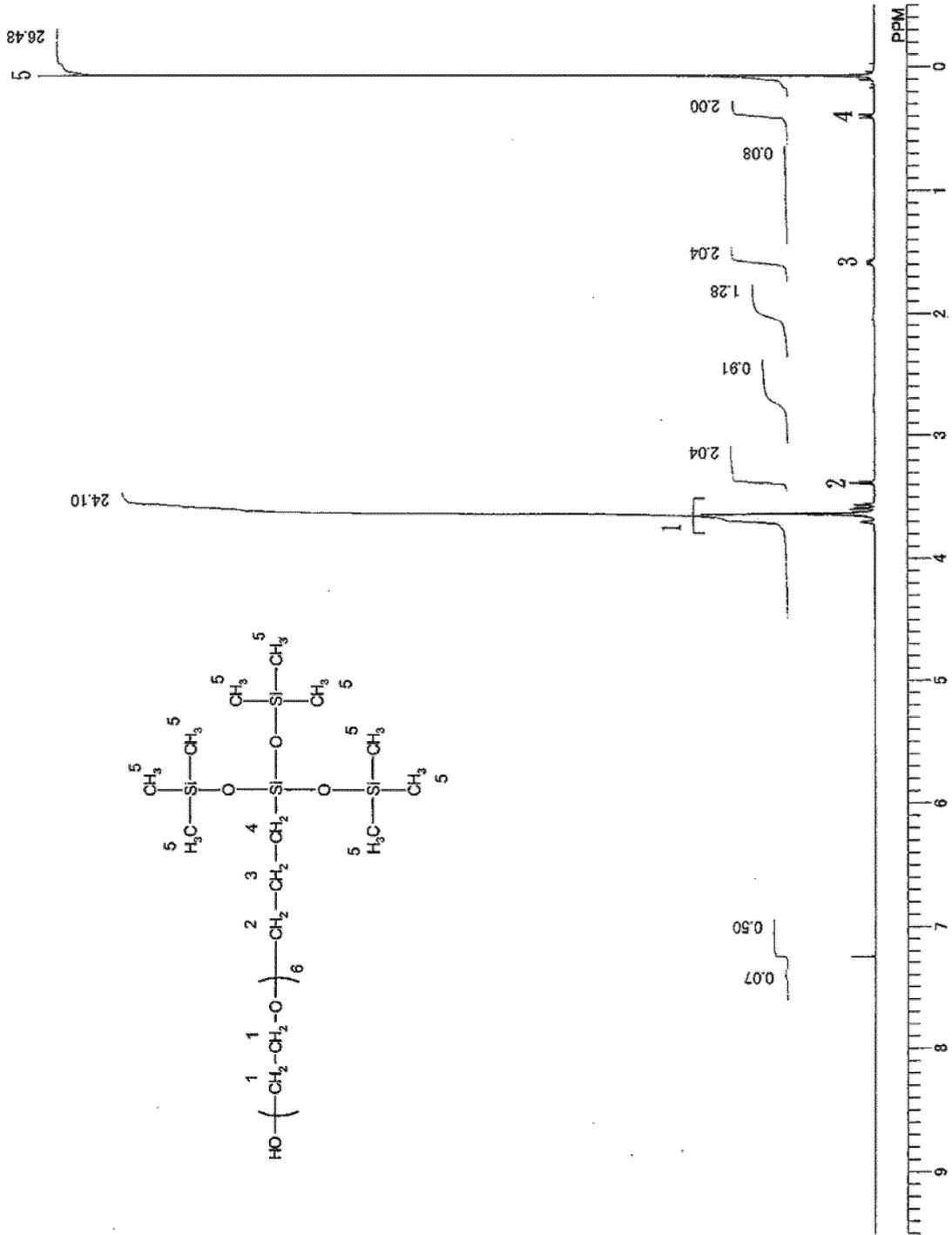


Figura 4

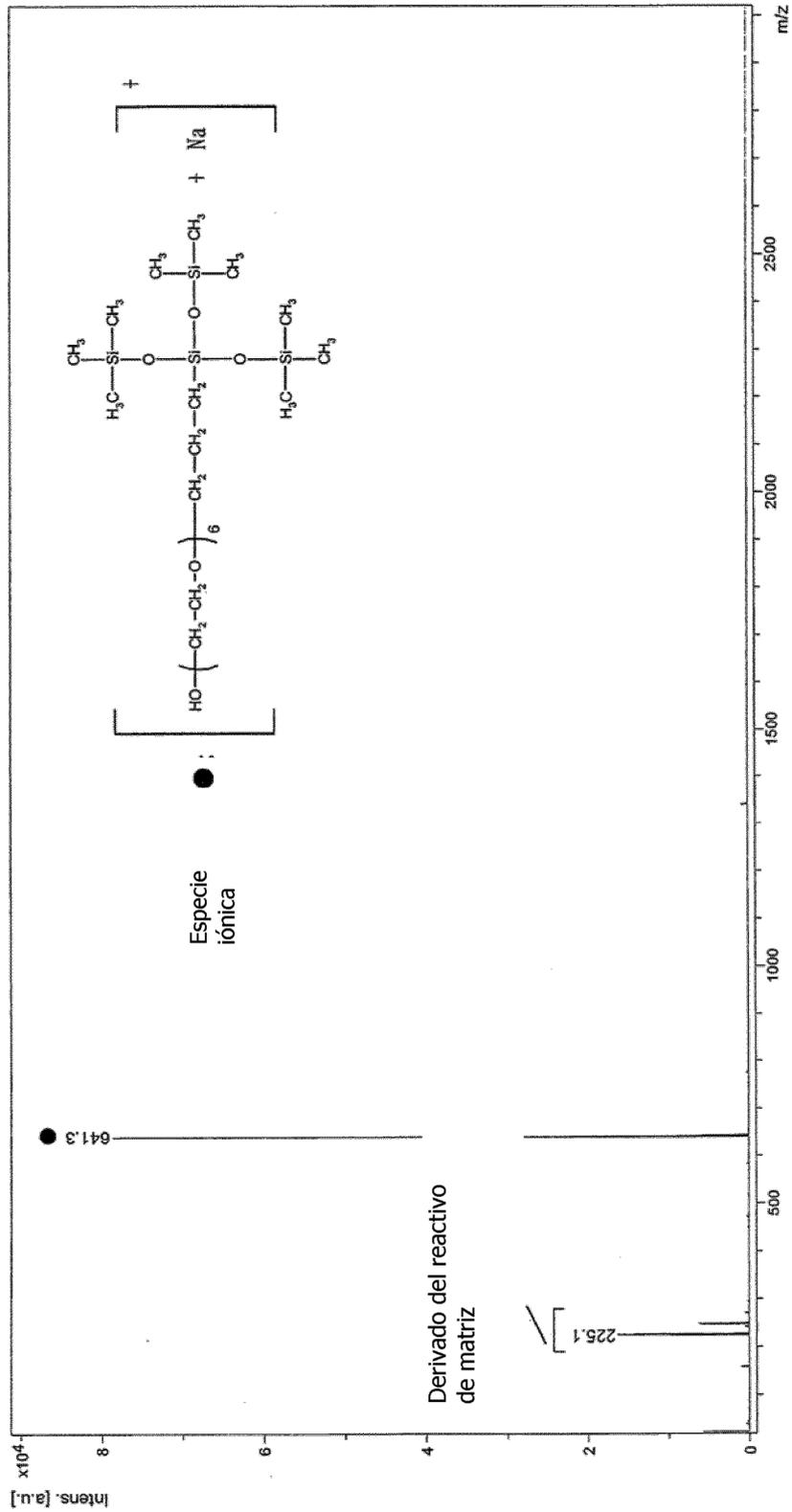
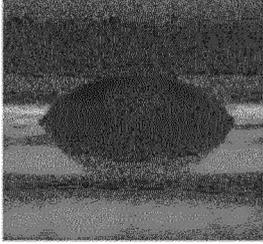
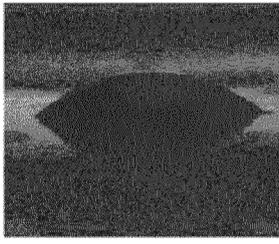
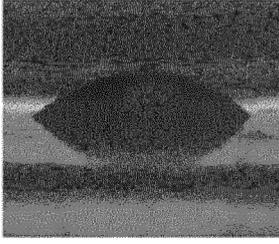
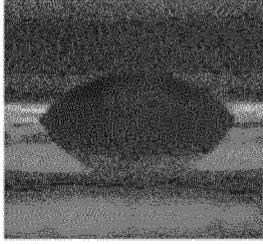


Figura 5

FOTOGRAFÍAS DE ÁNGULO DE CONTACTO	Realización 1	Realización 2
		
	Realización 3	Realización 4
		
	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
