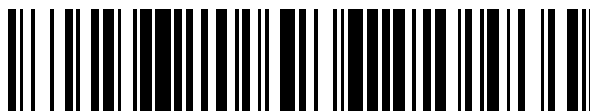


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 615**

51 Int. Cl.:

G02C 7/04	(2006.01)
C07F 7/10	(2006.01)
B29D 11/00	(2006.01)
G02B 1/12	(2006.01)
C08F 290/06	(2006.01)
C08L 51/08	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2011 PCT/US2011/045809**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2012 WO12016097**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2011 E 11813221 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.06.2016 EP 2598937**

54 Título: **Prepolímeros anfifílicos de polisiloxano y usos de los mismos**

30 Prioridad:

30.07.2010 US 369109 P

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

12.12.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHANG, FRANK;
SCOTT, ROBERT;
HUANG, JINYU;
MEDINA, ARTURO, N.;
SMITH, DAWN, A.;
SANDERS, LAURA, ANN y
PRUITT, JOHN, DALLAS**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 593 615 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

Prepolímeros anfífilos de polisiloxano y usos de los mismos

5 La presente invención está relacionada con una clase de prepolímeros anfífilos de polisiloxano adecuada para hacer lentes de contacto de hidrogel. La presente invención se relaciona también con lentes de contacto de hidrogel hechos de un prepolímero anfílico de polisiloxano de la invención y a procesos para preparar un prepolímero anfílico de polisiloxano de la invención y para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona.

Fundamento

10 Actualmente, los, lentes de contacto de hidrogel de silicona comercialmente disponibles son producidos de acuerdo con una técnica convencional de moldeo por colada, que involucra el uso de moldes plásticos desechables y una mezcla de monómeros en presencia o ausencia de macrómeros. Sin embargo, los moldes plásticos desechables tienen de manera inherente inevitables variaciones dimensionales, porque durante el moldeo por inyección de los moldes plásticos, pueden ocurrir fluctuaciones en las dimensiones de los moldes como un resultado de las fluctuaciones en el proceso de producción (temperaturas, presiones, propiedades del material), y también porque
15 los moldes resultantes pueden soportar encogimiento no uniforme después del moldeo por inyección. Estos cambios dimensionales en el molde pueden conducir a fluctuaciones en los parámetros de los lentes de contacto que van a ser producidos (índice de pico de refracción, diámetro, curva básica, espesor central etc.) y a una baja fidelidad en la duplicación de diseño de lentes complejos.

20 Tales desventajas encontradas en una técnica convencional de moldeo por colada pueden ser superadas usando la denominada Lightstream Technology™ (CIBA Vision), como se ilustra en los documentos números 5,508,317, 5,789,464, 5,849,810, y 6,800,225. La Lightstream Technology™ involucra moldes reutilizables producidos con alta precisión y curado bajo una limitación espacial de radiación actínica (por ejemplo UV). Los lentes producidos de acuerdo con la Lightstream Technology™ pueden tener elevada consistencia y alta fidelidad frente al diseño original de los lentes, debido al uso de moldes reutilizables de alta precisión. Adicionalmente, pueden producirse los lentes de contacto con elevada calidad a costo relativamente bajo, debido al corto tiempo de curado y un elevado
25 rendimiento de producción.

30 Con objeto de aplicar la Lightstream Technology™ en la producción de lentes de contacto de hidrogel de silicona, se han desarrollado prepolímeros que contienen silicona, como se describe en los documentos número 6,039,913, 6,043,328, 7,091,283, 7,268,189 y 7,238,750, 7,521,519; documentos de EEUU de propiedad común número US 2008-0015315 A1, US 2008-0143958 A1, US 2008-0143003 A1, US 2008-0234457 A1, US 2008-0231798 A1, y documentos de EEUU de propiedad común número 12/313,546, 12/616,166 y 12/616169. Sin embargo, aquellos tipos de prepolímeros divulgados en los documentos mencionados pueden tener algunas limitaciones prácticas en su uso para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona de acuerdo con Lightstream Technology™.

35 Un documento de propiedad común copendiente de EEUU No.12/456,364 divulga un método para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona partiendo de una mezcla de monómero (es decir una composición para formar el lente) de acuerdo con la Lightstream Technology™. Sin embargo, se descubre así que adicionalmente a tiempos de curado relativamente más largos, puede ocurrir encogimiento relativamente significativo durante el curado de la mezcla de monómero en moldes, que puede impedir notoriamente la aplicación de la Lightstream Technology™ en la producción de lentes de contacto de hidrogel de silicona.

40 Por ello, existe aún una necesidad por nuevos prepolímeros adecuados para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona, de acuerdo con la Lightstream Technology™.

Los documentos WO 2008/116131 y WO 2008/116132 se relacionan con la preparación de prepolímeros que contienen cadenas colgantes de polisiloxano. Sin embargo, dichas cadenas colgantes no están terminadas en insaturación etilénica.

Resumen de la invención

45 La invención suministra un prepolímero anfílico ramificado de polisiloxano adecuado para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona, de acuerdo con la Lightstream Technology™. El prepolímero de polisiloxano comprende unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, unidades de entrecruzamiento de polisiloxano derivadas de por lo menos un agente de entrecruzamiento de polisiloxano que tiene por lo menos dos grupos terminales con insaturación terminal etilénica, cadenas colgantes de polisiloxano,
50 cada una de las cuales está terminada en una insaturación etilénica, y unidades de transferencia de cadena derivadas de un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT.

La invención también suministra un método para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona. El método comprende los pasos de: (i) obtención de un prepolímero anfílico ramificado de polisiloxano de la invención (como

se describió arriba), (ii) uso del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano para preparar una composición de formación del lente, que comprende además un iniciador por radicales libres y opcionalmente por lo menos un componente que puede ser polimerizado, seleccionado del grupo consistente en un monómero hidrofílico vinílico, un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona, un monómero hidrófobo vinílico, un agente de entrecruzamiento de polisiloxano lineal terminado en dos grupos con insaturación etilénica, un agente de entrecruzamiento que tiene un peso molecular inferior a 700 Daltons, y mezclas de ellos; (ii) introducción de la composición que forma el lente a un molde, en la que el molde tiene una primera mitad de molde con una primera superficie de moldeo que define la superficie anterior de un lente de contacto y una segunda mitad de molde con una segunda superficie de moldeo que define la superficie posterior del lente de contacto, en la que dichas primera y segunda mitad de molde están configuradas para recibirse una a otra de modo que se forma una cavidad para recibir el material que forma el lente, entre dichas primera y segunda superficies de moldeo; y (iii) polimerización del material que forma el lente, en la cavidad para formar un lente de contacto de hidrogel de silicona.

La invención suministra además un método para producir un prepolímero anfifílico, ramificado de polisiloxano de la invención.

La invención suministra además también un lente de contacto de hidrogel de silicona que comprende un material polimérico, obtenido de la polimerización de una composición que forma lentes, que comprende un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención.

Estos y otros aspectos de la invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción de las realizaciones preferidas en la actualidad. La descripción detallada es simplemente ilustrativa de la invención y no limita el alcance de la invención, el cual es definido por las reivindicaciones anexas.

Descripción detallada de las realizaciones de la invención

A menos que se defina de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados aquí tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por alguien de destreza ordinaria en la técnica a la que pertenece esta invención. En general, la nomenclatura usada aquí y los procedimientos de laboratorio son bien conocidos y empleados comúnmente en la técnica. Para estos procedimientos se usan métodos convencionales, tales como aquellos suministrados en la técnica y diferentes referencias generales. Donde se suministra un término singular, se contempla también el plural de ese término. La nomenclatura usada aquí y los procedimientos de laboratorio descritos son aquellos bien conocidos y empleados comúnmente la técnica.

"Lente de contacto" se refiere a una estructura que puede ser colocada sobre o dentro del ojo de un usuario. Un lente de contacto puede corregir, mejorar o alterar la vista del usuario, pero que no requiere ser el caso. Un "lente de contacto de hidrogel de silicona" se refiere a un lente de contacto que comprende un material de hidrogel de silicona.

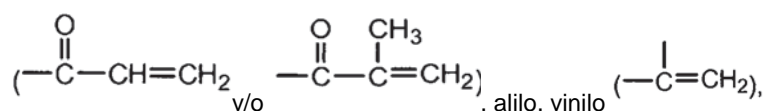
Un "hidrogel" o "material de hidrogel" se refiere a un material polimérico que puede absorber por lo menos 10 por ciento en peso de agua, cuando está completamente hidratado.

Un "hidrogel de silicona" se refiere a un hidrogel que contiene silicona, obtenido por copolimerización de una composición que puede ser polimerizada, que comprende por lo menos un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona, un agente de entrecruzamiento que contiene silicona, y/o por lo menos un prepolímero que puede entrecruzarse, que contiene silicona.

Un "monómero vinílico" se refiere a un compuesto de bajo peso molecular que tiene un solo grupo con insaturación etilénica. Típicamente, bajo peso molecular indica pesos moleculares promedio inferiores a 700 Daltons.

Un "macrómero vinílico" se refiere a un compuesto de peso molecular medio y alto que comprende un sólo grupo con insaturación etilénica. Típicamente, medio y alto peso molecular indican pesos moleculares promedio superiores a 700 Daltons.

El término "grupo con insaturación olefínica" o "grupo con insaturación etilénica" es empleado aquí en un sentido amplio y se pretende que abarque cualquier grupo que contenga por lo menos un grupo $>C=C<$. A modo de ejemplo, grupos con insaturación etilénica incluyen, sin imitación (met)acrilol



estirenilo, u otros grupos que contienen $C=C$.

5 Como se usa aquí, "actínicamente" en referencia a curado, entrecruzamiento o polimerización de una composición, un prepolímero o un material que puede ser polimerizado, indica que el curado (por ejemplo entrecruzado y/o polimerizado) es ejecutado mediante irradiación actínica, tal como por ejemplo, irradiación UV/visible, radiación ionizante (por ejemplo irradiación con rayos gamma o rayos X), irradiación con microondas y similares. Los métodos de curado térmico curado o actínico son bien conocidos por una persona diestra en la técnica.

El término "(met)acrilamida" se refiere a metacrilamida y/o acrilamida.

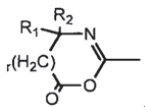
El término "(met)acrilato" se refiere a metacrilato y/o acrilato.

10 Un "monómero hidrofílico vinílico", como se usa aquí, se refiere a un monómero vinílico que puede ser polimerizado para formar un homopolímero que es soluble en agua o puede absorber por lo menos 10 por ciento en peso de agua.

Un "monómero hidrófobo vinílico" se refiere a un monómero vinílico que puede ser polimerizado para formar un homopolímero que es insoluble en agua y puede absorber menos de 10 por ciento en peso de agua.

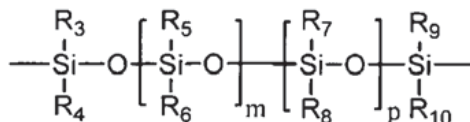
Como se usa aquí, el término "grupo amino" se refiere a un grupo funcional de -NHR' en el cual R' es hidrógeno o un grupo alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido.

15 Como se usa aquí, el término "grupo azlactona" se refiere a un grupo funcional que tiene la fórmula de



20 en la cual r es 0 o 1; R₁ y R₂ pueden ser independientemente un grupo alquilo que tiene 1 a 14 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene 3 a 14 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene 5 a 12 átomos de carbono, un grupo arenilo que tiene 6 a 26 átomos de carbono y 0 a 3 átomos de azufre, nitrógeno y/u oxígeno, o R₁ y R₂ tomados junto con el átomo de carbono al cual ellos están unidos pueden formar un anillo carbocíclico que contiene 4 a 12 átomos de anillo.

Como se usa aquí "polisiloxano" se refiere a un compuesto o un segmento que incluye por lo menos un radical divalente de



25 en el cual R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, y R₁₀, independientemente uno de otro son radical alquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₁₀, éter C₁-C₁₀, fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄, fluoroalquilo C₁-C₁₀, fluoroéter C₁-C₁₀, arilo C₆-C₁₈, ciano(alquilo C₁-C₁₂), -alqu-(OCH₂CH₂)_n-OR₁₁, en el cual alqu es un radical divalente alquilenos C₁-C₆, R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆, y n es un entero de 1 a 10; m y p son independientemente uno de otro un entero de 0 a 350 y (m+p) es de 1 a 700.

30 Un "agente que entrecruza" se refiere a un compuesto que tiene por lo menos dos grupos con insaturación etilénica.

Un "agente de entrecruzamiento" se refiere a un compuesto con dos o más grupos con insaturación etilénica y con peso molecular inferior a 700 Daltons. Los agentes de entrecruzamiento pueden ser usados para mejorar la integridad estructural y la fortaleza mecánica. La cantidad de un agente de entrecruzamiento usado es expresada en el contenido en peso respecto al polímero total y está preferiblemente en el intervalo de 0.05% a 4%, y más preferiblemente en el intervalo de 0.1% a 2%. Ejemplos de agentes de entrecruzamiento preferidos incluyen sin limitación tetraetilenglicol di-(met)acrilato, trietilenglicol di-(met)acrilato, etilenglicol di-(met)acrilato, dietilenglicol di-(met)acrilato, trimetilpropano trimetacrilato, pentaeritritol tetrametacrilato, bisfenol A dimetacrilato, vinil metacrilato, alil(met)acrilato, etilendiamina di(met)acrilamida, glicerol dimetacrilato, N,N'-metilénbis(met)acrilamida, N,N'-etilenbis(met)acrilamida, N,N'-dihidroxietilen bis(met)acrilamida, trialil isocianurato, trialil cianurato, alil(met)acrilato, 1,3-bis(metacrilamidopropil)-1,1,3,3-tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, 1,3-bis(N-(met)acrilamidopropil)-1,1,3,3-tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, 1,3-bis(metacrilamidobutil)-1,1,3,3-tetrakis(trimetilsiloxi)-disiloxano, 1,3-bis(metacriloxietilureidopropil)-1,1,3,3-tetrakis(trimetilsiloxi)disiloxano, y combinaciones de ellos. Un agente de entrecruzamiento más preferido es un agente de entrecruzamiento hidrofílico tal como tetra(etilenglicol) diacrilato, tri(etilenglicol) diacrilato, etilenglicol diacrilato, di(etilenglicol) diacrilato, glicerol dimetacrilato, N,N'-metilén bis(met)acrilamida, N,N'-etilen bis(met)acrilamida, N,N'-dihidroxietilen bis(met)acrilamida, trialil isocianurato, trialil cianurato, o combinaciones de ellos.

45

El término "fluido" como se usa aquí, indica que un material es capaz de fluir como un líquido.

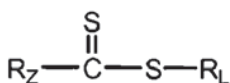
Un "prepolímero" se refiere a un polímero de partida que contiene dos o más grupos con insaturación etilénica y puede ser curado (por ejemplo entrecruzado o polimerizado) actínicamente para obtener un polímero entrecruzado que tiene un peso molecular mucho mayor que el polímero de partida.

5 Un "prepolímero que contiene silicona" se refiere a un prepolímero que contiene silicona.

"Peso molecular" de un material polimérico (incluyendo materiales monoméricos o macroméricos), como se usa aquí, se refiere a peso molecular promedio ponderado, a menos que se diga de otro modo específicamente o a menos que las condiciones de prueba indiquen de otro modo.

10 "Polímero" indica un material formado por polimerización de uno o más monómeros. El término "RAFT" se refiere a transferencia de adición-fragmentación de radicales o transferencia de cadena de adición fragmentación reversible, como es entendido por una persona diestra en la técnica.

Un "agente RAFT" se refiere a un compuesto ditioéster de



15 en el cual R_L es un grupo saliente y tiene su significado tradicional como es entendido por alguien experto en la técnica; R_Z es un grupo activador y tiene su significado tradicional como es entendido por alguien experto en la técnica.

20 Como se usa aquí, el término "con grupo funcional etilénico" en referencia al copolímero o un compuesto, está destinado a describir que uno o más grupos etilénicos han sido unidos de manera covalente a un copolímero o compuesto a través los grupos funcionales reactivos pendientes o terminales del copolímero o el compuesto de acuerdo con un proceso de acoplamiento.

Un "monómero vinílico con grupo funcional etilénico" se refiere a un monómero vinílico que tiene un grupo funcional reactivo capaz de participar en una reacción de acoplamiento (o entrecruzamiento) conocida por una persona experta en la técnica.

25 Una "reacción de acoplamiento" está destinada a describir cualquier reacción entre un par de grupos funcionales armónicos en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento, para formar enlaces o uniones covalentes bajo diferentes condiciones de reacción, bien conocidas por una persona experta en la técnica, por ejemplo, condiciones de oxidación-reducción, condiciones de condensación deshidratación, condiciones de adición, condiciones de sustitución (o desplazamiento), condiciones de reacción Diels-Alder, condiciones de entrecruzamiento catiónico, condiciones de apertura de anillo, condiciones de curado epoxi, y combinaciones de ellas.

30 Para propósitos de ilustración, abajo se dan ejemplos no limitantes de reacciones de acoplamiento bajo diferentes condiciones de reacción, entre un par de grupos funcionales coreactivos coincidentes seleccionados del grupo que consiste en preferiblemente en grupo amino (-NHR' como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo anhídrido de ácido, grupo aldehído, grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, grupo tiol, y grupos amida (-CONH₂). Un grupo amino reacciona con un grupo aldehído para formar una base de Schiff la cual puede ser reducida adicionalmente; un grupo amino -NHR' reacciona con un grupo cloruro o bromuro de ácido o con un grupo anhídrido ácido para formar un enlace amida (-CO-NR'-); un grupo amino -NHR' reacciona con un grupo isocianato para formar un enlace urea (-NR'-C(O)-NH-); un grupo amino -NHR' reacciona con un grupo epoxi o aziridina para formar un enlace a amina (C-NR'); un grupo amino reacciona (apertura de anillo) con un grupo azlactona para formar un enlace (-C(O)NH-CR₁R₂-(CH₂)_r-C(O)-NR'-); un grupo amino -NHR' reacciona con un grupo ácido carboxílico en presencia de un agente de acoplamiento - carbodiimida (por ejemplo 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil) carbodiimida (EDC), N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC), 1-cilcohexil-3-(2-morfolinoetil)carbodiimida, diisopropil carbodiimida, o mezclas de ellas) para formar un enlace amida; un hidroxilo reacciona con un isocianato para formar un enlace uretano; un hidroxilo reacciona con un epoxi o aziridina para formar un enlace éter (-O-); un hidroxilo reacciona con un grupo cloruro o bromuro de ácido o con un anhídrido de ácido para formar un enlace éster; un grupo hidroxilo reacciona con un grupo azlactona en presencia de un catalizador para formar un enlace (-C(O)NHCR₁R₂-(CH₂)_r-C(O)-O-); un grupo carboxilo reacciona con un grupo epoxi para formar un enlace éster; un grupo tiol (-SH) reacciona con un isocianato para formar un enlace tiocarbamato (-N-C(O)-S-); un grupo tiol reacciona con un epoxi o aziridina para formar un enlace tioéter (-S-); un grupo tiol reacciona con un grupo cloruro o bromuro de ácido o con un grupo anhídrido de ácido para formar un enlace tioléster; un grupo tiol reacciona con un grupo azlactona en presencia de un catalizador para formar un enlace (-C(O)NH-alquileo-C(O)-S-); un grupo tiol reacciona con un grupo vinilo basado en reacción tiol-eno bajo condiciones de reacción tiol-eno para formar un enlace tioéter (-S-); y un grupo tiol reacciona con un grupo acrililo

o metacrililo basado en la Adición de Michael bajo condiciones de reacción apropiadas para formar un enlace tioéter.

También se entiende que en las reacciones de acoplamiento pueden usarse agentes de acoplamiento con dos grupos funcionales reactivos. Por ejemplo, un compuesto diisocianato, haluro de di-ácido, ácido dicarboxílico, di-azlactona, o di-epoxi puede ser usado en el acoplamiento de dos grupos hidroxilo, dos grupos amino, dos grupos carboxilo, dos grupos epoxi, o combinaciones de ellos; un compuesto de diamina o dihidroxilo puede ser usado en el acoplamiento de dos grupos isocianato, dos grupos epoxi, dos grupos aziridina, dos grupos carboxilo, dos grupos haluro de ácido, o dos grupos azlactona, o combinaciones de ellos.

En libros de texto se enseñan las condiciones de reacción de las reacciones de acoplamiento arriba descritas, y son bien conocidas por una persona experta en la técnica.

Como se usa aquí, el término "polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos" significa una mezcla de productos obtenidos como resultado de una reacción de introducción de grupos funcionales etilénicos, entre un monómero vinílico que tiene grupos funcionales etilénicos que tiene un primer grupo funcional reactivo y un compuesto polisiloxano que tienen grupo funcional, que tiene dos o más segundos grupos funcionales reactivos, en una relación molar equivalente, $R_{\text{Equivalente}}$ (es decir (monómero que tiene grupo funcional vinílico)_{eq}/(compuesto de polisiloxano lineal)_{eq}) de 0.95 (o 95%) o menos, en la que un primer grupo funcional reactivo puede reaccionar con un segundo grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento, de acuerdo con una reacción conocida de acoplamiento como se discutirá posteriormente, para formar un enlace covalente. Como se usa aquí, el término "polisiloxano con xx % de grupos funcionales etilénicos" indica una mezcla de productos obtenida en la cual la relación del monómero vinílico con grupo funcional etilénico y un compuesto funcional de polisiloxano está en una relación molar equivalente, $R_{\text{Equivalente}}$, de "xx %" (es decir un valor de 40% a 97%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 92%, incluso más preferiblemente de 70% a 90%).

Como un ejemplo ilustrativo, si un compuesto funcional de polisiloxano al que se van a introducir grupos funcionales etilénicos, es un compuesto lineal de polisiloxano que tiene dos grupos funcionales reactivos terminales y la relación molar equivalente $R_{\text{Equivalente}}$ de un monómero vinílico que introduce grupos funcionales etilénicos al compuesto de polisiloxano, es 80%, entonces un polisiloxano que tiene grupo funcional etilénico al 80% es una mezcla de (a) un agente de entrecruzamiento lineal de polisiloxano que tiene dos grupos etilénicos terminales insaturados, (b) un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano terminado con un grupo etilénicamente insaturado y un segundo grupo funcional reactivo, y (c) compuesto de polisiloxano lineal que no reaccionó terminado con dos segundos grupos funcionales reactivos. Los porcentajes de los componentes (a)-(c) de polisiloxano con grupo funcional etilénico al 80% (después de terminación sustancial de la reacción) pueden ser estimados de acuerdo con la siguiente fórmula:

$$[\text{Componente (a)}] \% = R_{\text{Equivalente}} \times R_{\text{Equivalente}} = 64 \%$$

$$[\text{Componente (b)}] \% = 2 \times R_{\text{Equivalente}} \times (1 - R_{\text{Equivalente}}) = 32 \%$$

$$[\text{Componente (c)}] \% = (1 - R_{\text{Equivalente}}) \times (1 - R_{\text{Equivalente}}) = 4 \%$$

Debe entenderse que un compuesto de polisiloxano al que se van a introducir grupos funcionales etilénicos puede ser un compuesto en estrella que tiene "n" (por ejemplo 3 a 5) brazos de polisiloxano terminado cada uno con un grupo funcional reactivo capaz de participar en una reacción de acoplamiento. El número de productos de reacción que introduce grupos funcionales etilénicos en la mezcla resultante sería (n+1) y sus porcentajes son respectivamente, $(R_{\text{Equivalente}})^n$, $(R_{\text{Equivalente}})^{n-1} \times (1 - R_{\text{Equivalente}}) \times n$, $(R_{\text{Equivalente}})^{n-2} \times (1 - R_{\text{Equivalente}})^2 \times n$, ..., $(R_{\text{Equivalente}}) \times (1 - R_{\text{Equivalente}})^{n-1} \times n$, $(1 - R_{\text{Equivalente}})^n$.

Como se usa aquí, el término "múltiple" se refiere a dos o más.

Un iniciador de radicales libres puede ser tanto un fotoiniciador o un iniciador térmico. Un "fotoiniciador" se refiere a un compuesto químico que inicia reacción de entrecruzamiento/polimerización por radicales libres, mediante el uso de luz. Los fotoiniciadores adecuados incluyen, sin limitación, benzoin metil éter, dietoxiacetofenona, un óxido de benzoilfosfina, 1-hidroxiclohexil fenil cetona, tipos Darocure® de fotoiniciadores, y tipos Irgacure® de fotoiniciadores, preferiblemente Darocure® 1173, e Irgacure® 2959. Ejemplos de iniciadores de óxido de benzoilfosfina incluyen óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina (TPO); óxido de bis-(2,6-diclorobenzoi)-4-N-propilfenilfosfina; y óxido de bis-(2,6-diclorobenzoi)-4-N-butilfenilfosfina. Son adecuados también los fotoiniciadores reactivos que pueden ser incorporados, por ejemplo, dentro de un macrómero o que pueden ser usados como un monómero especial. Ejemplos de fotoiniciadores reactivos son aquellos divulgados en EP 632 329. La polimerización puede ser entonces desencadenada mediante radiación actínica, por ejemplo luz, en particular luz UV de una longitud de onda adecuada. Los requerimientos espectrales pueden ser controlados de acuerdo con ello, si es apropiado, mediante adición de fotosensibilizantes adecuados.

Un "iniciador térmico" se refiere a una sustancia química que da inicio a la reacción de entrecruzamiento/polimerización por radicales, mediante el uso de energía térmica. Ejemplos de iniciadores térmicos adecuados incluyen, pero no están limitados a 2,2'-azobis (2,4-dimetilpentanonitrilo), 2,2'-azobis (2-metilpropanonitrilo), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrilo), peróxidos tales como peróxido de benzoilo, y similares. Preferiblemente, el iniciador térmico es 2,2'-azobis(isobutironitrilo) (AIBN).

Un "agente que absorbe UV que puede ser polimerizado" se refiere a un compuesto que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un fragmento que absorbe UV o un fragmento que absorbe UV latente.

Un "fragmento que absorbe UV" se refiere a un grupo funcional orgánico que puede absorber o cribar radiación UV en el intervalo de 200 nm a 400 nm, como lo entiende una persona experta en la técnica.

Un "agente que puede ser polimerizado que absorbe UV latente" se refiere a un compuesto que comprende un grupo etilénicamente insaturado y un fragmento que absorbe UV, el cual ha sido protegido por un grupo funcional lábil de modo que sus coeficientes de absorción de radiación UV en la región de longitud de onda de 200 nm a 400 nm son aproximadamente 50% o menos, preferiblemente 70% o menos, más preferiblemente aproximadamente 90% o menos de aquellos correspondientes al fragmento que absorbe UV sin el grupo funcional lábil protegido.

El término "grupo funcional lábil" indica un grupo funcional protector que puede ser eliminado (escindido) de otro grupo funcional que está siendo protegido por el grupo funcional lábil.

Una "limitación espacial de radiación actínica" se refiere a un acto o proceso en el cual se dirige energía radiante en forma de rayos mediante, por ejemplo, una máscara o pantalla o combinación de ellas, para chocar de una manera restringida espacialmente, sobre un área que tiene una frontera periférica bien definida. Se obtiene una limitación espacial de radiación UV/visible, mediante el uso de una máscara o pantalla que tiene una región permeable a la radiación (por ejemplo UV/visible), una región impermeable a la radiación (por ejemplo UV/visible) que rodea la región permeable a la radiación, y un contorno de proyección que es la frontera entre las regiones impermeable a la radiación y permeable a la radiación, como se ilustra esquemáticamente en los dibujos de los documentos de EEUU Nos. 6,800,225 (Figs. 1-11), y 6,627,124 (Figs. 1-9), 7,384,590 (Figs. 1-6), y 7,387,759 (Figs. 1-6). La máscara o pantalla permite proyectar espacialmente un haz de radiación (por ejemplo radiación UV/visible) que tiene un perfil de sección transversal definido por el contorno de proyección de la máscara o pantalla. El haz proyectado de radiación (por ejemplo radiación UV/visible) limita la radiación (por ejemplo radiación UV/visible) que impacta sobre un material que forma un lente, localizado en la ruta del haz proyectado desde la primera superficie de moldeo hasta la segunda superficie de moldeo, de un molde. El lente de contacto resultante comprende una superficie anterior definida por la primera superficie de moldeo, una superficie opuesta posterior definida por la segunda superficie de moldeo, y un borde de lente definido por el perfil seccional del haz proyectado de radiación UV/visible (es decir una limitación espacial de radiación). La radiación usada para el entrecruzamiento es energía radiante, especialmente radiación UV/visible, radiación gamma, radiación de electrones o radiación térmica, donde la energía radiante está en la forma de un haz sustancialmente paralelo con objeto de, por un lado, alcanzar una buena restricción y, por el otro lado, alcanzar un uso eficiente de la energía.

En el proceso convencional de moldeo por fundido, se presionan una contra otra la primera y segunda superficies de moldeo de un molde para formar una línea de contacto circunferencial la cual define el borde de un lente de contacto resultante. Dado que el contacto cercano de las superficies de moldeo puede dañar la calidad óptica de las superficies de moldeo, el molde no puede ser reutilizado. En contraste, en la Lightstream Technology™, el borde de un lente de contacto resultante no está definido por el contacto de las superficies de moldeo de un molde, sino en lugar de ello por una limitación espacial de radiación. Sin ningún contacto entre las superficies de moldeo de un molde, el molde puede ser usado repetidamente para producir lentes de contacto de alta calidad, con elevada reproducibilidad.

El término "cadenas colgantes de polisiloxano" en referencia a un copolímero o prepolímero anfífilico ramificado de polisiloxano, está destinado a describir que el copolímero o prepolímero comprende cadenas lineales de polisiloxano, cada una de las cuales comprende uno o más segmentos de polisiloxano y está anclada a la cadena principal del copolímero o prepolímero a través de un enlace covalente sencillo en uno de los dos extremos de la cadena de polisiloxano.

"Colorante" indica una sustancia que es soluble en un material fluido que forma lente y que es usado para impartir color. Típicamente los pigmentos son traslúcidos y absorben pero no dispersan la luz.

Un "pigmento" indica una sustancia en polvo (partículas) que está suspendida en una composición que forma lente, en la cual es insoluble.

"Modificación superficial" o "tratamiento superficial", como se usa aquí, significa que un artículo ha sido tratado en un proceso de tratamiento de superficie (o un proceso de modificación superficial) antes a o después de la

formación del artículo, en el cual (1) se aplica un recubrimiento a la superficie del artículo, (2) se adsorben especies químicas sobre la superficie del artículo, (3) se altera la naturaleza química (por ejemplo carga electrostática) de grupos químicos sobre la superficie del artículo, o (4) se modifican por otra vía las propiedades superficiales del artículo. Ejemplos de procesos de tratamiento superficial incluyen, pero no están limitados a, un tratamiento superficial con energía (por ejemplo una plasma, una carga eléctrica estática, irradiación, u otra fuente de energía), tratamientos químicos, el injerto del monómeros vinílicos hidrofílicos o macrómeros sobre la superficie de un artículo, proceso de recubrimiento por transferencia de molde divulgado en el documento No. 6,719,929, la incorporación de agentes humectantes dentro de una formulación de lente para hacer lentes de contacto propuestos en los documentos números 6,367,929 y 6,822,016, recubrimiento por transferencia de molde reforzado divulgado en el documento No. 60/811,949, y un recubrimiento hidrofílico compuesto por unión covalente o deposición física de una o más capas de uno o más polímeros hidrofílicos sobre la superficie del lente de contacto.

"Tratamiento superficial después del curado", en referencia a un material de hidrogel de silicona o un lente de contacto suave, indica un proceso de tratamiento superficial que es ejecutado después de la formación (curado) del material de hidrogel o el lente de contacto suave en un molde.

Una "superficie hidrofílica" en referencia a un material de hidrogel de silicona o un lente de contacto, indica que el material de hidrogel de silicona o el lente de contacto tiene un carácter hidrofílico superficial caracterizado por exhibir un ángulo de contacto de agua en promedio de 90 grados o menos, preferiblemente 80 grados o menos, más preferiblemente 70 grados o menos, más preferiblemente 60 grados o menos.

Un "ángulo promedio de contacto" se refiere a un ángulo de contacto con agua (ángulo medido por Gota Sessile), que es obtenido tomando el promedio de mediciones de por lo menos 3 lentes de contacto individuales.

Un "agente antimicrobiano", como se usa aquí, se refiere a una sustancia química que es capaz de reducir o eliminar o inhibir el crecimiento de microorganismos, tal como es conocido el término en la técnica. Ejemplos preferidos de agentes antimicrobianos incluyen sin limitación sales de plata, complejos de plata, nanopartículas de plata, y zeolitas que contienen plata.

"Nanopartículas de plata" se refiere a partículas que son hechas esencialmente de plata metálica y tienen un tamaño inferior a 1 micrómetro.

La "permeabilidad al oxígeno" intrínseca, Dk, de una material es la velocidad a la cual el oxígeno pasará a través de un material. De acuerdo con la invención, el término "permeabilidad al oxígeno (Dk)" en referencia a un lente de contacto indica una permeabilidad aparente al oxígeno que es medida con una muestra (película o lente) que tiene un espesor promedio sobre el área que es medida, de acuerdo a un método conocido. Convencionalmente, la permeabilidad al oxígeno es expresada en unidades de barrera, donde "barrera" está definido como $[(\text{cm}^3 \text{ de oxígeno})(\text{mm}) / (\text{cm}^2)(\text{seg})(\text{mm Hg})] \times 10^{-10}$.

La "capacidad para transmitir oxígeno", Dk/t, de un lente o material es la velocidad a la cual el oxígeno pasará a través de un lente o materia específico, con un espesor promedio t [en unidades de mm] sobre el área que están en medición. La capacidad para transmitir oxígeno es expresada convencionalmente en unidades de barrers/mm, donde "barrers/mm" está definido como $[(\text{cm}^3 \text{ de oxígeno}) / (\text{cm}^2)(\text{seg})(\text{mm Hg})] \times 10^{-9}$.

La "permeabilidad iónica" a través de un lente tiene correlación con el Coeficiente de Difusión Ionoflux. El Coeficiente de Difusión Ionoflux, D (en unidades de $[\text{mm}^2/\text{min}]$), es determinado aplicando la ley de Fick como sigue:

$$D = - n' / (A \times dc/dx)$$

donde n' = velocidad de transporte iónico $[\text{mol}/\text{min}]$; A = área de lente expuesto $[\text{mm}^2]$; dc = diferencia de concentración $[\text{mol}/\text{L}]$; dx = espesor del lente $[\text{mm}]$.

En general, la invención está dirigida a una clase de prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención, un método para hacer un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención, un método para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona a partir de un prepolímero de la invención, y lentes de contacto de hidrogel de silicona preparados a partir de un prepolímero de la invención.

En el primer aspecto, la invención suministra un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano adecuado para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona de acuerdo con la Lightstream Technology™. El prepolímero de polisiloxano de la invención comprende (1) de 5% a 75%, preferiblemente de 10% a 65%, más preferiblemente de 15% a 55%, incluso más preferiblemente de 20% a 45%, en peso de unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, (2) de 1% a 85%, preferiblemente de 2.5% a 75%, más preferiblemente de 5% a 65%, en peso de unidades de entrecruzamiento de polisiloxano derivadas de por lo menos un agente que entrecruza de polisiloxano que tiene dos o más grupos etilénicamente insaturados terminales, (3) de

2% a 48%, preferiblemente de 3% a 38%, más preferiblemente de desde 4% a 28%, en peso de cadenas colgantes de polisiloxano, cada una de las cuales está terminada con un grupo etilénicamente insaturado, y (4) de 0.25% a 5%, preferiblemente de 0.5% a 4%, más preferiblemente de 0.75% a 3%, incluso más preferiblemente de 1% a 2%, en peso de unidades de transferencia de cadena derivadas de un agente de transferencia de cadena, diferente a un agente RAFT.

De acuerdo con la invención, un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano es soluble en un solvente o una mezcla de dos o más solventes a temperatura ambiente, de modo que puede obtenerse una composición que forma lente que contiene de 5% a 90% en peso del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano.

Ejemplo de solventes adecuados incluyen sin limitación agua, tetrahidrofurano, tripropilen glicol metil éter, dipropilen glicol metil éter, etilen glicol n-butil éter, cetonas (por ejemplo acetona, metil etil cetona, etc.), dietilen glicol n-butil éter, dietilen glicol metil éter, etilen glicol fenil éter, propilen glicol metil éter, propilen glicol metil éter acetato, dipropilen glicol metil éter acetato, propilen glicol n-propil éter, dipropilen glicol n-propil éter, tripropilen glicol n-butil éter, propilen glicol n-butil éter, dipropilen glicol n-butil éter, tripropilen glicol n-butil éter, propilen glicol fenil éter dipropilen glicol dimetil éter, polietilen glicoles, polipropilen glicoles, etil acetato, butil acetato, amil acetato, metil lactato, etil lactato, i-propil lactato, cloruro de metileno, 2-butanol, 1-propanol, 2-propanol, mentol, ciclohexanol, ciclopentanol y exonorborneol, 2-pentanol, 3-pentanol, 2-hexanol, 3-hexanol, 3-metil-2-butanol, 2-heptanol, 2-octanol, 2-nonanol, 2-decanol, 3-octanol, norborneol, tert-butanol, tert-amil, alcohol, 2-metil-2-pentanol, 2,3-dimetil-2-butanol, 3-metil-3-pentanol, 1-metilciclohexanol, 2-metil-2-hexanol, 3,7-dimetil-3-octanol, 1-cloro-2-metil-2-propanol, 2-metil-2-heptanol, 2-metil-2-octanol, 2-2-metil-2-nonanol, 2-metil-2-decanol, 3-metil-3-hexanol, 3-metil-3-heptanol, 4-metil-4-heptanol, 3-metil-3-octanol, 4-metil-4-octanol, 3-metil-3-nonanol, 4-metil-4-nonanol, 3-metil-3-octanol, 3-etil-3-hexanol, 3-metil-3-heptanol, 4-etil-4-heptanol, 4-propil-4-heptanol, 4-isopropil-4-heptanol, 2,4-dimetil-2-pentanol, 1-metilciclopentanol, 1-etilciclopentanol, 1-etilciclopentanol, 3-hidroxi-3-metil-1-butenol, 4-hidroxi-4-metil-1-ciclopentanol, 2-fenil-2-propanol, 2-metoxi-2-metil-2-propanol, 2,3,4-trimetil-3-pentanol, 3,7-dimetil-3-octanol, 2-fenil-2-butanol, 2-metil-1-fenil-2-propanol y 3-etil-3-pentanol, 1-etoxi-2-propanol, 1-metil-2-propanol, tamil alcohol, isopropanol, 1-metil-2-pirrolidona, N,N-dimetilpropionamida, dimetil formamida, dimetil acetamida, dimetil propionamida, N-metil pirrolidinona, y mezclas de ellos.

Se obtiene un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención, mediante: (i) polimerización de una composición que puede ser pulverizada, para obtener un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, en la que la composición que puede ser polimerizada comprende (a) un polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, en la que el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos es una mezcla de productos de reacción obtenida por reacción de un primer monómero vinílico que introduce grupos funcionales etilénicos que tienen un primer grupo funcional reactivo, con un compuesto de polisiloxano que tiene grupo funcional, que tiene dos o más segundos grupos funcionales reactivos, a una relación molar equivalente, $R_{\text{Equivalente}}$, de 40% a 95%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 92%, incluso más preferiblemente de 70% a 90% (del monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico al compuesto de polisiloxano con grupo funcional), en la que cada primer grupo funcional reactivo reacciona con un segundo grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar un enlace o unión covalente, en la que la mezcla de productos de reacción comprende por lo menos un agente de entrecruzamiento de polisiloxano que tiene por lo menos dos grupos funcionales etilénicamente insaturados y por lo menos un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano que tiene por lo menos un segundo grupo funcional reactivo y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado; (b) por lo menos un monómero vinílico hidrofílico; (c) opcionalmente, pero preferiblemente, un monómero vinílico hidrófobo, más preferiblemente, un monómero vinílico hidrófobo voluminoso (es decir uno que tiene un grupo sustituto voluminoso); (d) un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT, en la que el agente de transferencia de cadena opcionalmente pero preferiblemente incluye un tercer grupo funcional reactivo; y (e) un iniciador por radicales libres (un fotoiniciador o iniciador térmico, preferiblemente un iniciador térmico); y (ii) introducción de grupo funcional etilénico en el copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, haciéndolo reaccionar con un segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales etilénicos, que tiene un cuarto grupo funcional reactivo que reacciona con un segundo o tercer grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar un enlace covalente, formando con ello el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano .

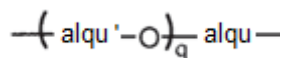
Preferiblemente, el compuesto de polisiloxano que tiene grupo funcional en la composición que puede ser polimerizada, está definido por las fórmulas (1) o (2)



en las cuales

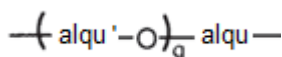
G_1 y G_2 independientemente uno de otro son un enlace directo, un radical divalente alquileno $C_1\text{-}C_{10}$ lineal o

ramificado, un radical divalente de

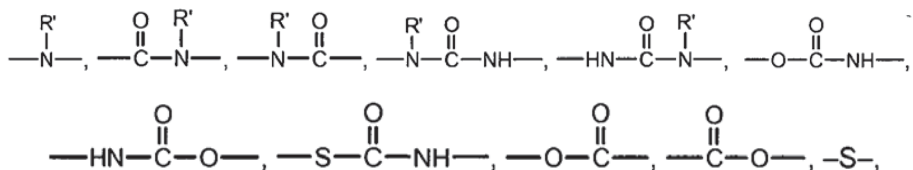


en el cual q es un entero de 1 a 5 y alqu y alqu' independientemente uno de otro son un radical alquileno divalente C₁-C₆, o un radical divalente de -R¹-X¹-E-X²-R²- en el cual R¹ y R² son independientemente uno de otro un enlace directo, un radical alquileno divalente C₁-C₁₀ lineal o ramificado, o un radical divalente de

5

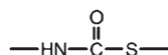


como se definió arriba, X¹ y X² independientemente uno de otro son un enlace seleccionado del grupo consistente en -O-



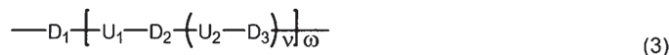
10

y

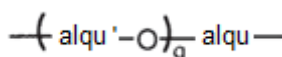


en las cuales R' es H o alquilo C₁-C₈, E es un diradical alquilo, un diradical cicloalquilo, un diradical alquilocicloalquilo, un diradical alquilarilo, o un diradical arilo con hasta 40 átomos de carbono que pueden tener enlaces éter, tio, o amina en la cadena principal; PDMS es un radical divalente de polisiloxano de fórmula (3)

15

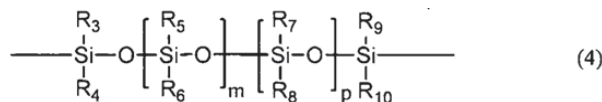


en la cual v es 0 o 1, ω es un entero de 0 a 5, U₁ y U₂ representan independientemente uno de otro un radical divalente de -R¹-X¹-E-X²-R²- como se definió arriba o un radical divalente de



como se definió arriba, D₁, D₂ y D₃ son independientemente uno de otro un radical divalente seleccionado del grupo consistente en -(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂- en el cual t es un entero de 3 a 40, -CF₂-(OCF₂)_a-(OCF₂CF₂)_b-OCF₂- en el cual a y b son independientemente uno de otro un entero de 0 a 10 siempre que a+b sea un número en el intervalo de 10 a 30, y un grupo divalente de la fórmula (4)

20



en la cual R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, y R₁₀, independientemente uno de otro, son alquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₁₀, éter C₁-C₁₀, fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄ o con alcoxi C₁-C₄, fluoroalquilo C₁-C₁₀, fluoroéter C₁-C₁₀, radical arilo C₆-C₁₈, ciano(alquilo C₁-C₁₂), -alqu-(OCH₂CH₂)_n-OR¹¹, en el cual alqu es un radical alquileno divalente C₁-C₆, R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆, y n es un entero de 1 a 10; m y p independientemente uno de otro son un entero de 0 a 350 y (m+p) es de 1 a 700, con la condición de que por lo menos uno de D₁, D₂ y D₃ están representados por la fórmula (3);

25

30

CR es un radical orgánico multivalente que tiene una valencia de a1;

a1 es un entero de 3, 4 o 5; y

FG es seleccionado del grupo consistente en grupo amino (-NHR como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo anhídrido, grupo aldehído, grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, grupos tiol (-SH), y amida (-CONH₂).

35

Preferiblemente, en las fórmulas (1) o (2), PDMS es un radical polisiloxano divalente de la fórmula (3) en la cual: v

es 0 o 1, preferiblemente 1, ω es un entero de 0 a 3, preferiblemente 1, U_1 y U_2 son como se definió arriba, D_1 , D_2 y D_3 independientemente uno de otro son un radical divalente de la fórmula (4) en la cual R_3 a R_{10} son independientemente uno de otro grupos metilo, fluoro(alquilo C_1 - C_{18}), y/o -alqu-(OCH_2CH_2) $_n$ -OR $_{11}$ en la cual alqu es un radical alquileo divalente C_1 - C_6 y R_{11} es alquilo C_1 - C_6 , y n es un entero de 1 a 10, m y p son independientemente uno de otro un entero de 1 a 698 y $(m+p)$ es de 2 a 700.

Pueden obtenerse diferentes polisiloxanos terminados en grupos difuncionales (reactivos) (es decir que tienen un solo segmento de polisiloxano de la fórmula (4)), de proveedores comerciales (por ejemplo de Gelest, Inc, o Fluorochem). De otro modo, alguien experto en la técnica conoce como preparar tales polisiloxanos terminados en grupos difuncionales, de acuerdo con procedimientos conocidos en la técnica y descritos en Journal of Polymer Science - Chemistry, 33, 1773 (1995).

Donde un compuesto de polisiloxano funcional de la fórmula (1) es un compuesto de polisiloxano de cadena extendida que tiene grupo funcional, es decir que tiene de dos a cinco segmentos de polisiloxano de la fórmula (4), tal compuesto polisiloxano de cadena extendida que tiene grupo funcional puede ser preparado por reacción de un compuesto polisiloxano terminado en grupo difuncional (reactivo) que tiene un único segmento polisiloxano de la fórmula (4) y dos terceros grupos funcionales reactivos, con un agente de acoplamiento que tiene dos cuartos grupos funcionales, en los que el tercero y cuarto grupos funcionales reactivos son diferentes uno de otro pero son reactivos uno frente a otro y son seleccionados de entre el grupo consistente en grupo amino (-NHR como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo tiol, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo anhídrido, grupo aldehído, grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, grupo tiol (-SH), y grupos amida (-CONH $_2$). Un agente de acoplamiento que tiene dos cuartos grupos funcionales reactivos puede ser un diisocianato, un haluro de diácido, un compuesto de ácido dicarboxílico, un compuesto de haluro de diácido, un compuesto de di-azlactona, un compuesto de di-epoxi, una diamina, o un diol. Una persona experta en la técnica sabe bien seleccionar una reacción de acoplamiento (por ejemplo cualquier descrita arriba en este documento) y condiciones de ella para preparar un compuesto de polisiloxano de cadena extendida con grupo funcional.

En la invención puede usarse cualquier diisocianato C_4 - C_{24} adecuado. Ejemplos de diisocianatos preferidos incluyen sin limitación isoforon diisocianato, hexametil-1,6-diisocianato, 4,4'-dicrolohexilmetano diisocianato, toluen diisocianato, 4,4'-difenil diisocianato, 4,4'-difenilmetano diisocianato, p-fenil diisocianato, 1,4-fenil 4,4'-difenil diisocianato, 1,3-bis-(4,4'-isocianato metil) ciclohexano, ciclohexano diisocianato, y combinaciones de ellos.

En la invención puede usarse cualquier diamina adecuada. Una diamina orgánica puede ser una diamina C_2 - C_{24} alifática lineal o ramificada, una diamina C_5 - C_{24} cicloalifática o alifática-cicloalifática, o una diamina C_6 - C_{24} aromática o diamina alquil-aromática. Una diamina orgánica preferida es N,N'-bis(hidroxi)etilendiamina, N,N'-dimetiletilendiamina, etilendiamina, N,N'-dimetil-1,3-propanodiamina, N,N'-di-etil-1,3-propanodiamina, propano-1,3-diamina, butano-1,4-diamina, pentano-1,5-diamina, hexametiletilendiamina, e isoforon diamina.

Cualquier haluro de diácido adecuado puede ser usado en la invención. Ejemplos de haluros de diácido preferidos incluyen sin limitaciones cloruro de fumarilo, cloruro de suberilo, cloruro de succinilo, cloruro de ftalilo, cloruro de isoftalilo, cloruro de tereftalilo, cloruro de sebacilo, cloruro de adipilo, cloruro de trimetiladipilo, cloruro de azelailo, cloruro de ácido dodecanodioico, cloruro succínico, cloruro glutárico, cloruro de oxalilo, y dímero de cloruro de ácido.

Cualquier compuesto de di-epoxi adecuado puede ser usado en la invención. Ejemplos de compuestos de di-epoxi preferidos son neopentil glicol diglicidil éter, 1,4-butandiol diglicidil éter, 1,6-hexanodiol diglicidil éter, glicerol diglicidil éter, etilen glicol diglicidil éter, dietilen glicol diglicidil éter, polietilen glicol diglicidil éter, propilen glicol diglicidil éter, y dipropilen glicol diglicidil éter. Tales compuestos de di-epoxi están disponibles comercialmente (por ejemplo aquellos compuestos di-epoxi de la serie DENACOL de Nagase ChemteX Corporation).

En la invención puede usarse cualquier diol C_2 - C_{24} adecuado (es decir compuestos con dos grupos hidroxilo). Ejemplos de dioles preferidos incluyen sin limitación etilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, polietilen glicol, propilen glicol, 1,4-butanodiol, diferentes pentanodioles, diferentes hexanodioles, y diferentes ciclohexanodioles.

En la invención puede usarse cualquier compuesto de ácido dicarboxílico C_3 - C_{24} . Ejemplos de compuestos de ácido dicarboxílico preferidos son sin limitación un ácido dicarboxílico alifático C_3 - C_{24} lineal o ramificado, ácido dicarboxílico C_5 - C_{24} cicloalifático o alifático-cicloalifático, un ácido dicarboxílico C_6 - C_{24} aromático o aralifático, o un ácido dicarboxílico que contiene grupos amino o imido o anillos N-heterocíclicos. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos alifáticos adecuados son: ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, ácido undecanodioico, ácido dodecanodioico, ácido dimetilmalónico, ácido octadecilsuccínico, ácido trimetiladípico, y ácidos diméricos (productos de dimerización de ácidos carboxílicos alifáticos insaturados, tales como ácido oleico). Ejemplos de ácidos dicarboxílicos cicloalifáticos

5 adecuados son: ácido 1,3-ciclobutanodicarboxílico, ácido 1,3-ciclopentanodicarboxílico, ácidos 1,3- y 1,4-ciclohexanodicarboxílico, 1,3- y 1,4-dicarboxilmetilciclohexano, ácido 4,4'-dicrohexildicarboxílico. Ejemplos de ácidos dicarboxílicos aromáticos adecuados son: ácido tereftálico, ácido isoftálico, ácido o-ftálico, ácidos 1,3-, 1,4-, 2,6- o 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido 4,4'-difenildicarboxílico, ácido 4,4'-difenilsulfona-dicarboxílico, 1,1,3- trimetil-5-carboxil-3-(p-carboxifenil)-indano, ácido 4,4'-difenil éter-dicarboxílico, bis-p-(carboxilfenil)-metano.

Cualquier compuesto adecuado de di-azlactona C₁₀-C₂₄ puede ser usado en la invención. En el documento No. 4,485,236 se describen Ejemplos de tales compuestos de diazlactona.

10 Cualquier ditiol adecuado puede ser usado en la invención. Ejemplos de tales ditioles incluyen sin limitaciones alquil C₂-C₁₂ dimercaptanos (por ejemplo etil dimercaptano, propil dimercaptano, butil dimercaptano, pentametilen dimercaptano, hexametilen dimercaptano, heptametilen dimercaptano, octametilen dimercaptano, nonametilen dimercaptano, decametilen dimercaptano, o combinaciones de ellos), etilciclohexil dimercaptano, dipenten dimercaptano, bencenoditiol, bencenoditiol sustituido con metilo, bencenodimetanotiol, glicol dimercaptoacetato, etil éter dimercaptano (diglicol dimercaptano), triglicol dimercaptano, tetraglicol dimercaptano, dimercaprol, dimercaptopropanol, dimercaptobutanol, dimercaptopentanol, ácido dimercaptopropiónico, ácido dihidrolipoico, ditiotreitol, ácido dimercaptosuccínico, y combinaciones de ellos.

15 En la fórmula (2), CR es el núcleo del polisiloxano en estrella de varios brazos con grupo funcional y se deriva de un agente de ramificación, es decir un compuesto que tiene 3 a 5, preferiblemente 3, cinco grupos reactivos funcionales que pueden participar en cualquier reacción conocida de acoplamiento y son seleccionados del grupo consistente en grupos amina, grupos hidroxilo, grupos carboxílico, grupos isocianato, grupos tiol, grupos (met)acrililo, grupos vinilo (es decir en los cuales cada doble enlace carbono-carbono no está conectado directamente a un grupo carbonilo o un átomo de oxígeno o nitrógeno), grupos haluro de ácido, grupos epoxi, y combinaciones de ellos. Ejemplos de agentes de ramificación preferidos incluyen sin limitación glicerol, diglicerol, triglicerol, arabitol, 1,1,1-trishidroximetiletano, 1,1,1-trishidroximetilpropano, 1,2,4-butanotriol, 1,2,6-hexanotriol, eritritol, pentaeritritol, dietilentriamina, N-2'-aminoetil-1,3-propilendiamina, N,N-bis(3-aminopropil)-amina, N,N-bis(6-aminohexil)amina, trietilentetramina, el trímero isocianurato de hexametilen diisocianato, 2,4,6-toluen triisocianato, p, p', p"-trifenilmetano triisocianato, y el trímero trifuncional (isocianurato) de isoforon diisocianato, cloruro de trimesoilo, cloruro de ciclohexano-1,3,5-tricarbonilo, trímero de cloruro de ácido, triglicidilisocianurato (TGIC), trimetilopropano trimetacrilato, pentaeritritol tetrametacrilato, trialil isocianurato, trialil cianurato, ácido aconítico, ácido cítrico, ácido 1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,3,5-trimetil-1,3,5-ciclohexanotricarboxílico, ácido 1,2,3 benceno tricarboxílico, ácido 1,2,4 bencenotricarboxílico, 1,3,5-pentanotritol.

20 Una persona experta en la técnica conoce bien cómo preparar un polisiloxano en estrella de varios brazos con grupo funcional de la fórmula (2), de acuerdo con cualquier reacción conocida de acoplamiento. Por ejemplo, puede prepararse un polisiloxano de la fórmula (2) como sigue, se hace reaccionar un agente de ramificación con un exceso de cantidad equivalente molar de un polidisiloxano con dos grupos funcionales, para formar un polisiloxano en estrella de varios brazos con grupo funcional, con tres o cuatro brazos donde cada uno tiene un grupo funcional reactivo terminal para reacciones adicionales, de acuerdo con cualquier reacción de acoplamiento conocida incluyendo aquellas descritas arriba. Si cada brazo comprende más de un segmento de polisiloxano, puede usarse un polisiloxano de cadena extendida con grupo funcional preparado arriba para reaccionar con un agente de ramificación.

35 De acuerdo con la invención, en la invención puede usarse cualquier monómero vinílico adecuado que introduce grupo funcional etilénico, para preparar polisiloxanos que tienen parcialmente grupos funcionales etilénicos y/o para preparar un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención. Se entiende que el segundo monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico puede ser diferente de pero preferiblemente idéntico al primer monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico (usado en la preparación del polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos). Ejemplos de monómeros vinílicos que introducen grupo funcional etilénico incluyen sin limitación hidroxialquil C₂ a C₆ (met)acrilato, hidroxialquil C₂ a C₆ (met)acrilamida, alilalcohol, alilamine, alquil amino-C₂-C₆ (met)acrilato, alquilamino C₁-C₆ alquil-C₂-C₆ (met)acrilato, vinilamina, alquil amino-C₂-C₆ (met)acrilamida, alquilamino C₁-C₆ alquil-C₂-C₆ (met)acrilamida, ácido acrílico, ácido alquil C₁-C₄ acrílico (por ejemplo ácido metacrílico, ácido etilacrílico, ácido propilacrílico, ácido butilacrílico), N-[tris(hidroximetil)-metil]acrilamida, ácido N,N-2-acrilamidoglicólico, ácido beta metil-acrílico (ácido crotónico), ácido alfa-fenil acrílico, ácido beta-acriloxi propiónico, ácido sórbico, ácido angélico, ácido cinámico, ácido 1-carboxi-4-fenil butadien-1,3, itacónico, ácido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido aconítico, ácido maleico, ácido fumárico, aziridinil alquil C₁-C₁₂ (met)acrilato (por ejemplo 2-(1-aziridinil) etil (met)acrilato, 3-(1-aziridinil) propil (met)acrilato, 4-(1-aziridinil) butil (met)acrilato, 6-(1-aziridinil) hexil (met)acrilato, o 8-(1-aziridinil) octil (met)acrilato), glicidil (met)acrilato, vinil glicidil éter, alil glicidil éter, grupos haluro de ácido (met)acrílico (-COX, X= Cl, Br, o I), alquil C₁ a C₆ isocianato (met)acrilato, monómeros vinílicos que contienen azlactona (por ejemplo 2-vinil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4-metil-4-etil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-butil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4,4-dibutil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-dodecil-1,3-oxazolin-5-

ona, 2-isopropenil-4,4-difenil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-pentametilen-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-tetrametilen-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4,4-dietil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4-metil-4-nonil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-fenil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-benzil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4,4-pentametilen-1,3-oxazolin-5-ona, y 2-vinil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-6-ona, con 2-vinil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona (VDMO) y 2-isopropenil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona (IPDMO) como monómero vinílico preferido que contiene azlactona), y combinaciones de ellos.

Preferiblemente, el primer grupo funcional reactivo del primer monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico, el cuarto grupo funcional reactivo del segundo monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico, el segundo grupo funcional reactivo del compuesto de polisiloxano que tiene grupo funcional, y el tercer grupo funcional reactivo del agente de transferencia de cadena, independientemente uno de otro, son seleccionados del grupo consistente en grupo amino (-NHR' como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo anhídrido ácido, grupo aldehído, grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, grupos amida (-CONH₂), y combinaciones de ellos, más preferiblemente seleccionados del grupo consistente en grupo amino (-NHR' así como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, y combinaciones de ellos, siempre y cuando un primero o cuarto grupo funcional reactivo pueda reaccionar con un segundo o tercer grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar un enlace covalente .

Se entiende que un polisiloxano que tiene parcialmente grupo funcional etilénico comprende por lo menos un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano que tiene por lo menos un grupo etilénicamente insaturado y por lo menos un grupo funcional reactivo. Tal monómero o macrómero vinílico de polisiloxano que tiene por lo menos un grupo funcional reactivo da lugar a la formación de cadenas colgantes de polisiloxano, cada una de ellas terminada con un grupo funcional reactivo en un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano y finalmente a la formación de cadenas colgantes de polisiloxano, terminadas cada una de ellas en un grupo etilénicamente insaturado en un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención. Donde un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano tiene dos o más grupos etilénicamente insaturados y por lo menos un grupo funcional reactivo, puede servir también como un agente que entrecruza polisiloxano.

Preferiblemente, un polisiloxano que tienen grupo funcional, usado para la preparación de un polisiloxano que tiene parcialmente grupo funcional etilénico es representado por la fórmula (1). Más preferiblemente, un monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico reacciona con un compuesto de polisiloxano con grupo funcional, de la fórmula (1) en un equivalente molar de 70% a 90% para obtener un polisiloxano que tiene parcialmente grupo funcional etilénico.

De acuerdo con ese aspecto de la invención, cualquier monómero vinílico hidrofílico adecuado puede ser usado en la preparación de un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención. Son monómeros vinílico hidrofílicos adecuados, sin que ésta sea una lista exhaustiva, alquil C₁-C₆ sustituido con hidroxilo (met)acrilatos, alquil C₁-C₆ sustituido con hidroxilo (met)acrilamidas, alquil C₁-C₆ sustituido con hidroxilo vinil éteres, alquil C₁ a C₆ (met)acrilamida, di-(alquil C₁-C₆) (met)acrilamida, N-vinilpirroles, N-vinil-2-pirrolidona, 2-viniloxazolona 2-vinil-4,4'-dialquiloxazolin-5-ona, 2- y 4-vinilpiridina, ácidos carboxílicos olefinicamente insaturados que tienen un total de 3 a 6 átomos de carbono, alquilo C₁-C₆ sustituido con amino (donde el término "amino" también incluye amonio cuaternario), mono(alquil C₁-C₆ amino)(alquil C₁-C₆) y di(alquil C₁-C₆ amino)(alquil C₁-C₆) (met)acrilatos o (met)acrilamidas, alil alcohol, vinilamina, N-vinil alquil C₁-C₆ amida, N vinil-N- alquil C₁-C₆ amida, y combinaciones de ellos.

Son ejemplos de monómeros vinílicos hidrofílicos preferidos N,N-dimetilacrilamida (DMA), N,N-dimetilmetacrilamida (DMMA), ácido 2-acrilamidoglicólico, 3-acrilolamino-1-propanol, N-hidroxietil acrilamida, N-[tris(hidroximetil) metil]-acrilamida, N-metil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-etil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-metil-5-metileno-2-pirrolidona, 1-etil-5-metileno-2-pirrolidona, 5-metil-3-metileno-2-pirrolidona, 5-etil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-n-propil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-n-propil-5-metileno-2-pirrolidona, 1-isopropil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-isopropil-5-metileno-2-pirrolidona, 1-n-butil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-tert-butil-3-metileno-2-pirrolidona, 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), 2-hidroxietil acrilato (HEA), hidroxipropil acrilato, hidroxipropil metacrilato (HPMA), clorhidrato de trimetilamonio 2-hidroxi propilmetacrilato, clorhidrato de aminopropil metacrilato, dimetilaminoetil metacrilato (DMAEMA), glicerol metacrilato (GMA), N-vinil-2-pirrolidona (NVP), alil alcohol, vinilpiridina, un alcoxi C₁-C₄ polietilén glicol (met)acrilato que tiene un peso molecular promedio ponderado de hasta 1500, ácido metacrílico, N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinil isopropilamida, N-vinil-N-metil acetamida, N-vinil caprolactama, y mezclas de ellos. Entre aquellos monómeros vinílicos hidrofílicos preferidos, se prefieren particularmente aquellos de cualquier grupo funcional reactivo, para incorporación en la composición que puede ser polimerizada, para preparar el copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano.

De acuerdo con ese aspecto de la invención, puede usarse cualquier monómero vinílico hidrófobo adecuado en la preparación de un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención. Ejemplos de monómeros

vinílicos hidrófobos preferidos incluyen metil (met)acrilato, etil (met)acrilato, propil (met)acrilato, isopropil (met)acrilato, butil (met)acrilato, sec-butil (met)acrilato, isobutil (met)acrilato, t-butil (met)acrilato, ciclohexilacrilato, 2-etilhexilacrilato, vinil acetato, vinil propionato, vinil butirato, vinil valerato, estireno, cloropreno, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo, 1-buteno, butadieno, metacrilonitrilo, vinil tolueno, vinil etil éter, perfluorohexil-etil-tiocarbonil-aminoetil-metacrilato, isobornil metacrilato, trifluoroetil metacrilato, hexafluoro-isopropil metacrilato, hexafluorobutil metacrilato, un monómero vinílico que contiene silicona y mezclas de ellos. De la manera más preferida, las composiciones que pueden ser polimerizadas comprenden un monómero vinílico hidrófobo voluminoso. Los monómeros vinílicos hidrófobos voluminosos preferidos incluyen sin limitación N-[tris(trimetilsiloxi)sililpropil]-(met)acrilamida; N-[tris(dimetilpropilsiloxi)-sililpropil] (met)acrilamida; N-[tris(dimetilfenilsiloxi)-sililpropil] (met)acrilamida; N-[tris(dimetiletilsiloxi)sililpropil] (met)acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil)-2-metil acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil) acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil] acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil)-2-metil acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil)acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil] acrilamida; N-[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N-[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]acrilamida; 3-metacriloxi propilpentametildisiloxano; tris(trimetilsililoxi)sililpropil metacrilato (TRIS); (3-metacriloxi-2-hidroxipropiloxi)propilbis(trimetilsiloxi) metilsilano; (3-metacriloxi-2-hidroxipropiloxi)propiltris(trimetilsiloxi)silano; N-2-metacriloxietil-O-(metil-bis-trimetilsiloxi-3-propil)silil carbamato; 3-(trimetilsilil)propilvinil carbonato; 3-(viniloxicarbonil)propil-tris(trimetilsiloxi)silano 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propilvinil carbamato; 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil alil carbamato; 3-[tris(trimetilsiloxi)silil]propil vinil carbonato; t-butildimetilsiloxietil vinil carbonato; trimetilsilietil vinil carbonato; trimetilsilmetilvinil carbonato; t-butil (met)acrilato, ciclohexilacrilato, isobornil metacrilato, un monómero vinílico que contiene polisiloxano (que tiene 3 a 8 átomos de silicio), y combinaciones de ellos.

Se cree que la presencia de tales monómeros vinílicos hidrófobos voluminosos en el prepolímero de polisiloxano puede ser capaz de minimizar o eliminar defectos ópticos (deformaciones permanentes) derivadas de la manipulación durante la fabricación de lentes hechos de una composición que forma lentes, que comprende el prepolímero de polisiloxano. Tal deformación o defecto óptico se refiere a marcas de dobleces permanentes observados en el lente por un Equipo de Análisis de Calidad Óptica de Lentes de Contacto (CLOQA) después de que el lente es doblado manualmente como se describe en el Ejemplo 1 del documento de EEUU copendiente No. 12/456,364. Se cree que cuando un monómero vinílico hidrófobo voluminoso está presente, los lentes resultantes exhiben un efecto de "curación" que elimina los defectos ópticos (es decir las marcas de dobleces se convierten en transitorias y pueden desaparecer después de un corto periodo de tiempo, por ejemplo 15 minutos o menos).

De acuerdo con la invención, un agente de transferencia de cadena puede comprender uno o más grupos tiol, por ejemplo dos o más preferiblemente un grupo tiol. Donde un agente de transferencia de cadena comprende un grupo funcional reactivo (por ejemplo grupo hidroxilo, amino, o ácido carboxílico) en adición al grupo tiol, tal agente de transferencia de cadena puede ser usado para suministrar grupos funcionales para una adición subsiguiente de un grupo etilénicamente insaturado. Los agentes de transferencia de cadena adecuados comprenden tioles o mercaptanos primarios orgánicos que tienen un grupo funcional reactivo adicional tal como, por ejemplo, hidroxil, amino, alquil C₁-C₆ N-alquilamino, carboxi o un derivado adecuado de ellos. Un agente preferido de transferencia de cadena es un tiol cicloalifático o preferiblemente alifático que tiene de 2 a 24 átomos de carbono y que tiene un grupo funcional reactivo adicional seleccionado de amino, hidroxil y carboxil; de acuerdo con ello, los agentes preferidos de transferencia de cadena son ácidos mercapto carboxílicos alifáticos, hidroximercaptanos o aminomercaptanos. Ejemplos de agentes de transferencia de cadena preferidos son 2-mercaptoetanol, 2-aminoetanol tiol (cisteamina), ácido 2-mercaptopropínico, ácido tioglicólico, ácido tioláctico, etanoditiol, propanoditiol, y combinaciones de ellos. En el caso de una amina o un ácido carboxílico, el agente de transferencia de cadena puede estar en forma de la amina o el ácido libre o, preferiblemente, en forma de una sal adecuada de ellos, por ejemplo un clorhidrato en caso de una amina o una sal de sodio, potasio o amina en el caso de un ácido.

En una realización preferida, la composición que puede ser polimerizada comprende un primer monómero vinílico hidrofílico libre de cualquier grupo funcional reactivo capaz de participar en una reacción de acoplamiento con el segundo monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico, y un segundo monómero vinílico hidrofílico que tiene un grupo funcional reactivo capaz de participar en la reacción de acoplamiento con el segundo monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico, en la que el primero y segundo monómeros vinílicos hidrofílicos están presentes en la composición que puede ser polimerizada a una relación de 5:1 a 30:1. El primer monómero vinílico hidrofílico es seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en N,N-dimetil (met)acrilamida, N-metil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-etil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-metil-5-metileno-2-pirrolidona, 1-etil-5-metileno-2-pirrolidona, 5-metil-3-metileno-2-pirrolidona, 5-etil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-n-propil-3-metileno-2-pirrolidona, 1-n-propil-5-metileno-2-

pirrolidona, 1-isopropil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-isopropil-5-metilen-2-pirrolidona, 1-n-butil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-tert-butil-3-metilen-2-pirrolidona, dimetilaminoetil (met)acrilato, N-vinil-2-pirrolidona, un alcoxi C₁-C₄ polietilen glicol (met)acrilato, N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinil isopropilamida, N-vinil-N-metil acetamida, y mezclas de ellos; y el segundo monómero vinílico hidrofílico es seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en alquil C₁-C₄ sustituido con hidroxilo (met)acrilato, alquil C₁-C₄ sustituido con hidroxilo (met)acrilamida, alquil C₁-C₄ sustituido con amino (met)acrilato, alquil C₁-C₄ sustituido con amino (met)acrilamida, alil alcohol, alil amina, y mezclas de ellos.

En otra realización preferida, se obtiene un copolímero anfílico ramificado de polisiloxano para hacer un prepolímero anfílico ramificado de polisiloxano de la invención, mediante polimerización de una composición que puede ser polimerizada que comprende: a) de 10% a 94%, preferiblemente de 20% a 80%, más preferiblemente de 40% a 65%, en peso de un polisiloxano que tiene parcialmente (40% a 95%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 92%, incluso más preferiblemente de 70% a 90%) grupos funcionales etilénicos (es decir un polisiloxano que tiene de modo parcial grupo funcional etilénico); (b) de 5% a 75%, preferiblemente de 10% a 65%, más preferiblemente de 15% a 55%, incluso más preferiblemente de 20% a 45%, en peso de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico; (c) de 0 a 55%, preferiblemente de aproximadamente 5% a 45%, más preferiblemente de 10% a 40%, incluso más preferiblemente de 15% a 30%, en peso de un monómero vinílico hidrófobo voluminoso; (d) de 0.25% a 5%, preferiblemente de 0.5% a 4%, más preferiblemente de 0.75% a 3%, incluso más preferiblemente de 1% a 2%, en peso de un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT, en la que el agente de transferencia de cadena opcionalmente pero preferiblemente incluye un grupo funcional reactivo; (e) de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0.2% a 4% en peso, más preferiblemente de 0.3% a 2.5% en peso, incluso más preferiblemente de 0.5% a 1.8%, en peso de un compuesto que puede ser polimerizado que absorbe UV; y (f) de 0.1% a 5%, preferiblemente de 0.2% a 4%, más preferiblemente de 0.3% a 3%, incluso más preferiblemente de 0.4% a 1.5%, en peso de un iniciador por radicales libres (un fotoiniciador o un iniciador térmico, preferiblemente un iniciador térmico). Los porcentajes en peso de los componentes listados arriba están referidos al peso combinado de todos los componentes que pueden ser polimerizados (los cuales pueden incluir componentes adicionales que pueden ser polimerizados, no listados aquí).

Las sustancias que absorben UV que pueden ser polimerizadas preferidas, incluyen sin limitación 2-(2-hidroxi-5-vinilfenil)-2H-benzotriazole, 2-(2-hidroxi-5-acrililoxifenil)-2H-benzotriazole, 2-(2-hidroxi-3-metacrilamido metil-5-tert octilfenil)benzotriazole, 2-(2'-hidroxi-5'-metacrilamidofenil)-5-clorobenzotriazole, 2-(2'-hidroxi-5'-metacrilamidofenil)-5-metoxibenzotriazole, 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxipropil-3'-t-butil-fenil)-5-clorobenzotriazole, 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxietilfenil)benzotriazole, 2-(2'-hidroxi-5'-metacriloxipropilfenil)benzotriazole, 2-hidroxi-4-acriloxi alcoxi benzofenona, 2-hidroxi-4-metacriloxi alcoxi benzofenona, alil-2-hidroxibenzofenona, 2-hidroxi-4-metacriloxi benzofenona. Un agente que absorbe UV que puede ser polimerizado está presente generalmente en la composición que puede ser polimerizada sucesivamente para preparar un copolímero de polisiloxano que tiene grupos funcionales etilénicos para obtener un prepolímero de polisiloxano de la invención, en una cantidad suficiente para dar un lente de contacto el cual es hecho de un material que forma lente, que incluye el prepolímero y que absorbe por lo menos 80 por ciento de la luz UV en el intervalo de 280 nm a 370 nm, que impacta sobre el lente. Una persona experta en la técnica entenderá que la cantidad específica de agente que absorbe UV usada en la composición que puede ser polimerizado dependerá del peso molecular del agente que absorbe UV y de su coeficiente de extinción en el intervalo de 280 a 370 nm. De acuerdo con la invención, la composición que puede ser polimerizada comprende 0.2% a 5.0%, preferiblemente 0.3% a 2.5%, más preferiblemente 0.5% a 1.8%, en peso de un agente que absorbe UV.

La composición que puede ser polimerizada para preparar un copolímero anfílico ramificado de polisiloxano puede comprender además un macrómero vinílico que contiene polisiloxano. Puede prepararse un macrómero vinílico que contiene polisiloxano de acuerdo con cualquier procedimiento conocido, por ejemplo, aquellos descritos en los documentos de EEUU Nos. 4,136,250, 4,486,577, 4,605,712, 5,034,461, 5,416,132, y 5,760,100.

Ejemplos de monómeros o macrómeros vinílicos que contienen polisiloxano preferidos incluyen sin limitación polidimetilsiloxanos terminados en mono-(met)acrilato, de diferentes pesos moleculares (por ejemplo terminados en mono-3-metacriloxipropilo, polidimetilsiloxano terminado en mono-butilo o terminado en mono-(3-metacriloxi-2-hidroxipropiloxi)propilo, polidimetilsiloxano terminado en mono-butilo); polidimetilsiloxanos de diferentes pesos moleculares terminados en mono-vinilo, terminados en mono-vinilo o terminados en mono-vinil carbamato; monómeros de ácido polisiloxanilalquil (met)acrílico; monómeros o macrómeros vinílicos que contienen siloxano que tienen grupo funcional hidroxilo; y mezclas de ellos. Ejemplos de agentes que entrecruzan que contienen polisiloxano preferidos, incluyen sin limitación polidimetilsiloxanos con di-(met)acrilato (o denominados agentes que entrecruzan de polisiloxano) de diferentes pesos moleculares; polidimetilsiloxanos terminados en di-vinil carbonato (agentes que entrecruzan de polisiloxano); polidimetilsiloxano terminado en di-vinil carbamato (agentes que entrecruzan de polisiloxano); polidimetilsiloxanos terminados en divinilo (agentes que entrecruzan de polisiloxano); polidimetilsiloxanos terminados en di-(met)acrilamida (agentes que entrecruzan de polisiloxano); bis-3-metacriloxi-2-hidroxipropiloxipropil polidimetilsiloxano (agente que entrecruza de polisiloxano); N,N,N',N'-tetrakis(3-metacriloxi-2-

hidroxipropil)-alfa,omega-bis-3-aminopropil-polidimetilsiloxano (agente que entrecruza de polisiloxano); macrómero que contiene siloxano seleccionado del grupo que consiste en macrómero A, macrómero B, macrómero C, y macrómero D descritos en US 5,760,100 (incorporados aquí por referencia en su totalidad); los productos de reacción de glicidil metacrilato con polidimetilsiloxanos con grupo funcional amino; agentes que entrecruzan que contienen polisiloxano divulgados en los documentos de EEUU Nos. 4,136,250, 4,153,641, 4,182,822, 4,189,546, 4,343,927, 4,254,248, 4,355,147, 4,276,402, 4,327,203, 4,341,889, 4,486,577, 4,543,398, 4,605,712, 4,661,575, 4,684,538, 4,703,097, 4,833,218, 4,837,289, 4,954,586, 4,954,587, 5,010,141, 5,034,461, 5,070,170, 5,079,319, 5,039,761, 5,346,946, 5,358,995, 5,387,632, 5,416,132, 5,451,617, 5,486,579, 5,962,548, 5,981,675, 6,039,913, y 6,762,264; agentes que entrecruzan que contienen polisiloxano divulgados en los documentos Nos. 4,259,467, 4,260,725, y 4,261,875; los agentes que entrecruzan de dos y tres bloques que consisten en polidimetilsiloxano y óxidos de polialquileno (por ejemplo bloque de óxido de polietileno-bloque de polidimetilsiloxano-óxido de polietileno bloqueados en el extremo con metacrilato); y mezclas de ellos.

Una clase adicional de agentes que entrecruzan que contienen polisiloxano preferidos son prepolímeros que contienen silicona que comprenden segmentos hidrofílicos y segmentos hidrófobos. En la invención puede usarse cualquier prepolímero que contiene silicona adecuada, con segmentos hidrofílicos y segmentos hidrófobos. Ejemplos de tales prepolímeros que contienen silicona incluyen aquellos descritos en los documentos de EEUU de propiedad común Nos. 6,039,913, 6,043,328, 7,091,283, 7,268,189 y 7,238,750, 7,521,519; documentos de EEUU de propiedad común Nos. US 2008-0015315 A1, US 2008-0143958 A1, US 2008-0143003 A1, US 2008-0234457 A1, US 2008-0231798 A1, y documentos de EEUU de propiedad común Nos. 12/313,546, 12/616,166 y 12/616169.

La polimerización de una composición que puede ser polimerizada para la preparación de un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano se basa en la bien conocida polimerización de crecimiento de cadena por radicales y puede ser ejecutada de acuerdo con cualquier método conocido y en cualquier contenedor (reactor) adecuado para la polimerización. Preferiblemente la polimerización es iniciada térmicamente. Una composición que puede ser polimerizada para la preparación de un polisiloxano anfifílico ramificado, puede ser preparada disolviendo todos los componentes en cualquier solvente adecuado, conocido por una persona experta en la técnica.

Al copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano obtenido se introducen entonces grupos funcionales etilénicos, haciéndolo reaccionar con un segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales etilénicos, que tiene un cuarto grupo funcional reactivo para obtener un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención, con la condición de que el cuarto grupo reactivo pueda reaccionar con uno de los segundos grupos funcionales reactivos terminales y los terceros grupos funcionales (si están disponibles) del copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento, para formar un enlace covalente. Se entiende que, durante este paso de introducción de grupos funcionales etilénicos, el polisiloxano con grupo funcional que no reaccionó, el cual se presenta de manera inherente en el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, tiene también grupos funcionales etilénicos para formar un agente que entrecruza de polisiloxano que puede ser usado junto con el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano resultante, en la preparación de una formulación de lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona.

De acuerdo con la invención, la relación molar equivalente, del segundo monómero vinílico que introduce grupo funcional etilénico al copolímero anfifílico de polisiloxano es mayor a 1, preferiblemente de 1 a 1.2, más preferiblemente de 1 a 1.1, incluso más preferiblemente de 1 a 1.05. Se entiende que el cálculo de la relación molar equivalente tiene en cuenta todos los grupos funcionales reactivos posibles de copolímero anfifílico ramificado, incluyendo aquellos derivados del polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, del agente de transferencia de cadena, de cualquier otro componente que puede ser polimerizado que tiene un grupo funcional reactivo en la composición que puede ser polimerizada. Tal cálculo puede ser hecho con base en los materiales de partida para preparar el copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano. La cantidad en exceso del segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales etilénicos puede ser (pero preferiblemente no es) eliminada del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano resultante, antes de que el prepolímero sea usado en la preparación de una formulación de lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona.

De acuerdo con la invención, los porcentajes en peso de los componentes de un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano son determinados por la composición o mezcla que puede ser polimerizada, con base en el peso total de todos los componentes de la composición o mezcla que pueden ser polimerizados usados para la preparación de un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, al que se introducen sucesivamente grupos funcionales etilénicos para formar el prepolímero de la invención. Por ejemplo, si una mezcla que puede ser polimerizada, para preparación de un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, al cual se introducen sucesivamente grupos funcionales etilénicos para formar el prepolímero de la invención, comprende 44% en peso de un polidimetilsiloxano lineal que tiene 80% de grupos funcionales etilénicos (el cual contiene 64% de un agente que entrecruza polisiloxano lineal con dos grupos etilénicamente insaturados, 32% de un polisiloxano lineal con un grupo etilénicamente insaturado y un grupo funcional reactivo para introducir grupos funcionales etilénicos, 4% de un polisiloxano lineal con dos grupos funcionales reactivos terminales que no están incorporados dentro del

prepolímero anfifílico ramificado, los porcentajes son calculados como se describió arriba), 28.5% en peso de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, 26% en peso de un monómero vinílico hidrófobo voluminoso (por ejemplo TRIS o similares), y 1.5% de un agente de transferencia de cadena (por ejemplo mercaptoetanol), entonces el prepolímero anfifílico ramificado resultante comprende aproximadamente 28% en peso de unidades de entrecruzamiento de polisiloxano (44% \times 64% \times 100), 14% en peso de cadenas colgantes de polisiloxano, cada una de las cuales está terminada con un grupo etilénicamente insaturado (44% \times 32% \times 100), 28.5% en peso de unidades monoméricas hidrofílicas, 26% en peso de unidades monoméricas hidrófobas voluminosas, y 1.5% en peso de unidades de transferencia de cadena. Una persona experta en la técnica sabrá bien cómo determinar los porcentajes de cada uno de los componentes de un prepolímero anfifílico ramificado, de acuerdo con el procedimiento descrito arriba para el ejemplo de ilustración.

Un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención puede encontrar usos particulares como un material que forma lente para preparar lentes de contacto de hidrogel de silicona. Será particularmente ventajoso usar como un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de la invención junto con una pequeña cantidad (es decir menos de 20% en peso respecto a la cantidad total de todos los componentes que pueden ser polimerizados) de uno o más monómeros vinílicos, en la preparación de una composición que forma lentes para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona. El curado de tal composición que forma lentes en moldes implicaría un proceso de curado de dos etapas, donde el primero es un curado fuera de la línea (o curado previo) de una formulación de lente en un contenedor y el otro es un curado en línea de una formulación de lente en moldes. Tal composición que forma lente puede ofrecer las siguientes ventajas. Primero, la concentración de uno o más monómeros vinílicos en la composición que forma lente, puede ser reducida y como tal, puede reducirse sustancialmente el encogimiento que ocurre por polimerización de la composición que forma lente en moldes para hacer lentes de contacto. Segundo, los grupos etilénicos de un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano son fácilmente accesibles para la polimerización por crecimiento de cadena por radicales, porque ellos están localizados en los extremos de las cadenas de polímero. El tiempo de curado de la composición que forma lente en moldes pueden ser relativamente corto comparado con una composición que forma lente, hecha de una mezcla de monómero (es decir mayor a 20% en peso de uno o más monómeros vinílicos respecto a la cantidad total de todos los componentes que pueden ser polimerizados). Tercero, la viscosidad de la composición que forma lente puede ser relativamente baja comparada con una composición que forma lente hecha de uno o más prepolímeros, debido a la presencia de uno o más monómeros vinílicos.

Debería entenderse que aunque numerosas realizaciones preferidas de la invención pueden ser descritas separadamente arriba, ellas pueden ser combinadas de cualquier modo deseable para llegar a diferentes realizaciones preferidas de la invención.

En un segundo aspecto, la invención suministra un método para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona. El método comprende los pasos de: (i) obtención de un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, en el que el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano comprende (a) de 5% a 75%, preferiblemente de 10% a 65%, más preferiblemente de 15% a 55%, incluso más preferiblemente de 20% a 45%, en peso de unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, (b) de 1% a 85%, preferiblemente de 2.5% a 75%, más preferiblemente de 5% a 65%, en peso de unidades que entrecruzan de polisiloxano derivadas de por lo menos un agente que entrecruza de polisiloxano que tiene dos o más grupos etilénicamente insaturados terminales, (c) de 2% a 48%, preferiblemente de 3% a 38%, más preferiblemente de 4% a 28%, en peso de cadenas colgantes de polisiloxano cada una de las cuales está terminada con un grupo etilénicamente insaturado, y (d) de 0.25% a 5%, preferiblemente de 0.5% a 4%, más preferiblemente de 0.75% a 3%, incluso más preferiblemente de 1% a 2%, en peso de unidades de transferencia de cadena derivadas de un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT; (ii) uso del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano para preparar una composición que forma lente que comprende (a) de 60% a 99%, preferiblemente de 75% a 97%, más preferiblemente de 85% a 95%, en peso del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, (b) de 0.1% a 5%, preferiblemente de 0.3% a 3%, más preferiblemente de 0.4% a 1.5%, en peso de un iniciador por radicales libres (un foto iniciador o un iniciador térmico, preferiblemente un fotoiniciador), y (c) de 0 a 20%, preferiblemente de 2% a 16%, más preferiblemente de 4% a 12%, en peso de por lo menos un componente que puede ser polimerizado seleccionado del grupo consistente en un monómero vinílico hidrofílico, un monómero o macrómero vinílico que contiene silicona, un monómero vinílico hidrófobo, un agente que entrecruza polisiloxano lineal terminado en dos grupos etilénicamente insaturados, un agente que entrecruza que tiene un peso molecular inferior a 700 Daltons, un agente que absorbe UV que puede ser polimerizado, y mezclas de ellos, en las que los porcentajes en peso de los componentes (a)-(c) están referidas a la cantidad total de todos los componentes que pueden ser polimerizados (incluyendo aquellos no listados arriba) en la composición que forma lente; (iii) producción de la composición que forma lente dentro de un molde, en la que el molde tiene una primera mitad de molde con una primera superficie de moldeo que define la superficie anterior de un lente de contacto y una segunda mitad de molde con una segunda superficie de moldeo que define la superficie posterior del lente de contacto, en la que dichas primera y segunda mitad de molde están configuradas para recibirse una a otra de modo que se forma una cavidad para recibir el material que forma lente entre dicha primera y segunda superficie de moldeo; y (iv) polimerización del material que forma lente en la cavidad

para formar un lente de contacto de hidrogel de silicona.

Arriba se describen y pueden ser usados en este aspecto de la invención, diferentes realizaciones Incluyendo las realizaciones preferidas de prepolímeros anfifílicos ramificados de polisiloxano, iniciadores por radicales libres, agentes de transferencia de cadena, monómeros vinílicos hidrofílicos, monómeros o macrómeros vinílico que contienen silicona, monómeros vinílicos hidrófobos, agentes de entrecruzamiento que tienen un peso molecular inferior a 700 Daltons, agentes que absorben UV que pueden ser polimerizados, y agentes que entrecruzan polisiloxano lineales terminados en dos grupos etilénicamente insaturados.

Preferiblemente, se obtiene un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, de acuerdo con un proceso que comprende los pasos de: (i) obtención de un polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, en el que el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos es una mezcla de productos de reacción obtenidos por reacción de un primer monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un primer grupo funcional reactivo con un compuesto de polisiloxano con grupos funcionales que tiene dos o más segundos grupos reactivos funcionales en una relación molar equivalente de 40% a 95%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 92%, incluso más preferiblemente de 70% a 90% (el monómero vinílico que introduce grupos funcionales etilénicos a el compuesto de polisiloxano con grupos funcionales), en el que cada primer grupo funcional reactivo reacciona con un segundo grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar un enlace o unión covalente, en el que el producto de la mezcla de reacción comprende por lo menos un agente que entrecruza polisiloxano que tiene por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados y por lo menos un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano que tiene por lo menos un segundo grupo funcional reactivo y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado; (ii) uso del copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano para preparar una composición que puede ser polimerizada, en la que la composición que puede ser polimerizada comprende por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, un agente de transferencia de cadena que no es un agente RAFT y opcionalmente (pero preferiblemente) incluye un tercer grupo funcional reactivo, y un iniciador por radicales libres; (iii) polimerización de la composición que puede ser polimerizada para formar un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que comprende unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de dicho por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, unidades de agente que entrecruza polisiloxano derivadas del agente que entrecruza polisiloxano, cadenas colgantes de polisiloxano terminada cada una con un segundo grupo funcional reactivo y derivadas del monómero o macrómero vinílico de polisiloxano, y unidades de transferencia de cadena con o sin terceros grupos reactivos funcionales derivadas del agente de transferencia de cadena; (iv) reacción del copolímero ramificado de polisiloxano con un segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un cuarto grupo funcional reactivo que reacciona con un segundo o tercer grupo funcional reactivo del copolímero ramificado de polisiloxano, en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar una unión covalente, formando con ello el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que tiene cadenas colgantes de polisiloxano, cada una de las cuales está terminada con un grupo etilénicamente insaturado.

Arriba se describen (por ejemplo para el primer aspecto de la invención) y pueden usarse en este aspecto de la invención, diferentes realizaciones incluyendo diferentes realizaciones preferidas polisiloxanos que tienen grupos funcionales con grupos funcionales reactivos, monómeros vinílicos que introducen grupos funcionales etilénicos, monómeros vinílicos hidrofílicos, monómeros vinílicos hidrófobos, monómeros vinílicos hidrófobos voluminosos, iniciadores por radicales libres, agentes que absorben UV que pueden ser polimerizados, agentes de transferencia de cadena, y solventes, y composiciones que puede ser polimerizadas para la preparación de un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano.

De acuerdo con la invención, el primer y segundo monómeros vinílicos que introducen grupos funcionales etilénicos pueden ser diferentes, pero preferiblemente idénticos uno a otro. Preferiblemente, la relación molar equivalente del segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales a el copolímero anfifílico de polisiloxano es mayor a 1, preferiblemente de 1 a 1.2, más preferiblemente de 1 a 1.1, incluso más preferiblemente de 1 a 1.05. El copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano puede ser (pero preferiblemente no es) purificado antes de la introducción de grupos funcionales etilénicos. La cantidad en exceso del segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales puede ser (pero preferiblemente es) eliminada del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano resultante antes de que se use el prepolímero en la preparación de una formulación de lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona.

El prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano obtenido puede ser usado directamente en la preparación de una composición que forma lente para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona. Sin embargo, si el solvente usado en la preparación del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano no es un solvente deseado para la preparación de una composición que forma lente, se desea cambiar el solvente acuerdo con cualquier técnica conocida por una persona experta en la técnica (por ejemplo, ciclos repetidos de condensación y dilución con un solvente deseado). De modo alternativo, el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano obtenido puede ser purificado por cualquier técnica adecuada conocida por una persona experta en la técnica.

Debe entenderse que una composición que forma lente puede comprender también diferentes componentes, tales como, por ejemplo, un monómero vinílico hidrofílico, un monómero vinílico hidrófobo, un monómero vinílico hidrófobo voluminoso, un agente de tinción para visibilidad (por ejemplo colorantes, pigmentos o mezclas de ellos), un agente que absorbe UV que puede ser polimerizado, agentes antimicrobianos (por ejemplo preferiblemente nanopartículas de plata), un agente con actividad biológica, lubricantes que pueden percolar, agentes estabilizantes al desgarre que pueden percolar, y mezclas de ellos, como sabe una persona experta en la técnica.

El agente con actividad biológica incorporado en la matriz polimérica es cualquier compuesto que puede prevenir un daño en el ojo o reducir los síntomas de un daño en el ojo. El agente con actividad biológica puede ser un medicamento, un aminoácido (por ejemplo taurina, glicina, etc.), un polipéptido, una proteína, un ácido nucleico, o cualquier combinación de ellos. Ejemplos de medicamentos útiles incluyen aquí, pero no están limitados a, rebamipide, ketotifeno, olopatadina, cromoglicolato, ciclosporina, nedocromil, levocabastina, lodoxamida, ketotifeno, o las sales o ésteres de ellos farmacéuticamente aceptables. Otros ejemplos de agentes con actividad biológica incluyen ácido 2-pirrolidón-5-carboxílico (PCA), alfa hidroxí ácidos (por ejemplo ácidos glicólico, láctico, málico, tartárico, mandélico y cítrico y sales de ellos, etc.), ácidos linoleico y gamma linoleico, y vitaminas (por ejemplo B5, A, B6, etc.).

Ejemplos de lubricantes que pueden percolar incluyen sin limitación materiales tipo mucina (por ejemplo ácido poliglicólico) y polímeros hidrofílicos que no se entrecruzan (es decir sin grupos etilénicamente insaturados).

Cualquier polímero o copolímero hidrofílico sin ningún grupo etilénicamente insaturado puede ser usado como lubricante que puede percolar. Ejemplos preferidos de polímeros hidrofílicos que no entrecruzan incluyen, pero no están limitados a, polivinil alcoholes (PVA), poliamidas, poliimididas, polilactonas, un homopolímero de una vinil lactama, un copolímero de por lo menos una vinil lactama en presencia o ausencia de uno o más comonómeros vinílicos hidrofílicos, un homopolímero de acrilamida o metacrilamida, un copolímero de acrilamida o metacrilamida con uno o más monómeros vinílicos hidrofílicos, óxido de polietileno (es decir polietilén glicol (PEG)), un derivado de polioxi-etileno, poli-N-N-dimetilacrilamida, ácido poliacrílico, poli 2 etil oxazolona, polisacáridos de heparina, polisacáridos, y mezclas de ellos. El peso molecular promedio ponderado M_n del polímero hidrofílico que no entrecruza es preferiblemente de 5,000 a 500,000, más preferiblemente de 10,000 a 300,000, incluso más preferiblemente de 20,000 a 100,000.

Ejemplos de agentes estabilizantes al rasgado que pueden percolar incluyen, sin limitación, fosfolípidos, monoglicéridos, diglicéridos, triglicéridos, glicolípidos, gliceroglicolípidos, esfingolípidos, esfingo-glicolípidos, alcoholes grasos, ácidos grasos minerales, y mezclas de ellos. Preferiblemente, un agente estabilizante al rasgado es un fosfolípido, un monoglicérido, un diglicérido, un triglicérido, un glicolípido, un gliceroglicolípido, un esfingolípido, un esfingo-glicolípido, un ácido graso que tiene 8 a 36 átomos de carbono, un alcohol graso que tiene 8 a 36 átomos de carbono, o una mezcla de ellos.

Puede prepararse una composición que forma lente, mediante disolución de todos los componentes deseables en un solvente adecuado conocido por una persona experta en la técnica. Arriba se describen ejemplos de solventes adecuados y pueden ser usados en este aspecto de la invención.

Los moldes de lente para hacer lentes de contacto son bien conocidos por una persona experta en la técnica y, por ejemplo, son empleados en moldeo por fundido o fundición centrífuga. Por ejemplo, un molde (para moldeo por fundición) comprende generalmente por lo menos dos secciones (o porciones) de molde o mitades de molde, es decir primera y segunda mitades del molde. La primera mitad de molde define una primera superficie de moldeo (u óptica) y la segunda mitad de molde define una segunda superficie de moldeo (u óptica). Las primera y segunda mitades de molde están configuradas para recibirse una a otra, de modo que se forma una cavidad que forma lente, entre la primera superficie de moldeo y la segunda superficie de moldeo. La superficie de moldeo de una mitad de molde es la superficie de forma cavidad del molde y está en contacto directo con el material que forma lente.

Generalmente los métodos para producir secciones de molde para moldeo por fundido de un lente de contacto, son bien conocidos por aquellas personas de ordinaria destreza en la técnica. El proceso de la presente invención no está limitado a ningún método particular de formación de un molde. En efecto, en la presente invención puede usarse cualquier método de formación de un molde. La primera y segunda mitades de molde pueden ser formadas a través de diferentes técnicas tales como moldeo por inyección o empaste. En los documentos de EEUU Nos. 4,444,711 por Schad; 4,460,534 por Boehm et al.; 5,843,346 por Morrill; y 5,894,002 por Boneberger et al. se divulgan ejemplos de procesos adecuados para formación de mitades de moldes.

Virtualmente todos los materiales conocidos en la técnica para hacer moldes, pueden ser usados para hacer moldes para hacer lentes de contacto. Por ejemplo, pueden usarse materiales poliméricos, tales como polietileno, polipropileno, poliestireno, PMMA, Topas® COC grado 8007-S10 (copolímero claro amorfo de etileno y norborneno, de Ticona GmbH de Frankfurt, Alemania y Summit, Nueva Jersey), o similares. Podrían usarse otros materiales que permiten la transmisión de luz UV, tales como vidrio de cuarzo y zafiro.

- En una realización preferida, se usan moldes reutilizables y se cura la composición que forma lente (es decir se polimeriza) actínicamente bajo una limitación espacial de radiación actínica, para formar un lente de contacto de hidrogel de silicona. Ejemplos de moldes reutilizables preferidos son aquellos divulgados en los documentos de EEUU Nos. 08/274,942 registrado el 14 de julio de 1994, 10/732,566 registrado el 10 de diciembre de 2003, 10/721,913 registrado el 25 de noviembre de 2003, y documento No. 6,627,124. Los moldes reutilizables pueden ser hechos de cuarzo, vidrio, zafiro, CaF_2 , un copolímero de olefina cíclica (tal como por ejemplo, Topas® COC grade 8007-S10 (copolímero claro amorfo de etileno y norborneno) de Ticona GmbH de Frankfurt, Alemania y Summit, Nueva Jersey, Zeonex® y Zeonor® de Zeon Chemicals LP, Louisville, KY), polimetilmetacrilato (PMMA), polioximetileno de DuPont (Delrin), Ultem® (polieterimida) de G.E. Plastics, PrimoSpire®, etc..
- De acuerdo con la invención, la composición que forma lente puede ser introducida (administrada) dentro de una cavidad formada por un molde de acuerdo con cualquier método conocido.
- Después de que la composición que forma lente ha sido dispensada dentro del molde, se le polimeriza para producir un lente de contacto. El entrecruzamiento puede ser iniciado térmicamente o actínicamente, preferiblemente por exposición de la composición que forma lente en el molde a una limitación espacial de radiación actínica para hacer el entrecruzamiento de los componentes que pueden ser polimerizados en la composición que forma lente. El entrecruzamiento de acuerdo con la invención puede ser efectuado en tiempo un muy corto, por ejemplo en ≤ 120 segundos, preferiblemente en ≤ 80 segundos, más preferiblemente en ≤ 50 segundos, incluso más preferiblemente en ≤ 30 segundos, y más preferiblemente en 5 a 30 segundos.
- Donde la composición que forma lente comprende un prepolímero anfílico ramificado de polisiloxano que tiene fragmentos que absorben UV y/o un agente que absorbe UV que puede ser polimerizado UV, en la invención se usa preferiblemente como el fotoiniciador un fotoiniciador de óxido de benzoilfosfina. Los fotoiniciadores preferidos de óxido de benzoilfosfina incluyen sin limitación óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina; óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-N-propilfenilfosfina; y óxido de bis-(2,6-diclorobenzoil)-4-N-butilfenilfosfina. Se entiende que en la invención puede usarse cualquier fotoiniciador diferente al iniciador de óxido de benzoilfosfina.
- La apertura del molde de modo que el lente moldeado pueda ser retirado del molde puede tener lugar de una manera conocida per se.
- El lente de contacto moldeado puede ser sometido a extracción del lente para retirar los componentes que pueden ser polimerizados que no polimerizaron. El solvente de extracción puede ser cualquier solvente conocido por una persona experta en la técnica. Arriba se describen ejemplos de solventes de extracción adecuados. Después de la extracción, los lentes pueden ser hidratados en agua o una solución acuosa de un agente humectante (por ejemplo un polímero hidrofílico).
- Los lentes de contacto moldeados pueden ser sometidos a procesos adicionales, tales como, por ejemplo, tratamiento de la superficie (por ejemplo, tal como, tratamiento en plasma, tratamientos químicos, el injerto de monómeros o macrómeros hidrofílicos sobre la superficie de un lente, recubrimiento capa por capa, etc.); empaque en un empaque de lente con una solución de empaque que puede contener aproximadamente 0.005% a aproximadamente 5% en peso de un agente humectante (por ejemplo un polímero hidrofílico descrito arriba) y/o un agente de mejora de la viscosidad (por ejemplo metil celulosa (MC), etil celulosa, hidroximetilcelulosa, hidroxietil celulosa (HEC), hidroxipropilcelulosa (HPC), hidroxipropilmetil celulosa (HPMC), o una mezcla de ellas); esterilización; y similares.
- Los tratamientos superficiales preferidos son recubrimiento LbL tal como los descritos en los documentos Ser. No. 6,451,871, 6,719,929, 6,793,973, 6,811,805, 6,896,926 y tratamiento de plasma. Tratamientos preferidos de plasma son aquellos procesos en los cuales se aplica un gas ionizado a la superficie de un artículo como se describe en los documentos de EEUU Nos. 4,312,575 y 4,632,844.
- Un lente de contacto de la invención tiene una permeabilidad al oxígeno de preferiblemente por lo menos aproximadamente 40 barrers, más preferiblemente por lo menos 60 barrers, incluso más preferiblemente por lo menos 80 barrers. De acuerdo con la invención, una permeabilidad al oxígeno es una permeabilidad aparente al oxígeno (medida directamente cuando se prueba una muestra con un espesor de 100 micrones), de acuerdo con procedimientos descritos en los Ejemplos.
- Un lente de contacto de la invención tiene un módulo elástico de 2.0 MPa o menos, preferiblemente 1.5 MPa o menos, más preferiblemente 1.2 o menos, incluso más preferiblemente de 0.4 MPa a 1.0 MPa.
- Un lente de contacto de la invención tiene adicionalmente un Coeficiente de Difusión Ionoflux, D, de, preferiblemente por lo menos $1.5 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{min}$, más preferiblemente por lo menos $2.6 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{min}$, incluso más preferiblemente por lo menos $6.4 \times 10^{-6} \text{ mm}^2/\text{min}$.
- Un lente de contacto de la invención tiene además un contenido de agua preferiblemente de 15% a 70%, más

preferiblemente de 20% a 50% en peso, cuando está completamente hidratado. El contenido de agua de un lente de contacto de hidrogel de silicona puede ser medido de acuerdo con una Técnica a Granel como se divulga en US 5,849,811.

5 En un tercer aspecto, la invención suministra un lente de contacto de hidrogel de silicona obtenido por el método de la invención.

En un cuarto aspecto, la invención suministra un método para preparar un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, donde el método comprende los pasos de: (i) obtención de un polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, en el que el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos es una mezcla de productos de reacción obtenidos por reacción de un primer monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un primer grupo funcional reactivo con un compuesto de polisiloxano con grupos funcionales que tienen dos o más segundos grupos funcionales reactivos, en una relación molar equivalente de 40% a 95%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 92%, incluso más preferiblemente de 70% a 90% (el monómero vinílico que introduce grupos funcionales a el compuesto de polisiloxano lineal), en el que cada primer grupo funcional reactivo reacciona con un segundo grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar un enlace o unión covalente, en el que la mezcla de productos de reacción comprende uno o más monómeros o macrómeros vinílicos de polisiloxano que tienen por lo menos un segundo grupo funcional reactivo y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado, uno o más agentes que entrecruzan polisiloxano que tienen por lo menos dos grupo etilénicamente insaturados, (ii) preparación de una composición que puede ser polimerizada que comprende (a) el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, (b) por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, (c) un agente de transferencia de cadena que no es un agente RAFT y opcionalmente (pero preferiblemente) incluye un tercer grupo funcional reactivo, y (d) un iniciador por radicales libres; (ii) polimerización de la composición que puede ser polimerizada para formar un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que comprende unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de dicho por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, unidades de entrecruzamiento de polisiloxano derivadas del agente que entrecruza polisiloxano, cadenas colgantes de polisiloxano derivadas de los monómeros o macrómeros vinílicos de polisiloxano y cada una terminada con un segundo grupo funcional reactivo, y unidades de transferencia de cadena con o sin terceros grupos funcionales reactivos; (iii) reacción del copolímero ramificado de polisiloxano con un segundo monómero vinílico que introduce grupo funcional, que tiene un cuarto grupo funcional reactivo que reacciona con un segundo o tercer grupo funcional reactivo del copolímero ramificado de polisiloxano en presencia o ausencia de un agente acoplamiento para formar una unión covalente, formando con ello el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que tiene cadenas colgantes de polisiloxano, cada una de las cuales está terminada con un grupo etilénicamente insaturado.

35 Todas las diferentes realizaciones de los moldes, composición que forma lentes y componentes de ellos, y limitación espacial de radiación, y lente de contacto de la invención descritos arriba para el primer y segundo aspectos la invención, pueden ser usados en estos dos aspectos de la invención.

La divulgación previa habilitará a alguien que tenga destreza ordinaria en la técnica, para practicar la invención. Pueden hacerse diferentes modificaciones, variaciones y combinaciones a las diferentes realizaciones descritas aquí. Con objeto de habilitar mejor al lector para entender realizaciones específicas y sus ventajas, se sugiere referirse a los siguientes ejemplos. Se pretende que la especificación y ejemplo sean considerados a modo de ejemplo.

40 Ejemplo 1

Mediciones de permeabilidad al oxígeno

La permeabilidad aparente al oxígeno de un lente y capacidad de transmisión de oxígeno de un material de lente fueron determinadas de acuerdo a una técnica similar a la descrita en el documento de EEUU No. 5,760,100 y en un artículo de Winterton et al., (The Cornea: Transactions de the World Congress on the Cornea 111, H.D. Cavanagh Ed., Raven Press: Nueva York 1988, pp 273-280). Se miden flujos de oxígeno (J) a 34°C en una celda húmeda (es decir se mantienen corrientes de gas a aproximadamente 100% de humedad relativa) usando un instrumento Dk1000 (disponible de Applied Design and Development Co., Norcross, GA), o instrumento analítico similar. Se pasa una corriente de aire, que tiene un porcentaje conocido de oxígeno (por ejemplo 21 %), a través de un lado del lente a una velocidad de aproximadamente 10 a 20 cm³ /min., mientras se pasa una corriente de nitrógeno sobre el lado opuesto del lente a una velocidad de aproximadamente 10 a 20 cm³/min. Se equilibra una muestra en un medio de prueba (es decir solución salina o agua destilada) a la temperatura prescrita de prueba por al menos 30 minutos antes de una medición, pero no más de 45 minutos. Cualquier medio de prueba usado como la capa superior es equilibrado a la temperatura prescrita de prueba por al menos 30 minutos antes de una medición, pero no más de 45 minutos. Se ajusta la velocidad de agitación del motor a 1200 ± 50 rpm, correspondiente a un ajuste indicado de 400 ± 15 sobre el controlador paso a paso del motor. Se mide la presión barométrica que rodea al sistema, P_{medida}. Se determina el espesor (t) del lente en el área que es expuesta a la

prueba, mediante medición de aproximadamente 10 ubicaciones con un micrómetro Mitotoya VL-50, o instrumento similar, y calculando el promedio de las mediciones. Se mide la concentración de oxígeno en la corriente de nitrógeno (es decir oxígeno que se difunde a través del lente) usando el instrumento DK1000. Se determina la permeabilidad aparente al oxígeno del material del lente, Dk_{ap} , a partir de la siguiente fórmula:

$$Dk_{ap} = Jt / (P_{\text{oxígeno}})$$

5

en la que

J = flujo de oxígeno [microlitros O_2 / cm^2 – minuto]

$P_{\text{oxígeno}}$ = $(P_{\text{medida}} - P_{\text{agua vapor}}) = (\% O_2 \text{ en la corriente de aire})$ [mm Hg] = presión parcial de oxígeno en la corriente de aire

10 P_{medida} = presión barométrica (mm Hg)

$P_{\text{agua vapor}} = 0$ mm Hg a 34°C (en una celda seca) (mm Hg)

$P_{\text{agua vapor}} = 40$ mm Hg at 34 °C (en una celda húmeda) (mm Hg)

t = espesor promedio del lente sobre el área de prueba expuesta (mm)

Dk_{ap} es expresada en unidades de barrers.

15 La capacidad aparente de transmisión de oxígeno (Dk / t) del material puede ser calculada dividiendo la permeabilidad aparente al oxígeno (Dk_{ap}) por el espesor promedio (t) del lente.

Las mediciones descritas arriba no son corregidas respecto al denominado efecto de capa frontera, el cual es atribuible al uso de un baño de agua o solución salina sobre el lente de contacto, durante la medición de flujo de oxígeno. El efecto de capa frontera hace que el valor reportado para la Dk aparente (Dk_{ap}) de un material de hidrogel de silicona sea inferior al valor Dk (Dk_i) intrínseco real. Además, en impacto relativo del efecto de capa frontera es mayor para lentes más delgados que con lentes más gruesos. El efecto neto es que el Dk reportado parece cambiar como una función del espesor del lente, cuando él debería permanecer constante.

20

El valor Dk intrínseco de un lente puede ser estimado con base en un valor Dk corregido respecto a la resistencia superficial al flujo de oxígeno, causada por el efecto de capa frontera, como sigue.

25 Mida los valores de permeabilidad aparente al oxígeno (punto individual) de los lentes de referencia lotrafilcon A (Focus@ N&D® de CIBA VISION CORPORATION) o lotrafilcon B (AirOptix™ de CIBA VISION CORPORATION) usando el mismo equipo. Los lentes de referencia son de similar poder óptico que los lentes de prueba y son medios de manera concurrente con los lentes de prueba.

30 Mida el flujo de oxígeno a través de una serie de espesores de lentes lotrafilcon A o lotrafilcon B (referencia) usando el mismo equipo de acuerdo al procedimiento para las mediciones de Dk aparente descritas arriba, para obtener el valor Dk intrínseco (Dk_i) del lente de referencia. Una serie de espesores debería cubrir un intervalo de espesor de aproximadamente 100 μm o más. Preferiblemente, el intervalo de espesores del lente de referencia agrupará los espesores del lente de prueba. La Dk_{ap} de estos lentes de referencia tiene que ser medida sobre el mismo equipo que los lentes de prueba y debería idealmente ser medida al mismo tiempo con los lentes de prueba. El ajuste del equipo y los parámetros de medición deberían ser mantenidos constantes a través del experimento. Las muestras individuales pueden ser medidas varias veces, si se desea.

35

Determine el valor de resistencia al oxígeno residual, R_r , a partir de los resultados del lente de referencia usando la ecuación 1 en los cálculos.

$$R_r = \frac{\sum \left(\frac{t_j}{Dk_{ap}} - \frac{t_j}{Dk_i} \right)}{n} \quad (1)$$

40 En la cual t es el espesor de un lente de referencia bajo medición, y n es el número de lentes de referencia medidos. Haga una gráfica del valor de resistencia al oxígeno residual, R_r vs. datos de t y ajuste una curva de la forma $Y = a + bX$ donde, para el lente j ésimo, $Y_j = (\Delta P / J)_j$ y $X = t_j$. La resistencia al oxígeno residual, R_r es igual a a .

Use el valor de resistencia al oxígeno residual determinado arriba, para calcular la permeabilidad correcta al

oxígeno Dk_c (Dk estimada intrínseca) para los lentes de prueba con base en la ecuación 2.

$$Dk_c = t / [(t / Dk_a) - R_f] \quad (2)$$

La Dk estimada intrínseca del lente de prueba puede ser usada para calcular cuál habría sido la Dk aparente (Dk_{a_std}) para un lente de espesor estándar en el mismo ambiente de prueba basado en la ecuación 3.

$$5 \quad Dk_{a_std} = t_{std} / [(t_{std} / Dk_c) + R_{r_std}] \quad (3)$$

Mediciones de permeabilidad a los iones. La permeabilidad de un lente a los iones es medida de acuerdo con los procedimientos descritos en el documento de EEUU No. 5,760,100. Los valores de permeabilidad a los iones reportados en los siguientes ejemplos son coeficientes de difusión ionoflux relativos (D/D_{ref}), en referencia a un material de lente, Alsacon, como material de referencia. Alsacon tiene un coeficiente de difusión ionoflux de $0.314 \times 10^{-3} \text{ mm}^2/\text{minuto}$.

Mediciones de ángulo de contacto con agua (WCA). Las mediciones de ángulo de contacto con agua (WCA) son ejecutadas por el método de gota Sessile con un sistema de análisis de forma de gota DSA 10 de Krüss GmbH, Alemania con agua pura (Fluka, tensión superficial 72.5 mN/m a 20°C). Para propósitos de medición se retira con pinzas de la solución de almacenamiento un lente de contacto y mediante agitación suave se elimina el exceso de solución de almacenamiento. Se coloca el lente de contacto en la parte macho de un molde de lente y se seca suavemente con una tela seca y limpia. Se dosifica entonces una gota de agua (aproximadamente 1 μl) en el ápice del lente, y se vigila el cambio del ángulo de contacto de esta gota de agua durante el tiempo (WCA(t), modo de ajuste circular). Se calcula el WCA mediante extrapolación en la gráfica WCA(t) a $t = 0$.

Absorbancia UV. Se colocan manualmente lentes de contacto dentro de un retenedor de muestra especialmente fabricado o similar, el cual puede mantener la forma del lente como sería cuando fuese colocado dentro del ojo. Este retenedor es entonces sumergido en una celda de cuarzo de 1 cm longitud, que contiene solución salina amortiguada de fosfato (PBS, pH ~ 7.0 - 7.4) como la referencia. En esta medición puede usarse un espectrofotómetro UV/visible, tal como espectrofotómetro Varian Cary 3E UV-Visible con un divisor de haz LabSphere DRA-CA-302 o similar. Se recolectan los aspectos de porcentaje de transmisión a un intervalo de longitud de onda de 250-800 nm con valores %T colectados a intervalos de 0.5 nm. Éstos datos son llevados a una hoja de cálculo Excel y son usados para determinar si el lente está conforme con 1 absorbancia UV clase 1. La absorbancia UV es calculada usando las siguientes ecuaciones:

$$\text{UVA \% T} = (\text{promedio de \% T entre 380-316 nm/luminiscencia \% T}) \times 100$$

$$\text{UVB \% T} = (\text{promedio de \% T entre 280-315 nm/luminiscencia \% T}) \times 100$$

en las cuales luminiscencia %T es el % de transmisión promedio entre 380 y 780.

Determinación de marca de doblez. Se desarrolla un Equipo de Análisis de Calidad Óptica de Lente de Contacto (CLOQA) para determinar las distorsiones ópticas causadas por las deformaciones superficiales y otros defectos en el lente de contacto, con base en el principio de la prueba de borde de cuchillo de Foucault. Una persona experta en la técnica entiende como seleccionar, alinear y disponer diferentes elementos ópticos para crear luz que colima, para iluminar un lente de contacto, y capturar una imagen con un dispositivo (por ejemplo, tal como, una cámara CCD). La prueba implica iluminar el lente de contacto con una luz colimada cercana, colocando un borde de cuchillo Foucault cerca al punto focal, moviendo el borde de cuchillo para bloquear la mayoría de la luz enfocada, y capturando la imagen del lente de contacto con un dispositivo, por ejemplo cámara CCD detrás del borde de cuchillo Foucault. Donde no hay distorsión óptica en el lente de contacto, todos los rayos de luz que pasan a través del lente de contacto se enfocan en el borde del cuchillo y la mayoría de la luz bien enfocada será bloqueada. Para áreas que están fuera de la zona óptica que no tiene función de foco, el borde del cuchillo bloqueará la luz de la mitad del lente para hacerla oscura, mientras la otra mitad aparecerá brillante. Si el lente de contacto no tiene distorsiones ópticas en su zona óptica, la totalidad de la zona óptica será uniformemente oscura o brillante, dependiendo de qué tanta luz sea bloqueada por el borde del cuchillo. Donde hay distorsiones ópticas en el lente de contacto, la luz que pasa a través de tales áreas en general no cae dentro del foco principal y puede ser bloqueada por el borde de cuchillo (apareciendo oscura) o traspasar libremente (apareciendo brillante). El nivel de contraste depende no sólo de la amplitud de la distorsión, sino también depende de la posición fina del borde de cuchillo. Las áreas defectuosas aparecen como rasgos de contraste en la imagen CLOQA. La prueba del borde de cuchillo con CLOQA está diseñada como un dispositivo de prueba cualitativa para dispersiones ópticas en la zona óptica.

El estudio de marca de doblez es llevado a cabo como sigue. En el estudio se usan lentes de contacto que han sido sometidos y/o no a proceso en autoclave. Primero, se toman imágenes de los lentes de contacto con el CLOQA. Segundo, se dobla cada lente con los dedos dos veces (creando dos líneas de pliegue perpendiculares) y entonces se toma su imagen inmediatamente con el CLOQA. Tercero, se toma la imagen de cada lente de contacto

aproximadamente 15 minutos después de doblarlo, con el CLOQA. Se obtienen tres tipos de imágenes de: la original (es decir sin doblez), inmediatamente después de doblar, y aproximadamente 15 minutos después de doblar. El estudio de marca de doblez permite determinar la apariencia de la línea de doblez, cambiando durante el tiempo.

5 Ejemplo 2

Se preparan polisiloxanos que tienen diferentes porcentajes de grupo funcional etilénico, como sigue. Se seca separadamente KF-6001A (α,ω -bis(2-hidroxietoxipropil)-polidimetilsiloxano, Mn = 2000, de Shin-Etsu) y KF-6002A (α,ω -bis(2-hidroxietoxipropil)-polidimetilsiloxano, Mn = 3400, de Shin-Etsu) a aproximadamente 60°C por 12 horas (o durante la noche) bajo alto vacío en un matraz de cuello individual. Se determinan los pesos molares equivalentes OH de KF-6001A y KF-6002A, mediante titulación de los grupos hidroxilo y se usan para calcular el equivalente milimolar que va a ser usado en la cinta.

A-1. Síntesis de polisiloxanos que tienen parcialmente grupos funcionales etilénicos

Se aplica vacío durante la noche a un recipiente de reacción de un litro para eliminar la humedad, y se rompe el vacío con nitrógeno seco. Se cargan 75.00 g (75 meq) de KF6001A seco en el reactor, y entonces se añaden dentro del reactor 16.68 g (150 meq) de isoforon diisocianato (IPDI) recientemente destilado. Se purga el reactor con nitrógeno y se calienta a 45°C con agitación y entonces se añaden 0.30 g de dibutilestano dilaurato (DBTDL). Se sella el reactor y se mantiene un flujo positivo de nitrógeno. Ocurre una reacción exotérmica, después de la cual se permite que la mezcla de reacción enfríe y se agita a 55°C por 2 horas. Después de alcanzar la exoterma, se añaden al reactor 248.00 g (150 meq) de KF6002A seco a 55°C y entonces se añaden 100 μ L de DBTDL. Se agita el reactor por cuatro horas. Se suspende el calentamiento y se deja que el reactor enfríe durante la noche. Se suspende el burbujeo de nitrógeno y se abre el reactor a la atmósfera por 30 minutos con agitación moderada. Se forma un polisiloxano terminado en hidroxilo que tiene 3 segmentos de polisiloxano, HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH.

Para polisiloxano que tiene 80 % de grupo funcional etilénico, se añaden al reactor 18.64 g (120 meq) de isocianatoetil metacrilato (IEM), junto con 100 μ L de DBTDL. Se agita el reactor por 24 horas, y entonces se deja que el producto decante y se almacena bajo refrigeración. Para la preparación de un polisiloxano que tiene diferentes porcentajes de grupos funcionales etilénicos, se aplican diferentes cantidades de IEM de acuerdo con la siguiente tabla 1.

Tabla 1

	% De grupos funcionales etilénicos de polisiloxano	Peso de IEM
A-1.1	60%	13.98 g (90 mEq)
A-1.2	70%	16.31 g (105 meq)
A-1.3	80%	18.64 g (120 meq)
A-1.4	100%	23.30 g (150 meq)

30

A-2. Polisiloxano con 100 % (completamente) de grupos funcionales etilénicos:

Se aplica vacío durante la noche a un recipiente de reacción de un litro para eliminar la humedad, y se rompe el vacío con nitrógeno seco. Se cargan al reactor 75.00 g (75 meq) de KF6001A seco y se seca a 60°C bajo alto vacío por 8 horas, y entonces se añaden al reactor 23.30 g (150 meq) de IEM bajo nitrógeno. Después de 30 minutos de agitación, se añaden 0.2 g de DBTDL a la mezcla. Se agita el reactor 25 \pm 3 °C por aproximadamente 4 horas, y entonces se deja que el producto decante y se almacenaba bajo refrigeración.

35

Ejemplo 3

Este ejemplo ilustra los efectos del porcentaje de introducción de grupos funcionales etilénicos en el polidimetilsiloxano, el cual es usado para preparar un prepolímero que es usado sucesivamente para preparar formulación de lente, sobre las viscosidades de formulaciones de lente.

40

B-1. Síntesis de copolímero anfifílico ramificado

Se dota un reactor de 1 litro con chaqueta, con embudo de adición de 500 mL, agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de

muestra. Se cargan al recipiente de reacción 48.55 g de polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos (PDMS) preparado en Ejemplo 2, A-1.1. Se elimina el gas de PDMS A-1.1 bajo vacío inferior a 1 mbar a temperatura ambiente por 30 minutos. Después de haber logrado la eliminación del gas, se llena el reactor con gas nitrógeno esperando para otro proceso. Se carga la solución de monómero compuesta de 26.06g de N,N-dimetilacrilamida (DMA), 23.14 g de (tris(trimetilsilil)siloxipropil)-acrilamida (TRIS-Am), y 350 g de etil acetato, al embudo de adición de 500-mL seguido por una eliminación de gas bajo vacío de 100 mbar a temperatura ambiente por 10 minutos y entonces se llena nuevamente con gas nitrógeno. Se elimina el gas de la solución de monómero con las mismas condiciones por dos ciclos adicionales. Se carga entonces la solución de monómero al reactor. Se calienta la mezcla de reacción a 64°C con agitación. Mientras se calienta, se carga al embudo de adición una solución compuesta de 1.75 g de mercaptoetanol (agente de transferencia de cadena, CTA) y 0.30 g de azoisobutironitrilo (iniciador) y 50 g de etil acetato, seguido por el mismo proceso de eliminación de gas que el de la solución de monómero. Cuando la temperatura del reactor alcanza 64°C, se añade también la solución de iniciador/CTA al reactor. La reacción es ejecutada a 64°C por 6 horas. Después de que se ha completado la copolimerización, se baja la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente.

15 B-2. Síntesis de prepolímero anfílico ramificado

A la solución de copolímero preparada arriba (B-1) se introducen grupos funcionales etilénicos para formar un prepolímero anfílico ramificado, por adición 4.52 g de IEM (o una cantidad mostrada en la Tabla 2) y 0.15 g de DBTDL. Se agita la mezcla a temperatura ambiente bajo una condición sellada por 12 horas. El prepolímero preparado es entonces estabilizado con 100 ppm de hidroxí-tetrametilén piperoniloxi. Después de que se cambia el solvente de reacción a 1-propanol, la solución está lista para ser usada para formulación. Se preparan diferentes prepolímeros anfílicos ramificados, con diferentes combinaciones de polisiloxano que tiene diferentes % de grupo funcional etilénico, niveles de CTA y IEM como se indica en la tabla 2.

Tabla 2

Prepolímero anfílico ramificado	polisiloxano que tiene % de grupo funcional etilénico	% CTA	IEM
B-2a	Ejemplo 2, A-1.1 (60%)	1.75%	4.52 g
B-2b	Ejemplo 2, A-1.2 (70%)	1.75%	4.35 g
B-2c	Ejemplo 2, A-1.3 (80%)	1.75%	4.17 g
B-2d	Ejemplo 2, A-1.4 (100%)	1.75%	3.83 g
B-2e	Ejemplo 2, A-1.1 (60%)	1.25%	3.43 g
B-2f	Ejemplo 2, A-1.2 (70%)	1.25%	3.25 g
B-2g	Ejemplo 2, A-1.3 (80%)	1.25%	3.08 g

25 B-3: Preparación de formulaciones de lente

Las formulaciones de lente son preparadas disolviendo un prepolímero anfílico ramificado preparado arriba (B-2a a B-2g) y otros componentes mostrados en la tabla 3. Otros ingredientes en cada formulación incluyen 1.0% de DC1173 (DAROCUR ® 1173), 0.75% de DMPC (1,2-dimiristoil-sn-glicero-3-fosfocolina) y 23.25% de 1-PrOH (1-propanol). Se estudian las fotoreologías de las formulaciones de lente preparadas, usando irradiación UV con una intensidad de 16 mW/cm² con filtros de 330 nm (medidas con ESE UV LOG) y también se resumen de la tabla 3.

Tabla 3

Formulación de lente			Fotoreología		
Prepolímero anfílico ramificado	DMA	TRIS-Am*	Tiempo de curado, segundos	G' kPa	Viscosidad mPa.s
65% of B-2a	5,3%	4,7%	19	90	1020
65% of B-2b	5,3%	4,7%	17	100	1850
65% of B-2c	5,3%	4,7%	16	110	2720

Formulación de lente			Fotoreología		
Prepolímero anfifílico ramificado	DMA	TRIS-Am*	Tiempo de curado, segundos	G' kPa	Viscosidad mPa.s
65% of B-2d	5,3%	4,7%	16	90	3150
65% of B-2e	5,3%	4,7%	15	100	2100
65% of B-2f	5,3%	4,7%	14	105	3280
65% of B-2g	5,3%	4,7%	16	105	5900

* (tris(trimetilsilil)iloxipropil)-acrilamida (TRIS-Am)

Ejemplo 4

C-1: Síntesis de copolímero anfifílico ramificado

5 Se dota un reactor de 4-L con chaqueta, con agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de muestra. Se cargan en el reactor de 4 L 78.35 g de polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos preparado en el Ejemplo 2, A-1.3 y 8.71 g del Ejemplo 2, A-2 y se elimina entonces el gas bajo un vacío inferior a 10 mbar a temperatura ambiente por 30 minutos. Después de la eliminación del gas, se llena el reactor con nitrógeno gaseoso, a la espera de otro proceso. Se transfiere al reactor la solución de monómero compuesta de 52.51 g de DMA, 56.65 g de TRIS-Am y 390 g de ciclohexano. Se elimina el gas de la mezcla final a 100 mbar por 5 minutos y luego se llena nuevamente con gas nitrógeno. Este ciclo de eliminación del gas es repetido por 4 veces más. La mezcla de reacción es calentada entonces a 64°C seguido por adición de una solución de iniciador/agente de transferencia de cadena, a la que se ha eliminado el gas, compuesta de 0.60 g de V-601 (dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato, de WAKO Specialty Chemicals), 7.50 g de mercaptoetanol (CTA) y 10 g de THF. Se ejecuta la copolimerización a 64°C bajo nitrógeno por un total de 6 horas. Después de que la reacción ha terminado, se enfría el reactor hasta temperatura ambiente.

C-2. Síntesis de prepolímero anfifílico ramificado

20 A la solución de copolímero preparada arriba (C-1) se introducen grupos funcionales etilénicos para formar un prepolímero anfifílico ramificado, por adición de 7.50 g de IEM y 0.21 g de DBTDL, seguido por una agitación bajo una condición sellada seca a temperatura ambiente por 48 horas. El prepolímero preparado es entonces estabilizado con 100 ppm de hidroxitetrametileno piperoniloxi. Después de que se llevan a cabo procesos repetidos de evaporación del solvente de extracción y adición de 1-propanol, para reemplazar el solvente de reacción por 1-propanol, la solución está lista para ser usada para formulación.

C-3: Preparación de formulaciones de lente y fotoreología

25 El prepolímero anfifílico ramificado preparado arriba (C-3) es formulado con composiciones finales listadas en la tabla 4. Se estudió la fotoreología de formulaciones preparadas, usando irradiación UV con intensidad 16 mW/cm² con filtros de 330 nm.

Tabla 4

Formulación						Formulación Fotoreología		
Lote #	C-2	DMA	DC1173	DMPC	1-PrOH	Tiempo de curado (s)	G' kPa	Viscosidad mPa.s
C-3.1	69%	6%	1,0%	0,75%	23,25%	19	115	3200
C-3.2	70%	5%	1,0%	0,75%	23,25%	21	114	3400

DMPC: 1,2-dimiristoil-sn-glicero-3-fosfolina; DC1173: Darocur 1173

30 C-4: Preparación y caracterización de lente

Se preparan lentes de contacto mediante moldeo por fundición de una formulación de lente preparada arriba (C-3.1 y C-3.2) en una molde reutilizable, similar al molde mostrado en las Figs. 1-6 en el documento de EEUU Nos.7,384,590 y 7,387,759 (Figs. 1-6). El molde comprende una mitad de molde hembra hecha de CaF₂ y una

mitad de molde macho hecha de PMMA. La fuente de radiación UV es una lámpara Hamamatsu con el filtro de corte WG335 +TM297 a una intensidad de aproximadamente 4 mW /cm² (medida con ESE UV LOG). La formulación de lente en el molde es irradiada con irradiación UV por aproximadamente 25 segundos. A los lentes preparados se realiza extracción con isopropanol, se enjuagan en agua pura, se les recubre con ácido poliacrílico (PAA) (M.W.: 450kDa, de Lubrizol) sumergiendo los lentes en 1 solución en 1-PrOH de PAA (0.1 % en peso, pH 2.5), y luego hidratándolos con agua pura. Los lentes recubiertos son empacados en empaques para lentes que contienen solución salina amortiguada de fosfato y sometidos a calentamiento en autoclave. Se determina la permeabilidad al oxígeno (Dk_{ap} y Dk_c) y permeabilidad a los iones (IP) de acuerdo con los procedimientos descritos en Ejemplo 1. En la tabla 5 se reportan las propiedades, Dk (barrers), IP (respecto a Alsacon), módulo elástico (E'), elongación a la ruptura (EtB), y contenido de agua (% en peso) de los lentes.

Tabla 5

Lote#	E' (MPa)	EtB (%)	Dk _{ap}	Dk _c [#]	IP	% de agua
C-3.1	0,68	260%	83 ¹	136	5,1	34,0%
C-3.2	0,67	260%	86 ²	143	4,2	31,9%

1. Espesor promedio en el centro de lente: 113 μm. 2. Espesor promedio en el centro de lente: 115 μm.
se usan como lentes de referencia lentes Lotrafilcon B con un espesor promedio en el centro del lente de 80 μm y la Dk intrínseca de los lentes de referencia es 110 barrers.

Ejemplo 5

D-1. Síntesis de copolímero anfífilico ramificado

Se dota un reactor de 1 litro con chaqueta, con embudo de adición de 500 mL, agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de muestra. Se cargan al recipiente de reacción 45.60 g de polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos preparado en Ejemplo 2, A-1.3 y se elimina entonces el gas bajo vacío inferior a 1 mbar a temperatura ambiente por 30 minutos. Después de la eliminación del gas, se llena el reactor con nitrógeno gaseoso esperando por proceso posterior. Al embudo de adición de 500 mL se carga una solución de monómero compuesta de 0.65 g de hidroxietil metacrilato (HEMA), 25.80 g de DMA, 27.80 g de 3-[Tris(trimetilsiloxi)silil]propil metacrilato (TRIS), y 279 g de etil acetato, seguido de una eliminación de gas bajo vacío de 100 mbar a temperatura ambiente por 10 minutos y luego se llena nuevamente con nitrógeno gaseoso. Se elimina el gas de la solución de monómero con las mismas condiciones por dos ciclos adicionales. Se carga entonces la solución de monómero al reactor. Se calienta la mezcla de reacción a 67°C con agitación. Mientras se calienta, se carga al embudo de extracción una solución compuesta de 1.50 g de mercaptoetanol (CTA) y 0.26 g de azoisobutironitrilo(iniciador) y 39 g de etil acetato, seguido por el mismo proceso de eliminación de gas que la solución de monómero. Cuando la temperatura del reactor alcanza 67°C, se añade también la solución de iniciador/CTA al reactor. La reacción es ejecutada a 67°C por 8 horas. Una vez se ha completado la copolimerización, se baja la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente.

D-2. Síntesis de prepolímero anfífilico ramificado

A la solución de copolímero preparada arriba (D-1) se introducen grupos funcionales etilénicos para formar un prepolímero anfífilico ramificado, mediante adición de 4.45 g de IEM (o isocianatoetil metacrilato en una cantidad equivalente molar deseada) en presencia de 0.21 g de DBTDL. Se agita la mezcla a temperatura ambiente bajo una condición sellada por 24 horas. El macromonómero preparado es entonces estabilizado con 100 ppm de hidroxitetrametilen piperoniloxi antes de concentrar la solución hasta 200 g (~50%) y filtrado a través de filtro de tamaño de poro de 1 μm. Se mide el contenido de sólidos eliminando el solvente en horno al vacío a 80 °C. Después de cambiar el solvente de reacción a 1-propanol, se concentra adicionalmente la solución hasta la concentración deseada y lista para ser usada para preparar formulaciones de lentes.

D-3. Preparación de formulación de lente y fotoreología

Se prepara una formulación de lente para tener la siguiente composición: 72% en peso de prepolímero D2 preparado arriba; 6% en peso de DMA; 1% en peso de DC1173; 0.75% en peso de DMPC; y 20.25% en peso de 1-PrOH. Se estudia la fotoreología usando una lámpara Hamamatsu con un filtro de corte de paso largo de 330 nm, colocado justo antes de la muestra. Se mide la intensidad (16 mW/cm²) usando ESE UV LOG con un filtro de corte de 297 nm, los filtros de paso largo son colocados antes de la muestra para la curación de la formulación. Los resultados del estudio de fotoreología son: un tiempo de curado de aproximadamente 12 segundos, G' de 165 kPa,

y una viscosidad de 5550 niPa.s.

D-4: Caracterización del lente

Se moldean en fundido lentes de contacto partiendo de la formulación de lente D3, se someten a extracción con isopropanol, se enjuagan en agua, se recubren con PAA, se hidratan en agua, se empacan/someten a proceso en autoclave en empaques de lentes, y se caracterizan de acuerdo con los procedimientos descritos en Ejemplo 4. Los lentes obtenidos tienen las siguientes propiedades: $E' = 0.75$ MPa; $E_t B\% = 212$; $Dk_{ap} = 95$ (para lentes con un espesor promedio en el centro de $119 \mu\text{m}$); $DKc = 172$ (usando como lentes de referencia lentes lotrafilcon B, un espesor promedio en el centro de $81 \mu\text{m}$ y una Dk intrínseca de 110); $IP = 3.6$; % de agua = 29.0.

Ejemplo 6

10 E-1: Síntesis de copolímero anfifílico ramificado que absorbe UV

Se dota un reactor de 1 litro con chaqueta, con embudo de adición de 500 mL, agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de muestra. Se cargan en el recipiente de reacción 45.98 g de polisiloxano que tiene parcialmente grupos etilénicos preparado en Ejemplo 2, A-1.3 y entonces se elimina el gas bajo vacío inferior a 1 mbar a temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos. La solución de monómero preparada por mezcla de 0.51 g de HEMA, 25.35 g de DMA, 1.38 g de Norbloc metacrilato, 26.03 g de TRIS, y 263 g de etil acetato es cargada al embudo de adición de 500-mL seguido por una eliminación de gas bajo vacío de 100 mbar a temperatura ambiente por 10 minutos y entonces se llena nuevamente con nitrógeno. Se elimina el gas de la solución de monómero con las mismas condiciones, por dos ciclos adicionales. Se carga entonces la solución de monómero en el reactor. Se calienta la mezcla de reacción a 67°C con agitación adecuada. Mientras se calienta, se carga al embudo de adición una solución compuesta por 1.48 g de mercaptoetanol (agente de transferencia de cadena, CTA) y 0.26 g de azoisobutironitrilo (iniciador) y 38 g de etil acetato, seguido del mismo proceso de eliminación de gas que en la solución de monómero. Cuando la temperatura del reactor alcanza 67°C , se añade también la solución de iniciador/CTA al reactor. La reacción es ejecutada a 67°C por 8 horas. Una vez se ha completado la copolimerización, se baja la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente.

E-2: Síntesis de prepolímero anfifílico ramificado que absorbe UV

A la solución de copolímero preparada arriba (E-1) se introducen grupos funcionales etilénicos para formar un prepolímero anfifílico ramificado, mediante adición de 3.84 g de IEM (o isocianatoetil metacrilato en una cantidad molar equivalente deseada) en presencia de 0.15 g de DBTDL. Se agita la mezcla a temperatura ambiente bajo una condición sellada por 24 horas. El prepolímero preparado es entonces estabilizado con 100 ppm de hidroxitetrametilen piperoniloxi antes de concentrar la solución hasta 200 g (~ 50 %) y filtrado a través de filtro de tamaño de poro de $1 \mu\text{m}$. Después de cambiar el solvente de reacción a 1-propanol mediante repetidos ciclos de evaporación y dilución, la solución está lista para ser usada para formulación. El contenido de sólidos es medido por eliminación del solvente en horno al vacío a 80°C .

35 E-3: Preparación de formulación de lente y fotoreología

Se prepara una formulación de lente para tener la siguiente composición: 71% en peso de prepolímero E2 preparado arriba; 4% en peso de DMA; 1 % en peso de TPO; 0.75% en peso de DMPC; y 23.25% en peso de 1-PrOH. Se estudia la fotoreología usando una lámpara Hamamatsu con un pabellón de 330 nm y filtro de corte de paso largo de 388 nm colocado justo antes de la muestra. Se mide la intensidad (4.6 mW/cm^2) usando un detector IL1700 usando un sensor SED005 con un filtro de corte de 297 nm de International light, los filtros de paso largo son colocados antes de la muestra para curación de la formulación. Los resultados del estudio de fotoreología son: un tiempo de curado de aproximadamente 22 segundos, G' de 155 kPa, y una viscosidad de 2900 mPa.s.

E-4: Caracterización del lente

Se moldean por fundido lentes de contacto a partir de la formulación de lente E3, se realiza extracción con isopropanol, se enjuagan en agua, se recubren con PAA, se hidratan en agua, se empacan/someten a tratamiento en el autoclave en empaques para lente, y se caracterizan de acuerdo con el procedimiento descrito en Ejemplo 4. Los lentes obtenidos tienen las siguientes propiedades: $E' = 0.72$ MPa; $E_t B\% = 130$; $Dk_{ap} = 101$ (para lentes con un espesor promedio en el centro de $22 \mu\text{m}$); $DKc = 181$ (usando como lentes de referencia lentes lotrafilcon B, un espesor promedio en el centro de $80 \mu\text{m}$ y una Dk intrínseca de 110); $IP = 2.9$; % de agua = 26.9; y UVA/UVB %T = 4.3/0.09.

Ejemplo 7

A: Síntesis de polisiloxano de cadena extendida con 80% de grupos funcionales etilénicos

Se secan a aproximadamente 60 °C por 12 horas (o durante la noche) por separado KF-6001A (α,ω -bis(2-hidroxietoxipropil)-polidimetilsiloxano, Mn = 2000, de Shin-Etsu) y KF-6002A (α,ω -bis(2-hidroxietoxipropil)-polidimetilsiloxano, Mn = 3400, de Shin-Etsu) bajo alto vacío en un matraz de cuello individual. Se determinan los pesos equivalentes molares OH de KF-6001A y KF-6002A, mediante titulación de grupos hidroxilo y se usan para calcular el equivalente milimolar que va a ser usado en la síntesis.

Se aplica vacío durante la noche a un recipiente de reacción de un litro para eliminar la humedad, y se rompe el vacío con nitrógeno seco. Se cargan al reactor 75.00 g (75 meq) de KF6001A seco, y entonces se añaden al reactor 16.68 g (150 meq) de IPDI recientemente destilado. Se purga el reactor con nitrógeno y se calienta a 45°C con agitación y entonces se añaden 0.30 g de DBTDL. Se sella el reactor y se mantiene un flujo positivo de nitrógeno. Ocurre una reacción exotérmica, después de la cual se permite que la mezcla de reacción enfríe y se agita a 55°C por 2 horas. Después de alcanzar la exoterma, se añaden al reactor 248.00 g (150 meq) de KF6002A seco a 55°C y entonces se añaden 100 μ L de DBTDL. Se agita el reactor por cuatro horas. Se suspende el calentamiento y se deja enfriar el reactor durante la noche. Se suspende el burbujeo de nitrógeno y se abre el reactor a la atmósfera por 30 minutos con agitación moderada. Se forma un polisiloxano de cadena extendida terminado en hidroxilo que tiene 3 segmentos de polisiloxano, HO-PDMS-IPDI-PDMS-IPDI-PDMS-OH (o HO-CE-PDMS-OH).

Para polisiloxano que tiene 80% de grupo funcional etilénico, se añaden al reactor 18.64 g (120 meq) de IEM, junto con 100 μ L de DBTDL. Se agita el reactor por 24 horas, y entonces se deja decantar el producto (CE-PDMS bloqueado con IEM al 80%) y se almacenaba bajo refrigeración.

B: Síntesis de prepolímero anfífilico ramificado de polisiloxano que no absorbe UV

Se dota un reactor de 1 litro con chaqueta, con embudo de adición de 500 mL, agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de muestra. Se carga el reactor con 45.6 g de CE-PDMS bloqueado con IEM al 80% preparado arriba y se sella. Se carga al embudo de adición una solución de 0.65 g de hidroxietil metacrilato (HEMA), 25.80 g de DMA, 27.80 g de (tris(trimetilsilil)-siloxipropil)metacrilato (TRIS), en 279 g de etil acetato. Se elimina el gas del reactor a <1 mbar por 30 minutos a temperatura ambiente con una bomba de alto vacío. Se elimina el gas de la solución de monómero a 100 mbar y temperatura ambiente por 10 minutos por tres ciclos, rompiendo el vacío con nitrógeno entre los ciclos de eliminación de gas. Se carga entonces la solución de monómero al reactor, y entonces la mezcla de reacción es agitada y calentada a 67°C. Mientras se calienta, se carga al embudo de adición una solución de 1.50 g de mercaptoetanol (agente de transferencia de cadena, CTA) y 0.26 g de azoisobutironitrilo disueltos en 39 g de etil acetato, y se elimina el oxígeno por tres veces a 100 mbar, temperatura ambiente por 10 minutos. Cuando la temperatura del reactor alcanza 67°C, se añade en el reactor la solución de iniciador/CTA a la solución de PDMS/monómero. Se permite que la reacción ocurra por 8 horas, y entonces se suspende el calentamiento y se lleva la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente dentro de 15 minutos.

La mezcla de reacción resultante es entonces transferida por mecanismo de sifón a un matraz seco de cuello individual con tapa hermética, y se añaden 4.452 g de IEM con 0.21 g de DBTDL. Se agita la mezcla por 24 horas a temperatura ambiente, formando prepolímero anfífilico ramificado de polisiloxano que no absorbe UV. A esta solución de mezcla se añaden 100 μ L de solución de hidroxil-tetrametilen piperoniloxi en etil acetato (2 g/20 mL). Se concentra entonces la solución a 200 g (~ 50 %) usando evaporador rotativo a 30 °C y se filtra a través de papel de filtro de tamaño de poro de 1 μ m. Después de cambiar el solvente a 1-propanol, se concentra nuevamente la solución hasta la concentración deseada.

C. Síntesis de prepolímero anfífilico ramificado de polisiloxano que absorbe UV

Se dota un reactor de 1 litro con chaqueta, con embudo de adición de 500 mL, agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de muestra. Se carga entonces el reactor con 45.98 g de CE- PDMS bloqueado con IEM 80% preparado arriba y se sella el reactor. Se carga al embudo de adición una solución de 0.512 g de HEMA, 25.354 g de DMA, 1.38 g de Norbloc metacrilato, 26.034 g de TRIS, en 263 g de etil acetato. Se elimina el gas del reactor a <1 mbar por 30 minutos a temperatura ambiente con una bomba de alto vacío. Se elimina el gas de la solución de monómero a 100 mbar y temperatura ambiente por 10 minutos por tres ciclos, rompiendo el vacío con nitrógeno entre los ciclos de eliminación de gas. Se carga entonces la solución de monómero al reactor, y entonces la mezcla de reacción es agitada y calentada a 67°C. Mientras se calienta, se carga al embudo de adición una solución de 1.480 g de mercaptoetanol (agente de transferencia de cadena, CTA) y 0.260 g de azoisobutironitrilo disueltos en 38 g de etil acetato y se elimina el oxígeno tres veces a 100 mbar, temperatura ambiente por 10 minutos. Cuando la temperatura del reactor alcanza 67 °C, se añade la solución de iniciador/CTA a la solución de PDMS/monómero en el reactor. Se permite que la reacción ocurra por 8 horas, y entonces se suspende el calentamiento y se lleva la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente dentro de 15 min.

La mezcla de reacción resultante es entonces transferida por mecanismo de sifón a un matraz seco de cuello

individual con tapa hermética, y se añaden 3.841 g de isocianatoetil acrilato con 0.15 g de DBTDL. Se agita la mezcla por 24 horas a temperatura ambiente, formando un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que absorbe UV. A esta solución de mezcla se añaden 100 uL de solución de hidroxí-tetrametilen piperoniloxi en etil acetato (2 g/20 mL). Se concentra entonces la solución a 200 g (~ 50 %) usando evaporador rotativo a 30 °C y se filtra a través de papel de filtro de tamaño de poro de 1 um.

D-1: Formulación de lente con prepolímero de polisiloxano que no absorbe UV

A un matraz ámbar de 100 mL se añaden 4.31 g de solución de macrómero (que es una solución de 82.39% en 1-propanol, preparada a partir de la solución de macrómero preparada arriba por ciclos repetidos de evaporación de dilución en 1-propanol). En un vial de 20 mL, se disuelven 0.081 g de TPO y 0.045 g de DMPC en 10 g de 1-propanol y luego se transfieren a la solución de macrómero. Después de que se concentra la mezcla hasta 5.64 g usando el evaporador rotativo a 30 °C, se añaden 0.36 g de DMA y se homogeneiza a temperatura ambiente la formulación. Se obtienen 6 g de formulación D-1 clara de lente.

D-2: Formulación de lente con prepolímero de polisiloxano que absorbe UV (4% DMA)

A un matraz ámbar de 100 mL se añaden 24.250 g de solución de macrómero (43.92% en etil acetato). En una vial de 50 mL, se disuelven 0.15 g de TPO y 0.75 g de DMPC en 20 g de 1-propanol y se transfieren entonces a la solución del macrómero. Se retiran 20 g de solvente usando evaporador rotativo a 30 °C, seguido por adición de 20 g de 1-propanol. Después de dos ciclos, se concentra la mezcla hasta 14.40 g. Se añaden a esta mezcla 0.6 g de DMA y se homogeneiza la formulación a temperatura ambiente. Se obtienen 15 g de formulación de lente D-2 clara.

D-3: Formulación de lente con prepolímero de polisiloxano que absorbe UV (2% DMA / 2% HEA)

A un matraz ámbar de 100 mL se añaden 24.250 g de solución de macrómero (43.92% en etil acetato). En un vial de 50 mL, se disuelven 0.15 g de TPO y 0.75 g de DMPC en 20 g de 1-propanol y entonces se transfieren a la solución de macrómero. Se retiran 20 g de solvente usando evaporador rotativo a 30 °C, seguido por adición de 20 g de 1-propanol. Después de dos ciclos, se concentra la mezcla hasta 14.40 g. Se añaden a esta mezcla 0.3 g de DMA y 0.3 g de HEA y se homogeneiza la formulación a temperatura ambiente. Se obtienen 15 g de formulación de lente D-3 clara.

Ejemplo 8

E: Unión covalente de polímeros de recubrimientos modificados con PAE

Los monómeros que contienen grupos amina, clorhidrato de N-(3-aminopropil)metacrilamida (APMAA-HCl) o clorhidrato de N-(2-aminoetil) metacrilamida (AEMAA-HCl) son adquiridos de Polysciences y usados como se recibieron. Poli(amidoamina epiclorhidrina) (PAE) es recibida de Ashland como una solución acuosa y es usada como se recibió. Poli(acrilamida-co-ácido acrílico) (poli(AAm-co-AA) (90/10) de Polysciences, mPEG-SH de Laysan Bio, y poli(MPCco-AeMA) (es decir un copolímero de metacrililoiloxietil fosforilcolina (MPC) y aminoetilmetacrilato (AeMA)) de NOF son usados como se reciben.

Se disuelve monómero de APMAA-HCl en metanol y se añade a las formulaciones de lente D-1, D-2 y D-3 (preparadas en Ejemplo 7) hasta alcanzar una concentración de 1 % en peso.

La solución salina de empaque de reactivos es preparada disolviendo los componentes listados en la tabla 6 junto con soluciones amortiguadoras apropiadas, en agua desionizada. Después del pretratamiento en caliente, se permite que la solución salina enfrie hasta temperatura ambiente y luego se filtra usando un filtro PES de 0.2 µm.

Tabla 6

Muestra de empaque de solución salina	1	2	3	4	5
pH	7,4	7,4	7,4	8	8
PAE	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%	0,2%
Poli(AAm-co-AA) (90/10)	0,07%	0,2%	--	--	--
mPEG-SH, Mw=2000	--	--	0,3%	--	--
mPEG-SH, Mw=10000	--	--	--	0,2%	--
Poli(MPC-Co-AeMA) (90/10)	--	--	--	--	0,2%

ES 2 593 615 T3

Muestra de empaque de solución salina	1	2	3	4	5
Acondicionamiento antes de la reacción	70°C, 4h	70°C, 4h	45°C, 4h	45°C, 4h	65°C, 2h

5 Se modifican formulaciones de lente D-1, D-2 y D3 preparadas en Ejemplo 7, mediante adición del monómero APMAA-HCl (solución madre de APMMA-HCL en metanol). Se cura el lente DSM a 16mW/cm² con filtro de 330 nm mientras el lente LS es curado a 4.6mW/cm² con filtro de 380 nm.

10 Lentes DSM. Se llenan porciones hembra de moldes de lente de polipropileno con aproximadamente 75 microlitros de una formulación de lente preparada como se indica arriba, y se cierran los moldes con la porción macho del molde de lente de polipropileno (moldes de base curva). Se obtienen lentes de contacto mediante curado de los moldes cerrados por aproximadamente 5 minutos con una fuente de irradiación UV (lámpara Hamamatsu con un filtro de corte de 330 nm a una intensidad de aproximadamente 16 mW /cm²).

15 Lentes LS. Los lentes LS son preparados por moldeo por fundición de una formulación de lente preparada como se indicó arriba en un molde reutilizable, similar al molde mostrado en las Figs. 1-6 en los documentos de EEUU Nos.7,384,590 y 7,387,759 (Figs. 1-6). El molde comprende una mitad hembra de molde hecha de cuarzo (o CaF₂) y una mitad macho de molde hecha de vidrio (o PMMA). La fuente de irradiación UV es una lámpara Hamamatsu con un filtro de corte de 380 nm a una intensidad de aproximadamente 4.6 mW /cm². La formulación de lente en el molde es irradiada con irradiación UV por aproximadamente 30 segundos.

Se cura la formulación de lente D-1 (de Ejemplo 7) modificada con APMAA-HCl, de acuerdo con los métodos DSM y LS descritos arriba, mientras las formulaciones de lente D-2 o D-3 (de Ejemplo 7) son curadas de acuerdo al método LS descrito arriba.

20 Los lentes moldeados son sometidos a extracción en metil etil cetona, hidratados y empacados en una de las soluciones salinas descritas en la tabla 6. Se colocan los lentes en una concha de polipropileno de empaque de lentes con 0.6 mL de la solución salina IPC (se añade la mitad de la solución salina antes de insertar el lente). Se sella entonces la ampolla con lámina y somete a calentamiento en el autoclave por 30 min a 121°C.

25 La evaluación de la superficie de lente muestra que ninguno de los lentes de prueba tenía adherencia de residuos. Cuando se observa bajo microscopio de campo oscuro, no son visibles líneas de ruptura después de frotar los lentes entre los dedos.

Se miden la capacidad superficial de humectación (WBUT), lubricidad, y ángulo de contacto de lente y en la tabla 7 se resumen los resultados.

Tabla 7

Formulaciones de lente para hacer lentes	Solución salina ¹	WBUT (segundo)	Lubricidad	Ángulo de contacto [°]
D1 como control (libre de APMAA)	1	0	4-5	114
	3	0	4	119
D1 w/1% APMAA	1	10	0-1	104
	3	2	0-1	99
D2 como control (libre de APMAA)	1	0	4-5	115
	3	0	3	107
	4	0 ²	3-4 ²	116 ²
D2 w/1% APMAA	1	5	2-3	90
	3	6	1	95
	4	5-10 ²	3 ²	106 ²

30

Formulaciones de lente para hacer lentes	Solución salina ¹	WBUT (segundo)	Lubricidad	Ángulo de contacto [°]
D3 como control (libre de APMAA)	1	1 ²	3-4 ²	105 ²
	2	5 ²	3-4 ²	94 ²
	3	0 ²	3 ²	112 ²
	4	12 ²	3 ²	36 ²
	5	4 ²	3 ²	102 ²
D3 w/1% APMAA	1	0 ²	4 ²	103 ²
	2	9 ²	3-4 ²	97 ²
	3	14 ²	2-3 ²	91 ²
	4	15 ²	3 ²	54 ²
	5	13 ²	2 ²	69 ²

1. El número es el número de empaque de la solución salina mostrado en la tabla 5.
2. Lentes LS.

Los lentes probados son hechos de acuerdo con el método DSM, a menos que se especifique de otro modo. La lubricidad es clasificada contra una escala cualitativa de 0 a 4 donde el número inferior indica mayor lubricidad. En general, las propiedades de superficie de lente mejoran algo después de la aplicación del recubrimiento en el empaque.

Ejemplo 9

Los lentes se fabrican usando formulación de lente D-2 (Ejemplo 7) a la cual se ha añadido monómero APMAA hasta una concentración de 1%. Los lentes LS son preparados por moldeo por fundición a partir de una formulación para lente preparada como se indica arriba en un molde reutilizable, de modo similar al molde mostrado en las Figs. 1-6 en los documentos de EEUU Nos.7,384,590 y 7,387,759 (Figs. 1-6). El molde comprende una mitad de molde hembra hecha de vidrio y una mitad de molde macho hecha de cuarzo. La fuente de radiación UV es una lámpara Hamamatsu con un filtro de corte de 380 nm a una intensidad de aproximadamente 4.6 mW /cm². La formulación de lente en el molde es irradiada con radiación UV por aproximadamente 30 segundos.

Los lentes moldeados en fundido son sometidos a extracción con metil etil cetona (MEK), empacados en agua, recubiertos con ácido poliacrílico (PAA) sumergiendo los lentes en una solución de propanol de PAA (0.0044% en peso, acidificada con ácido fórmico hasta aproximadamente pH 2.5), e hidratándolos en agua.

La solución salina IPC es preparada a partir de una composición que contiene aproximadamente 0.07% de PAAm-PAA y suficiente PAE para suministrar un contenido inicial de azetidinio de aproximadamente 8.8 milimol equivalentes /litro (~ 0.15% en PAE), bajo condiciones de pre-reacción de 8 horas a aproximadamente 60°C. Se añaden entonces 10 ppm de peróxido de hidrógeno a las soluciones salinas IPC para prevenir el crecimiento de carga biológica y se filtran las soluciones salinas IPC usando un filtro de membrana de poliéter sulfona [PES] de 0.22 micrones. Los lentes son colocados en una concha de polipropileno de empaque para lentes con 0.6 mL de la solución salina IPC (la mitad de la solución salina es añadida antes de insertar el lente). Se sella entonces la ampolla con lámina y se calienta en autoclave por 30 min a 121°C.

La evaluación de la superficie de lente muestra que ninguno de los lentes de prueba tenía adherencia de residuos. Cuando se observa bajo microscopio de campo oscuro, no son visibles líneas de ruptura después de frotar los lentes entre los dedos. La capacidad de humectarse de la superficie del lente (WBUT) es mayor a 10 segundos, la lubricidad es calificada como "1", y el ángulo de contacto es aproximadamente 20°.

Ejemplo 10

Síntesis de copolímero anfifílico ramificado que absorbe UV

Se dota un reactor de 1 litro con chaqueta, con embudo de adición de 500 mL, agitación desde la parte superior, condensador de reflujo con adaptador de entrada para nitrógeno/vacío, termómetro y adaptador para toma de

muestra. Se cargan al reactor 89.95 g de polisiloxano al que se han introducido parcialmente grupos funcionales etilénicos, preparado en el Ejemplo 2, A-1.3 y entonces se elimina el gas bajo vacío inferior a 1 mbar a temperatura ambiente por aproximadamente 30 minutos. Se carga al embudo de adición de 500 mL la solución de monómero preparada mezclando 1.03 g de HEMA, 50.73 g de DMA, 2.76 g de Norbloc metacrilato, 52.07 g de TRIS, y 526.05 g de etil acetato, seguido de una eliminación de gas bajo vacío de 100 mbar a temperatura ambiente por 10 minutos y entonces se llena nuevamente con gas nitrógeno. Se elimina el gas a la solución de monómero con las mismas condiciones por dos ciclos adicionales. Se carga entonces la solución de monómero al reactor. Se calienta la mezcla de reacción a 67°C con agitación adecuada. Mientras se calienta, se carga al embudo de adición una solución compuesta por 2.96 g de mercaptoetanol (agente de transferencia de cadena, CTA) y 0.72 g de dimetil 2,2'-azobis(2-metilpropionato) (V-601 -iniciador) y 76.90 g de etil acetato, seguido por el mismo procedimiento de eliminación de gas que el de la solución de monómero. Cuando la temperatura del reactor alcanza 67°C, se añade también la solución de iniciador/CTA al reactor. La reacción es ejecutada a 67°C por 8 horas. Una vez se ha completado la copolimerización, se baja la temperatura del reactor hasta temperatura ambiente.

Síntesis de prepolímero anfifílico ramificado que absorbe UV

A la solución de copolímero preparada arriba se introducen grupos funcionales etilénicos para formar un prepolímero anfifílico ramificado, mediante adición de 8.44 g de IEM (o 2-isocianatoetil metacrilato en una cantidad molar equivalente deseada) en presencia de 0.50 g de DBTDL. Se agita la mezcla a temperatura ambiente bajo una condición sellada por 24 horas. El prepolímero preparado es entonces estabilizado con 100 ppm de hidroxitetrametilen piperoniloxi antes de concentrar la solución hasta 200 g (~50%) y filtrado a través de un papel de filtro con tamaño de poro de 1µm. Después de cambiar el solvente de reacción a 1-propanol mediante repetidos ciclos de evaporación y dilución, la solución está lista para ser usada para formulación. El contenido de sólidos es medido por la eliminación del solvente en horno al vacío a 80 °C.

Preparación de formulación de lente

Se prepara una formulación de lente que tenga la siguiente composición: 71% en peso de prepolímero preparado arriba; 4% en peso de DMA; 1 % en peso de TPO; 1 % en peso de DMPC; 1% en peso de Brij 52 (como punto de partida), y 22% en peso de 1-PrOH.

Preparación de lente

Se fabrican lentes por moldeo por fundición de la formulación para lente preparada arriba usando moldes reutilizables, de modo similar al molde mostrado en las Figs. 1-6 en los documentos de EEUU Nos.7,384,590 y 7,387,759 (Figs. 1-6), bajo limitación espacial de irradiación UV. El molde comprende una mitad hembra de molde hecha de vidrio y una mitad macho de molde hecha de cuarzo. La fuente de irradiación UV es una lámpara Hamamatsu con un filtro de corte de 380 nm a una intensidad de aproximadamente 4.6 mW /cm². La formulación de lente en el molde es irradiada con irradiación UV por aproximadamente 30 segundos.

Los lentes moldeados por fundición son sometidos a extracción con metil etil cetona (MEK), enjuagados en agua, recubiertos con ácido poliacrílico (PAA) sumergiendo los lentes en una solución de propanol de PAA (0.004% en peso, acidificada con ácido fórmico hasta aproximadamente pH 2.0), e hidratándolos en agua.

La solución salina IPC es preparada a partir de una composición que contiene aproximadamente 0.07% de PAAm-PAA y suficiente PAE para suministrar un contenido inicial de azetidinio de aproximadamente 8.8 milimole equivalentes /litro (~0.15% de PAE) bajo condiciones de pre-reacción de 6 horas a aproximadamente 60°C. Se añaden entonces 5 ppm de peróxido de hidrógeno a la solución salina IPC para prevenir un crecimiento de carga biológica y las soluciones salinas IPC son filtradas usando un filtro de membrana de poliéter sulfona [PES] de 0.22 micrones.

Los lentes son colocados en una concha de polipropileno de empaque para lentes con 0.6 mL de la solución salina IPC (la mitad de la solución salina es añadida antes de insertar el lente). Se sella entonces la ampolla con lámina y se calienta en autoclave por 30 min a 121°C.

Caracterización del lente

Los lentes obtenidos tienen las siguientes propiedades: E'~0.82 MPa; DK_c~159.4 (usando Iotraficon B como lentes de referencia, un espesor promedio en el centro de 80 µm y una Dk intrínseca de 110); IP~2.3; agua %~26.9; y UVA/UVB %T~4.6/0.1.

REIVINDICACIONES

1. Un prepolímero anfifílico ramificado, que comprende:

5 de 5% a 75%, preferiblemente de 10% a 65%, más preferiblemente de 15% a 55%, incluso más preferiblemente de 20% a 45%, en peso de unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, que puede ser polimerizado para formar un homopolímero que es soluble en agua o puede absorber por lo menos 10 % en peso de agua; de 1% a 85%, preferiblemente de 2.5% a 75%, más preferiblemente de 5% a 65%, en peso de unidades de entrecruzamiento de polisiloxano derivadas de por lo menos un agente que entrecruza polisiloxano, que tiene dos o más grupos terminales etilénicamente insaturados;

10 de 2% a 48%, preferiblemente de 3% a 38%, más preferiblemente de 4% a 28%, en peso de cadenas colgantes de polisiloxano cada una de las cuales está terminada con un grupo etilénicamente insaturado; y

de 0.25% a 5%, preferiblemente de 0.5% a 4%, más preferiblemente de 0.75% a 3%, incluso más preferiblemente de 1% a 2%, en peso de unidades de transferencia de cadena derivadas de un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT.

15 2. El prepolímero anfifílico ramificado de la reivindicación 1, en la que el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano es obtenido por:

(i) polimerización de una composición que puede ser polimerizada para obtener un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano, en el que la composición que puede ser polimerizada comprende

(a) un polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, en el que el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos es una mezcla de productos de reacción obtenidos por reacción de un primer monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un primer grupo funcional reactivo, con una compuesto de polisiloxano con grupos funcionales que tiene dos o más segundos grupos funcionales reactivos a una relación molar equivalente, $R_{\text{Equivalente}}$, de 40% a 95%, preferiblemente de 50% a 95%, más preferiblemente de 60% a 92%, incluso más preferiblemente de 70% a 90%, en el que cada primer grupo funcional reactivo reacciona con un segundo grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar una unión o enlace covalente, en el que la mezcla de productos de reacción comprende por lo menos un agente que entrecruza polisiloxano que tiene por lo menos dos grupo etilénicamente insaturados y por lo menos un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano que tiene por lo menos un segundo grupo funcional reactivo y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado,

(b) por lo menos un monómero vinílico hidrofílico como se definió en la reivindicación 1,

30 (c) opcionalmente, pero preferiblemente, un monómero vinílico hidrófobo que puede ser polimerizado para formar un homopolímero que es insoluble en agua o puede absorber menos de 10% en peso de agua, más preferiblemente, un monómero vinílico hidrófobo voluminoso,

(d) un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT, en el que el agente de transferencia de cadena opcionalmente, pero preferiblemente, incluye un tercer grupo funcional reactivo, y

35 (e) un iniciador por radicales libres; y

40 (ii) introducción de grupos funcionales etilénicos al copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano haciéndolo reaccionar con un segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un cuarto grupo funcional reactivo, que reacciona con un segundo o tercer grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar una unión covalente, formando con ello el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano.

3. El prepolímero anfifílico ramificado de la reivindicación 2, en el que la composición que puede ser polimerizada comprende:

(a) de 10% a 94%, preferiblemente de 20% a 80%, más preferiblemente de 40% a 65%, en peso del polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos;

45 (b) de 5% a 75%, preferiblemente de 10% a 65%, más preferiblemente de 15% a 55%, incluso más preferiblemente de 20% a 45%, en peso de por lo menos un monómero vinílico hidrofílico;

(c) de 0 a 55%, preferiblemente de 5% a 45%, más preferiblemente de 10% a 40%, incluso más preferiblemente de 15% a 30%, en peso de un monómero vinílico hidrófobo voluminoso;

(d) de 0.25% a 5%, preferiblemente de 0.5% a 4%, más preferiblemente de 0.75% a 3%, incluso más

preferiblemente de 1% a 2%, en peso de un agente de transferencia de cadena diferente a un agente RAFT, en el que el agente de transferencia de cadena opcionalmente, pero preferiblemente, incluye un grupo funcional reactivo;

5 (e) de 0 a 5% en peso, preferiblemente de 0.2% a 4% en peso, más preferiblemente de 0.3% a 2.5% en peso, incluso más preferiblemente de 0.5% a 1.8%, en peso de un compuesto que puede ser polimerizado que absorbe UV; y

(f) de 0.1% a 5%, preferiblemente de 0.2% a 4%, más preferiblemente de 0.3% a 3%, incluso más preferiblemente de 0.4% a 1.5%, en peso de un iniciador por radicales libres,

en el que los porcentajes en peso de los componentes listados arriba están referidos al peso combinado de todos los componentes que pueden ser polimerizados.

10 4. El prepolímero anfílico ramificado de las reivindicaciones 2 o 3, en el que el monómero vinílico hidrofílico es libre de grupo funcional reactivo capaz de participar en una reacción de acoplamiento con el segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales.

15 5. El prepolímero anfílico ramificado de las reivindicaciones 2 o 3, en el que la composición que puede ser polimerizada comprende un primer monómero vinílico hidrofílico libre de cualquier grupo funcional reactivo capaz de participar en una reacción de acoplamiento con el segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales, y una segundo monómero vinílico hidrofílico que tiene un grupo funcional reactivo capaz de participar en la reacción de acoplamiento con el segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales, en el que el primer y segundo monómeros vinílicos hidrofílicos están presentes en la composición que puede ser polimerizada en una relación de 5:1 a 30:1.

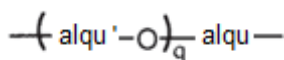
20 6. El prepolímero anfílico ramificado de la reivindicación 5, en el que el primer monómero vinílico hidrofílico es seleccionado del grupo consistente en N,N-dimetil (met)acrilamida, N-metil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-etil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-metil-5-metilen-2-pirrolidona, 1-etil-5-metilen-2-pirrolidona, 5-metil-3-metilen-2-pirrolidona, 5-etil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-n-propil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-n-propil-5-metilen-2-pirrolidona, 1-isopropil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-isopropil-5-metilen-2-pirrolidona, 1-n-butil-3-metilen-2-pirrolidona, 1-tert-butil-3-metilen-2-pirrolidona, 25 dimetilaminoetil (met)acrilato, N-vinil-2-pirrolidona, un alcoxi C₁-C₄- polietilen glicol (met)acrilato, N-vinil formamida, N-vinil acetamida, N-vinil isopropilamida, Nvinil-N-metil acetamida, y mezclas de ellos; y en el que el segundo monómero vinílico hidrofílico es seleccionado el grupo consistente en alquilo C₁-C₄ sustituido con hidroxilo (met)acrilato, alquilo C₁-C₄ sustituido con hidroxilo (met)acrilamida, alquilo C₁-C₄ sustituido con amino (met)acrilato, alquilo C₁-C₄ sustituido con amino (met)acrilamida, alil alcohol, alil amina, y mezclas de ellos.

30 7. el prepolímero anfílico ramificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en el que el compuesto de polisiloxano con grupos funcionales que tiene dos o más segundos grupos funcionales reactivos está definido por las fórmulas (1) o (2)

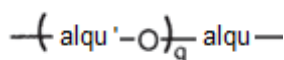


35 en las cuales

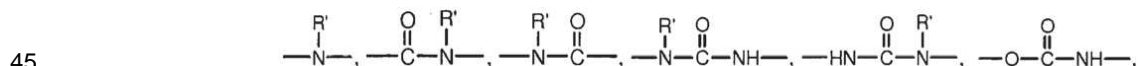
G₁ y G₂ independientemente uno de otro son un radical divalente alquileno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, un radical divalente de

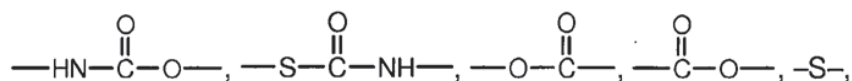


40 en el cual q es un entero de 1 a 5 y alqu y alqu' independientemente uno de otro son un radical alquileno divalente C₁-C₆, o un radical divalente de -R¹-X¹-E-X²-R²- en el cual R¹ y R² son independientemente uno de otro un radical alquileno divalente C₁-C₁₀ lineal o ramificado, o un radical divalente de

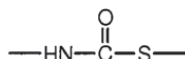


como se definió arriba, X¹ y X² independientemente uno de otro son un enlace seleccionado del grupo consistente en -O-

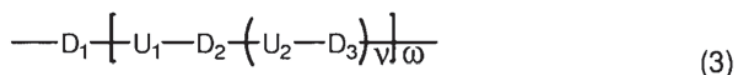




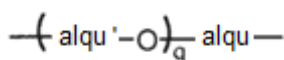
y



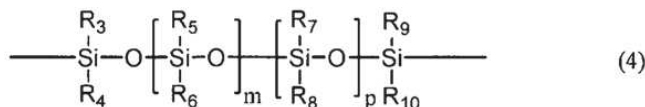
- 5 en las cuales R' es H o alquilo C₁-C₈, E es un diradical alquilo, un diradical cicloalquilo, un diradical alquilocicloalquilo, un diradical alquilarilo, o un diradical arilo con hasta 40 átomos de carbono que pueden tener enlaces éter, tio, o amina en la cadena principal; PDMS es un radical divalente de polisiloxano de fórmula (3)



- 10 en la cual v es 0 o 1, ω es un entero de 0 a 5, U₁ y U₂ representan independientemente uno de otro un radical divalente de -R¹-X¹-E-X²-R²- como se definió arriba o un radical divalente de



- 15 como se definió arriba, D₁, D₂ y D₃ son independientemente uno de otro un radical divalente seleccionado del grupo consistente en -(CH₂CH₂O)_t-CH₂CH₂- en el cual t es un entero de 3 a 40, -CF₂-(OCF₂)_a-(OCF₂CF₂)_b-OCF₂- en el cual a y b son independientemente uno de otro un entero de 0 a 10 siempre que a+b sea un número en el intervalo de 10 a 30, y un grupo divalente de la fórmula (4)



- 20 en la cual R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈, R₉, y R₁₀, independientemente uno de otro, son alquilo C₁-C₁₀, aminoalquilo C₁-C₁₀, hidroxialquilo C₁-C₁₀, éter C₁-C₁₀, fenilo sustituido con alquilo C₁-C₄ o con alcoxi C₁-C₄, fluoroalquilo C₁-C₁₀, fluoroéter C₁-C₁₀, radical arilo C₆-C₁₈, ciano(alquilo C₁-C₁₂), -alqu-(OCH₂CH₂)_n-OR¹¹, en el cual alqu es un radical alquileno divalente C₁-C₆, R₁₁ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆, y n es un entero de 1 a 10; m y p independientemente uno de otro son un entero de 0 a 350 y (m+p) es de 1 a 700, con la condición de que por lo menos uno de D₁, D₂ y D₃ están representados por la fórmula (3);

CR es un radical orgánico multivalente que tiene una valencia de a1;

a1 es un entero de 3, 4 o 5; y

- 25 FG es seleccionado del grupo consistente en grupo amino (-NHR como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo anhídrido ácido, grupo aldehído, grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, grupos tiol (-SH), y amida (-CONH₂).

- 30 8. The prepolímero anfífilico ramificado de la reivindicación 7, en el que el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos es obtenido por reacción del primer monómero vinílico que tiene grupos funcionales etilénicos con el compuesto de polisiloxano con grupos funcionales de fórmula (1) en una relación molar equivalente de 70% a 90%.

- 35 9. El prepolímero anfífilico ramificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que la composición que puede ser polimerizada comprende un monómero vinílico hidrófobo voluminoso seleccionado existente en N-[tris(trimetilsiloxi)silil propil]-(met)acrilamida; N-[tris(dimetilpropilsiloxi)-sililpropil] (met)acrilamida; N-[tris(dimetilfenilsiloxi)-sililpropil] (met)acrilamida; N-[tris(dimetiletilsiloxi)sililpropil] (met)acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil)-2-metil acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil) acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(bis(trimetilsililoxi)metilsilil)propiloxi)propil) acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil)-2-metil acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil)acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N-(2-hidroxi-3-(3-(tris(trimetilsililoxi)silil)propiloxi)propil)acrilamida; N-[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N-[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(t-

butildimetilsilil)propiloxi)propil]-2-metil acrilamida; N,N-bis[2-hidroxi-3-(3-(t-butildimetilsilil)propiloxi)propil]acrilamida; 3-metacriloxi propilpentametildisiloxano; tris(trimetilsililoxi)sililpropil metacrilato (TRIS); (3-metacriloxi-2-hidroxi)propiloxi)propilbis(trimetilsililoxi)metilsilano); (3-metacriloxi-2-hidroxi)propiloxi)propiltris(trimetilsililoxi)silano; 3-metacriloxi-2-(2-hidroxi)propiloxi)propilbis(trimetilsililoxi)metilsilano; N-2-metacriloxietil-O-(metilbis-trimethylsiloxi-3-propil)silil carbamato; 3-(trimetilsilil)propilvinil carbonato; 3-(viniloxycarbonil)propiltris(trimetilsililoxi)silano; 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propilvinil carbamato; 3-[tris(trimetilsililoxi)silil] propil alil carbamato; 3-[tris(trimetilsililoxi)silil]propil vinil carbonato; t-butildimetil-sililoxietil vinil carbonato; trimetilsililmetil vinil carbonato; t-butil (met)acrilato, ciclohexilacrilato, isobornil metacrilato, un monómero vinílico que contiene polisiloxano que tiene 3 a 8 átomos de silicio, y combinaciones de ellos .

10. El prepolímero anfifílico ramificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que el primer grupo funcional reactivo, los segundos grupos funcionales reactivos del compuesto de polisiloxano con grupos funcionales, el tercer grupo funcional reactivo del agente de transferencia de cadena, y el cuarto grupo funcional reactivo, independientemente uno de otro, son seleccionados del grupo consistente en grupo amino (-NHR' como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo anhídrido, grupo aldehído, grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, grupos amida (-CONH₂), y combinaciones de ellos, más preferiblemente seleccionados del grupo consistente en grupo amino (-NHR' como se definió arriba), grupo hidroxilo, grupo ácido carboxílico, grupos haluro de ácido (-COX, X= Cl, Br, o I), grupo azlactona, grupo isocianato, grupo epoxi, grupo aziridina, y combinaciones de ellos, siempre y cuando un primero o cuarto grupo funcional reactivo pueda reaccionar con un segundo o tercer grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar un enlace covalente .

11. El prepolímero anfifílico ramificado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 10, en el que primer y segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales independientemente uno de otro son seleccionados del grupo consistente en hidroxialquil C₁ a C₆ (met)acrilato, hidroxialquil C₁ a C₆ (met)acrilamida, aminoalquil C₁ a C₆ (met)acrilato, alilalcohol, alilamina, aminoalquil C₁ a C₆ (met)acrilamida, aziridinil alquil C₁-C₁₂ (met)acrilato (por ejemplo 2-(1-aziridinil) etil (met)acrilato, 3-(1-aziridinil) propil (met)acrilato, 4-(1-aziridinil) butil (met)acrilato, 6-(1-aziridinil) hexil (met)acrilato, o 8-(1-aziridinil) octil (met)acrilato), glicidil (met)acrilato, ácido alquilo C₁ a C₆ (met)acrílico, haluro de ácido (met)acrílico (-COX, X= Cl, Br, o I), isocianatoalquil C₁ a C₆ (met)acrilato, 2-vinil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4-metil-4-etil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-butil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4,4-dibutil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-dodecil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-difenil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-pentametilen-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4,4-tetrametilen-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4,4-dietil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4-metil-4-nonil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-fenil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-isopropenil-4-metil-4-benzil-1,3-oxazolin-5-ona, 2-vinil-4,4-pentametilen-1,3-oxazolin-5-ona, y 2-vinil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-6-ona, con 2-vinil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona (VDMO), 2-isopropenil-4,4-dimetil-1,3-oxazolin-5-ona (IPDMO), y combinaciones de ellos.

12. Un método para hacer lentes de contacto de hidrogel de silicona, que comprende los pasos de:

(i) obtención de un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11;

(ii) uso del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano para preparar una composición que forma lente que comprende

(a) de 60% a 99%, preferiblemente de 75% a 95%, más preferiblemente de 85% a 95%, en peso del prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano,

(b) de 0.1% a 5% en peso de un iniciador por radicales libres, y

(c) de 0 a 20% en peso de por lo menos un componente que puede ser polimerizado seleccionado del grupo consistente en un monómero vinílico hidrofílico, un monómero vinílico que contiene silicona, un macrómero vinílico que contiene silicona con un único grupo etilénicamente insaturado, un monómero vinílico hidrófobo, un agente que entrecruza polisiloxano lineal terminado con dos grupos etilénicamente insaturados, un agente de entrecruzamiento que tiene un peso molecular inferior a 700 Daltons, un agente que absorbe UV que puede ser polimerizado, y mezclas de ellos;

en el que los porcentajes en peso de los componentes (a)-(c) están referidos a la cantidad total de todos los componentes que pueden ser polimerizados (incluyendo aquellos no listados arriba) en la composición que forma lente;

(iii) introducción de la composición que forma lente en un molde, en la que el molde tiene una primera mitad de molde con una primera superficie de moldeo que define la superficie anterior de un lente de contacto y una segunda mitad de molde con una segunda superficie de moldeo que define la superficie posterior del lente de contacto, en la que dicha primera y segunda mitad de molde están configuradas para recibirse a otra, tal que se forma una cavidad

para recibir el material que forma lente, entre dicha primera y segunda superficies de moldeo; y

(iv) polimerización del material que forma lente en la cavidad para formar un lente de contacto de hidrogel de silicona.

5 13. El método de la reivindicación 12, en el que el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano es obtenido de acuerdo con un proceso que comprende los pasos de:

10 (i) obtención de un polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos, en la que el polisiloxano que tiene parcialmente grupos funcionales etilénicos es una mezcla de productos de reacción obtenidos por reacción de un primer monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un primer grupo funcional reactivo, con un compuesto de polisiloxano con grupos funcionales que tiene dos o más segundos grupos funcionales reactivos en una relación molar equivalente de 40% a 95%, en el que cada primer grupo funcional reactivo reacciona con un segundo grupo funcional reactivo en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar una unión o enlace covalente, en el que la mezcla de productos de reacción comprende por lo menos un agente que entrecruza polisiloxano que tiene por lo menos dos grupos etilénicamente insaturados y por lo menos un monómero o macrómero vinílico de polisiloxano que tiene por lo menos un segundo grupo funcional reactivo y por lo menos un grupo etilénicamente insaturado;

15 (ii) uso del copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano para preparar una composición que puede ser polimerizada, en el que la composición que puede ser polimerizada comprende por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, un agente de transferencia de cadena que no es un agente RAFT y opcionalmente (pero preferiblemente) incluye un tercer grupo funcional reactivo, y un iniciador por radicales libres;

20 (iii) polimerización de la composición que puede ser polimerizada para formar un copolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que comprende unidades monoméricas hidrofílicas derivadas de dicho por lo menos un monómero vinílico hidrofílico, unidades de agente que entrecruza polisiloxano derivadas del agente que entrecruza polisiloxano, cadenas colgantes de polisiloxano terminadas cada una con un segundo grupo funcional reactivo y derivadas del monómero o macrómero vinílico de polisiloxano, y unidades de transferencia de cadena con o sin terceros grupos funcionales reactivos derivados del agente de transferencia de cadena;

25 (iv) reacción del copolímero ramificado de polisiloxano con un segundo monómero vinílico que introduce grupos funcionales que tiene un cuarto grupo funcional reactivo, el cual reacciona con un segundo o tercer grupo funcional reactivo del copolímero ramificado de polisiloxano en presencia o ausencia de un agente de acoplamiento para formar una unión covalente, formando con ello el prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano que tiene cadenas colgantes de polisiloxano, cada una de las cuales está terminada en un grupo etilénicamente insaturado.

30 14. El método de las reivindicaciones 12 o 13, en el que el molde es un molde reutilizable, en el que el material que forma lente en la cavidad es curado por vía actínica bajo una limitación espacial de radiación actínica, para formar un lente de contacto de hidrogel de silicona.

35 15. Un lente de contacto de hidrogel de silicona que comprende un material polimérico que es un producto de polimerización de una composición que forma lente, que incluye un prepolímero anfifílico ramificado de polisiloxano de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.