

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 673 569**

51 Int. Cl.:

**G02B 1/04** (2006.01)

**B29D 11/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.12.2013 PCT/IB2013/003007**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092467**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.12.2013 E 13854196 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.03.2018 EP 3084484**

54 Título: **Composición polimérica y métodos que utilizan dicha composición polimérica para elaborar lentes oftálmicas**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.06.2018**

73 Titular/es:  
**ESSILOR INTERNATIONAL (100.0%)  
147, rue de Paris  
94220 Charenton-le-Pont, FR**

72 Inventor/es:  
**VALERI, ROBERT y  
BITEAU, JOHN**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 673 569 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

Composición polimérica y métodos que utilizan dicha composición polimérica para elaborar lentes oftálmicas

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición polimérica de elaboración de lentes oftálmicas, a métodos de elaboración de una lente oftálmica que comprende dicha composición polimérica y a las lentes oftálmicas obtenidas mediante dichos métodos.

**Antecedentes**

10 Las lentes oftálmicas plásticas son muy conocidas y de uso común. En la actualidad existen dos categorías principales de lentes plásticas, la primera donde el plástico representa un polímero termoplástico y la segunda donde el plástico representa un polímero termoestable resultado de la polimerización de una composición polimerizable que comprende un monómero y/u oligómero que sean capaces de polimerizar con activación térmica o actínica para formar un polímero.

15 Normalmente en el campo oftálmico las lentes termoplásticas se obtienen mediante un proceso de inyección y las lentes termoestables se obtienen mediante un proceso de fundición. El polímero termoestable representa una red polimérica formada por la reacción química de monómeros, donde al menos uno de los cuales tiene dos o más grupos reactivos por molécula (esto significa una funcionalidad igual o superior a dos), y que se presenta en cantidades relativas tales que se forma un gel como una conversión particular durante la síntesis. En una forma simbólica, se puede afirmar que se obtiene un polímero umbral mediante la homopolimerización de una molécula Af (donde f es igual o superior a 2, y representa el número de grupos funcionales/reactivos por molécula A), o la polimerización de una molécula Af por reacción con una molécula Bg, y están presentes en una proporción particular de manera que se formará un gel.

20 De esta manera, la red polimérica se forma de manera irreversible, la síntesis de un polímero termoestable se lleva a cabo para producir el material final con la forma deseada. Por lo tanto, el polímero y el moldeo final se llevan a cabo en el mismo proceso. Esto representa una desventaja en la industria oftálmica. De hecho, para elaborar una lente de material termoestable, los monómeros utilizados para obtener este material se funden entre dos moldes que tienen las geometrías superficiales requeridas. El número de combinación de las geometrías superficiales necesarias en la lente oftálmica es demasiado amplio para tener un molde específico para una lente específica de acuerdo con la prescripción de un usuario, y/o de acuerdo con la geometría de la montura donde se va a montar dicha lente. Así pues, en el proceso tradicional las lentes oftálmicas se elaboran mediante un proceso sustractivo, donde en primer lugar la lente se funde tiene una forma redonda como una lente semiacabada o acabada, y después esta forma redonda se somete a varios pasos como el acabado superficial y perfilado para proporcionar una lente final (con menos material polimérico que la forma redonda de la lente inicial) adaptada a la prescripción de un usuario y adaptada para que se pueda montar en la montura elegida por dicho usuario. Así pues, parte del material termoestable inicial se pierde y este consumo de material representa un problema económico y medioambiental.

35 Los métodos y dispositivos de elaboración aditiva han pasado a ser muy conocidos en diversas industrias para producir partes y productos elaborados anteriormente utilizando técnicas de elaboración sustractiva, tal como la mecanización tradicional. La aplicación de este tipo de métodos de elaboración no se ha aplicado de manera sistemática.

40 La expresión «elaboración aditiva» se refiere a una tecnología de elaboración tal como se define según la norma internacional ASTM 2792-12, que menciona un proceso de unión de materiales para generar objetos a partir de datos de modelos 3D, normalmente capa sobre capa, en contraposición a las metodologías de elaboración sustractiva, tales como el mecanizado tradicional.

45 El método de elaboración aditiva se puede seleccionar, sin carácter limitante, a partir de la lista constituida por estereolitografía, estereolitografía en máscara o estereolitografía por proyección por máscara, inyección de chorro polimérico, sinterizado láser por barrido o SLS (por sus siglas en inglés), fundido láser por barrido o SLM (por sus siglas en inglés), modelado por deposición fundida o FDM (por sus siglas en inglés).

50 Las tecnologías de elaboración aditiva comprenden procesos que crean objetos por yuxtaposición de elementos volumétricos de acuerdo con una disposición predeterminada que se puede definir en un archivo CAD (siglas en inglés de Diseño Asistido por Ordenador). Se entiende que tal yuxtaposición es resultado de operaciones secuenciales de manera que se crea una capa de material sobre una capa de material obtenida previamente y/o yuxtaponiendo un elemento volumétrico de material al lado de un elemento volumétrico obtenido previamente.

La principal ventaja de esta técnica es su capacidad de crear casi cualquier forma o característica geométrica. Convenientemente, la utilización de tales métodos de elaboración aditiva proporciona mucha más libertad durante el paso determinante.

Por tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición polimérica para elaborar lentes oftálmicas transparentes por polimerización de una composición polimerizable que comprende al menos un monómero u oligómero (A) y un monómero (B), siendo posible utilizar dicha composición en un proceso de fundición tradicional utilizando dos moldes o en un proceso de elaboración aditiva, más específicamente en estereolitografía, estereolitografía en máscara, estereolitografía por proyección por máscara o inyección de chorro polimérico, utilizando un dispositivo de impresión 3D.

Otra desventaja de la composición polimerizable utilizada normalmente en la industria oftálmica tradicional está asociada al fenómeno de contracción. A un nivel de conocimiento general, se podría definir la contracción como la reducción en el tamaño de una parte después de que haya pasado de un estado líquido a un estado sólido. Por tanto, para una composición polimérica obtenida por polimerización de una composición polimerizable, durante el ciclo de curado, el material termoestable experimenta la deformación residual y tensiones debida a la contracción de la matriz. La contracción puede tener un origen térmico y/o químico. La contracción química es una consecuencia directa de la reticulación del polímero termoestable.

Cuando una composición polimerizable se contrae, los materiales de los objetos pueden cambiar sus propiedades fundamentales. La contracción puede provocar cambios en la geometría y la contracción de una parte del objeto también inducirá una acumulación de tensión interna. Los objetos que tienen una acumulación de tensión interna tienden a un estado más relajado cambiando su geometría. Esto es especialmente problemático cuando se elaboran productos, tales como lentes oftálmicas. En particular, es crucial que las lentes oftálmicas sean transparentes y que su configuración geométrica se mantenga durante la elaboración. Normalmente, la configuración geométrica de una lente oftálmica comprende una primera superficie y una segunda superficie que pueden tener curvaturas complejas. Cualquier contracción o distorsión de estas curvaturas podría afectar a la propiedad óptica de la lente.

En los procesos de elaboración tradicional, tales como el fundido en molde, se sabe que todas las resinas se contraen durante la polimerización, y esto está compensado normalmente por el diseño del molde. En los procesos de elaboración sustractiva tradicionales que conllevan un paso de procesamiento posterior, los pasos de elaboración sustractiva compensan cualquier contracción. Sin embargo, para evitar el paso prolongado de procesamiento posterior utilizado en la elaboración sustractiva, se prefiere que la geometría del objeto no cambie desde la deposición hasta el curado final. En una solución conocida, se ha utilizado un programa de software tal como CAD para predecir o modelar la cantidad de contracción que un producto experimentaría cuando se produce mediante elaboración aditiva. Esta solución es compleja porque se debe adaptar a cada material y forma del artículo. Por lo tanto, se necesita reducir o controlar la contracción de una lente oftálmica durante la elaboración aditiva a la vez que se mantiene la estabilidad geométrica de la lente oftálmica. La constitución física de vóxeles en las tecnologías de elaboración aditiva utiliza clásicamente un medio físico para inducir variaciones geométricas en los vóxeles durante el proceso de fabricación. El medio físico puede incluir introducir variaciones térmicas y/o lumínicas. Desafortunadamente, dicho medio genera normalmente una contracción dimensional a escala de los vóxeles individuales y también creación de tensión macroscópica a escala del objeto producido por el proceso de elaboración aditiva. El documento WO 03/016030 A1 divulga un proceso de impresión 3D adecuado para generar componentes ópticos. El proceso emplea en los ejemplos 8 y 9 una composición polimerizable que comprende un acrilato, un epoxi cicloalifático y un compuesto para la apertura de anillo de oxetano.

Murray S Cohen; Claire Bluestein; Morris Dunkel: «Monomers Which Expand on Polymerization» en: «Conference proceedings / RADCURE '84, 10 – 13 de septiembre de 1984, Atlanta, Georgia, 1984», ISBN: 978-0-87263-158-8; páginas 11/1-11/12 presenta una serie de monómeros que hacen posible conseguir una contracción nula en el curado. Estos monómeros para la apertura de anillo incluyen espiroortocarbonatos, espiroortoésteres y ortoésteres bicíclicos. Estos cambios dimensionales a escala de los vóxeles individuales o a partir del efecto colectivo durante el ensamblaje de los vóxeles, incluida la acumulación de tensión, que puede impactar directamente en las características ópticas del objeto final, así como también en la capacidad del objeto final para modificar la propagación de un frente de onda óptico de una manera controlada y determinista. Para las lentes oftálmicas, este tipo de cambios dimensionales alteran la prescripción final asociada con dichas lentes oftálmicas, lo que provoca un grave perjuicio cuando se supone que la prescripción ha de estar personalizada para un usuario particular.

Por tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición polimérica para elaborar una lente oftálmica por polimerización de una composición polimerizable donde se minimiza el fenómeno de contracción. La composición polimerizable comprendió 2 categorías diferentes de monómeros que son capaces durante la reticulación de controlar y limitar dicha contracción química.

### **Compendio de la invención**

La presente invención propone una composición polimérica para elaborar una lente oftálmica transparente caracterizado por que se obtiene por polimerización de una composición polimerizable que comprende al menos:

- un monómero u oligómero (A) que comprende al menos un grupo reactivo seleccionado entre epoxi, tioepoxi, epoxisilano, (met)acrilato, tio(met)acrilato, vinilo, uretano, tiouretano, isocianato, mercapto y alcohol, donde dicho monómero (A) se contrae durante la polimerización;

- un monómero (B) que comprende al menos un grupo cíclico no aromático donde durante la polimerización dicho grupo cíclico se abre y reacciona con otra molécula de monómero (B) y/o con un grupo reactivo del monómero (A), y
- donde dicho monómero (B) se expande durante la polimerización y donde dicho monómero (B) se selecciona entre tetraspiroortocarbonato y sulfatos cíclicos.

5 En la composición polimérica, el monómero u oligómero (A) está presente de un 99% a un 1% en peso del peso total de la composición polimerizable y el monómero (B) está presente de un 1% a un 99% en peso del peso total de la composición polimerizable.

10 En una realización de la invención al menos parte del grupo reactivo del monómero u oligómero (A) reacciona con al menos parte del grupo reactivo del monómero (B) después del paso de apertura del grupo cíclico, para formar un copolímero del monómero (A) y (B) durante el proceso de polimerización.

15 En otra realización, el grupo reactivo del monómero u oligómero (A) reacciona únicamente con el grupo reactivo de otra molécula de monómero u oligómero (A) para formar un homopolímero (A) durante el proceso de polimerización; y el grupo reactivo resultante de la apertura de la parte cíclica del monómero (B) reacciona únicamente con el grupo reactivo de otra molécula de monómero (B) para formar un homopolímero (B) durante el proceso de polimerización; y no aparece separación de fases entre el homopolímero (A) y el homopolímero (B) en la composición polimérica resultante de la invención.

Convenientemente, la proporción de monómero (B) respecto al monómero u oligómero (A) se incrementa proporcionalmente al incrementar el número de grupos reactivos presentes en cada monómero u oligómero (A).

20 La composición polimérica de acuerdo con la invención comprende una cantidad de monómero (B) para reducir la contracción de dicha composición polimérica hasta menos de un 5%, preferentemente menos de un 2% y de la manera más preferida aproximadamente un 0%.

La composición polimérica de la invención se polimeriza en presencia de un catalizador o iniciador de polimerización. La composición polimérica también puede comprender diversos aditivos. De acuerdo con la invención, la polimerización se lleva a cabo fotoquímicamente o calentando.

25 También es un objeto de la invención proporcionar un método de elaboración de una lente oftálmica caracterizado por que la composición polimerizable de acuerdo con la invención, y que comprende al menos un monómero u oligómero (A) y un monómero (B), tal como se ha mencionado anteriormente en la presente, se funde entre dos moldes que tienen las geometrías superficiales requeridas y a continuación, se lleva a cabo la polimerización, a lo que sigue, opcionalmente, el recocido.

30 En otra realización, la invención comprende también un método de elaboración de una lente oftálmica caracterizado por que la composición polimérica de acuerdo con la invención se elabora mediante un proceso de elaboración aditiva que comprende los siguientes pasos:

/1/ constituir vóxeles de dicha composición polimerizable que comprende al menos un monómero u oligómero (A) y un monómero (B) tal como se ha mencionado anteriormente en la presente;

35 /2/ incrementar la viscosidad de al menos un vóxel constituido mencionado;

/3/ opcionalmente interdifundir al menos un vóxel, donde se incrementa la viscosidad, al interior de otro vóxel mediante un tratamiento físico y/o químico;

40 /4/ repetir los pasos /1/, /2/, /3/ en el mismo orden que se ha citado o en un orden diferente de acuerdo con los grupos reactivos que forman parte del monómero (A) y monómero (B) de dicha composición polimerizable para formar una lente oftálmica transparente; y

/5/ opcionalmente aplicar al menos un tratamiento posterior para mejorar la homogenización de la lente oftálmica transparente.

45 Después de la deposición de un primer vóxel (o grupo de vóxeles), un primer tratamiento incrementa la viscosidad de los vóxeles de modo que se mantienen sustancialmente donde fueron depositados y tienen una cohesión suficiente para soportar los vóxeles depositados más tarde. Después de la deposición de un segundo vóxel (o grupo de vóxeles), el monómero y/u oligómero del primer vóxel (o grupo de vóxeles) difunde al interior del segundo vóxel (o grupo de vóxeles) ya sea de manera espontánea o con la aplicación de un segundo tratamiento. El segundo tratamiento puede, opcionalmente, polimerizar o incrementar la viscosidad de la combinación resultante de vóxeles. Estos pasos se pueden repetir durante varias posiciones secuenciales. Un tratamiento final opcional, tal como la fotopolimerización, se puede producir después de cada deposición de los vóxeles.

50 De acuerdo con la invención, y dependiendo de la implementación de la tecnología de elaboración aditiva, dichas tres acciones principales se pueden conseguir vóxel a vóxel, línea a línea, capa por capa y/o después de que se hayan formado todas las capas deseadas para producir dicha lente oftálmica transparente tridimensional.

La lente oftálmica transparente elaborada por un método de acuerdo con cualesquiera realizaciones previas se puede tratar posteriormente para obtener una lente oftálmica con al menos un valor añadido. A continuación, de acuerdo con esto, la invención comprende un método que comprende uno o más pasos adicionales:

- 5 - añadir al menos un recubrimiento funcional y/o una película funcional, sobre al menos una cara de la lente oftálmica;
- seleccionar la funcionalidad de dicho recubrimiento y/o dicha película entre resistencia al impacto, antiabrasión, antiensuciamiento, antiestática, antirreflectante, antivaho, antilluvia, autorreparable, polarización, tinte, fotocromática y filtro de longitudes de onda selectivo que se puede obtener a través de un filtro absorción, un filtro reflectante, un filtro por interferencia o una combinación de estos;
- 10 - dicha funcionalidad se puede añadir mediante al menos un proceso seleccionado entre recubrimiento por inmersión, recubrimiento giratorio, recubrimiento por pulverización, deposición al vacío, pulverización catódica, proceso de transferencia o proceso de laminación.

15 La lente oftálmica transparente, elaborada de acuerdo con una realización de la presente invención, representa una lente oftálmica seleccionada entre una lente en bruto, lente semiacabada, lente acabada y lente adaptada para un «casco de realidad virtual» (HMD, por sus siglas en inglés) que permite ver a su través. La expresión «casco de realidad virtual» se refiere a un dispositivo que se puede colocar sobre la cabeza de un usuario y que comprende un generador de imágenes ópticas para dar forma a haces de luz procedentes de un sistema óptico y electrónico que genera haces de luz a partir de una señal electrónica, siendo el sistema de tipo pantalla en miniatura, diodo láser o diodo emisor de luz (LED, por sus siglas en inglés); dirigiendo el generador de imágenes ópticas los haces de luz hacia el ojo del usuario de manera que sea posible utilizar el contenido de la información.

20 Dicha lente oftálmica transparente también puede representar una lente seleccionada entre una lente afocal (o no correctora o plana), unifocal, bifocal, trifocal y progresiva, siendo posible montar dicha lente oftálmica en una montura tradicional que comprende dos lentes oftálmicas distintas, una para el ojo derecho y una para el ojo izquierdo, o en una máscara, visor, casco de visión o gafas de seguridad, donde una lente oftálmica está dirigida simultáneamente a los ojos derecho e izquierdo, y dicha lente oftálmica se puede producir con una geometría tradicional como un círculo o se puede producir para que se ajuste a la geometría de la montura prevista. Cuando dicha lente oftálmica está destinada a montarse en un «HMD» que permite ver a su través, dicha lente puede ser correctora o afocal, y se puede colocar en la cara frontal y/o en la cara posterior del generador de imágenes ópticas del HMD. Cuando la lente oftálmica se coloca en la cara frontal y en la cara posterior del generador de imágenes ópticas, esto significa que el generador de imágenes ópticas se inserta dentro de dicha lente oftálmica.

25 La lente oftálmica transparente obtenida a partir de un método de al menos una realización mencionada es también un objeto de la presente invención.

Se describirán más detalles referentes a diversas realizaciones de la invención en la parte de la descripción detallada la invención, sin que esto limite el método general descrito anteriormente en la presente.

### 35 Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Las palabras o términos utilizados en la presente tienen su significado ordinario y corriente en el campo de esta divulgación, excepto en la medida explícita y claramente definida en esta divulgación o a menos que el contexto específico requiera por el contrario un significado diferente.

40 Si hay algún conflicto en el uso de una palabra o término en esta divulgación y una o más patentes u otros documentos que se puedan incorporar a modo de referencia, se deberán adoptar las definiciones que sean coherentes con esta memoria descriptiva.

45 Las expresiones «que comprende», «que contiene», «que incluye» y «que tiene» y todas las variaciones gramaticales de estas se pretende que tengan un significado abierto y no limitante. Por ejemplo, una composición que comprende un componente no excluye que tenga componentes adicionales, un aparato que comprende una parte no excluye que tenga partes adicionales y un método que tiene un paso no excluye que tenga pasos adicionales. Cuando se utilizan términos de este tipo, las composiciones, aparatos y métodos que «están constituidos esencialmente por» o «están constituidos por» los componentes, partes y pasos especificados se incluyen y divulgan específicamente. Tal como se define en la presente, la expresión «constituido esencialmente por» y todas las variaciones gramaticales de esta se pretende que limiten el alcance de una reivindicación a los materiales o pasos especificados y aquellos que no afectan materialmente la(s) característica(s) básica(s) y novedosa(s) de la invención reivindicada.

50 Los artículos indefinidos «un» o «uno» se refieren a uno o más de uno del componente, parte o paso que introduce el artículo.

55 Siempre que se divulgue un intervalo numérico de grado o medida con un límite inferior y un límite superior, también se pretende que cualquier número y cualquier intervalo comprendido dentro de este intervalo también se divulgue

específicamente. Por ejemplo, se debe entender que cada intervalo de valores (en la forma «desde a hasta b» o «desde aproximadamente a hasta aproximadamente b» o «desde aproximadamente a hasta b», «desde alrededor de a hasta b» y cualesquiera expresiones similares, donde «a» y «b» representan valores numéricos de grado o medida) expone cada número e intervalo englobado dentro del intervalo más amplio de valores e incluidos los propios valores «a» y «b».

Términos tales como «primero», «segundo», «tercero», etc. se pueden asignar de manera arbitraria y únicamente se pretende que diferencien entre dos o más componentes, partes o pasos que son de otra manera similares o correspondientes en naturaleza, estructura, función o acción. Por ejemplo, las palabras «primero» y «segundo» no tienen otro objetivo y no son parte del nombre o descripción del nombre o términos descriptivos posteriores. El simple uso del término «primero» no requiere que haya ningún «segundo» componente, parte o paso similar o correspondiente. De manera similar, el simple uso del término «segundo» no requiere que haya ningún «primer» o «tercer» componente, parte o paso similar o correspondiente. Además, se debe entender que el simple uso del término «primero» no requiere que el elemento o paso sea el primero en ninguna secuencia, sino que simplemente es al menos uno de los elementos o pasos. De manera similar, el simple uso de los términos «primero» y «segundo» no requiere necesariamente ninguna secuencia. En consecuencia, el simple uso de tales términos no excluye elementos o pasos intermedios entre los «primeros» y «segundos» elementos o pasos, etc.

Tal como se utiliza en la presente, la expresión «elaboración aditiva» se refiere a la tecnología de elaboración tal como se define en la norma internacional ASTM 2792-12, que describe un proceso de unión de materiales para generar objetos sólidos 3-D a partir de un modelo digital 3-D. El proceso se denomina «impresión 3-D» o «impresión de materiales» ya que se depositan capas sucesivas una encima de la otra. Los materiales de impresión incluyen líquidos, polvos y materiales en láminas, a partir de los cuales se crean series de capas de la sección transversal. Las capas, que corresponden a las secciones transversales virtuales del modelo CAD, se unen o fusionan automáticamente para crear el objeto 3-D sólido. La elaboración aditiva incluye, sin carácter limitante, métodos de elaboración tales como la estereolitografía, estereolitografía en máscara o estereolitografía por proyección por máscara, inyección de chorro polimérico, sinterizado láser por barrido (SLS), fundido láser por barrido (SLM) y modelado por deposición fundida (FDM). Las tecnologías de elaboración aditiva comprenden procesos que crean objetos 3-D sólidos por yuxtaposición de partículas o elementos volumétricos de acuerdo con una disposición predeterminada, definida normalmente en un archivo CAD (siglas en inglés de Diseño Asistido por Ordenador). Se entiende que la yuxtaposición son operaciones secuenciales que incluyen crear una capa de material sobre una capa de material creada previamente y/o situar un elemento volumétrico de material al lado de un elemento volumétrico de material depositado previamente.

Un método de elaboración aditiva de este tipo emplea un cabezal de impresora tal como en una impresora por inyección de chorro de tinta o inyección de chorro polimérico que deposita unidades discretas (vóxels) de una composición sobre un sustrato o vóxel depositado previamente. Los vóxels se depositan típicamente como capas, donde las sucesivas capas interdifunden y se convierten en una composición de vóxels estable desde un punto de vista geométrico. En la impresión por chorro un paso crucial es mantener la forma del vóxel. La forma del vóxel se convierte a continuación en un sólido homogéneo mediante, por ejemplo, curado UV o térmico. Estos procesos de impresión son especialmente compatibles con la composición polimérica de la presente invención.

Otro método conlleva un combinado o baño de la composición polimerizable como un líquido curable. Una sección transversal seleccionada de una capa de la composición polimerizable se cura, por ejemplo, mediante exposición a radiación UV. A continuación, se constituye o deposita una capa adicional del líquido curable sobre la primera capa y el proceso se repite gradualmente, y se crea el elemento sólido tridimensional deseado. Esta tecnología es muy conocida como estereolitografía y sus derivados.

Tal como se utiliza en la presente, el término «vóxel» se refiere a un elemento volumétrico. Un vóxel es una forma geométrica distinguible que es parte de un espacio tridimensional. Tal como se utiliza en la presente, el término «vóxel» se puede referir a un elemento individual que, combinado con otros vóxels, define un elemento intermedio que podría ser una capa dentro del espacio. Adicionalmente, el término «vóxel», tal como se utiliza en la presente, se puede aplicar a un elemento intermedio que es parte del espacio tridimensional. Es decir, un vóxel único puede comprender una capa del espacio tridimensional, más especialmente cuando la tecnología de elaboración aditiva utilizada se basa en tecnologías de estereolitografía. Se puede identificar un vóxel particular por las coordenadas x, y y z de un punto seleccionado de la geometría de la forma, tal como una esquina, centro, etc., o mediante otro medio conocido en la técnica.

Dentro de los términos de referencia de la invención, se entiende que una lente oftálmica es transparente cuando la observación de una imagen a través de dicha lente oftálmica se percibe sin una pérdida significativa de contraste, es decir, cuando la formación de una imagen a través de dicha lente oftálmica se obtiene sin afectar de manera adversa a la calidad de la imagen. La definición del término «transparente» se puede aplicar, dentro de los términos de referencia de la invención, a todos los objetos calificados como tales en la descripción.

En la presente invención, los términos «constituye un vóxel» y sus derivados se podrían entender como:

- depositar una microgota de una composición polimerizable sobre un sustrato, mediante un cabezal de inyección de chorro de tinta de una impresora por chorro de tinta; en este caso la tecnología de elaboración aditiva utilizada es la inyección de chorro polimérico y la microgota representa un vóxel.

5 - aplicar una composición polimerizable como una capa delgada en una superficie de un baño y realizar la polimerización selectiva de dicha composición; en este caso la tecnología de elaboración aditiva utilizada es la estereolitografía [estereolitografía, estereolitografía en máscara o estereolitografía por proyección por máscara] y la capa representa un vóxel.

10 Tal como se utiliza en la presente, el término «polimerización/polimerizar/polimerizable» se refiere a una reacción química que produce enlaces entre dos o más monómeros y/u oligómeros para formar un polímero. El término «polimerización» en todas las variaciones gramaticales incluyen composiciones fotopolimerizables y/o termopolimerizables. El término «fotopolimerizable» se refiere a la polimerización que se produce al exponer una composición a la luz activante. El término «termopolimerizable» se refiere a la polimerización que se produce al exponer la composición a una variación de temperatura.

15 Tal como se utiliza en la presente, el término «curado» se refiere a un proceso químico de conversión de un monómero o un oligómero en un polímero de masa molar más elevada y después en una red.

Tal como se utiliza en la presente, el término «monómero» y/u «oligómero» se refiere a un compuesto químico que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar con la luz y/o temperatura activante en presencia de un iniciador. Se describirán más adelante en la presente memoria descriptiva más detalles respecto al «grupo reactivo» que está implicado.

20 Tal como se utiliza en la presente, la expresión «luz activante» se refiere a la radiación actínica y luz visible. La luz activante puede afectar a un cambio químico. La luz activante puede incluir luz ultravioleta (por ejemplo, luz que tiene una longitud de onda entre aproximadamente 280 nm y aproximadamente 400 nm), luz actínica, luz visible o luz infrarroja. Por lo general, cualquier longitud de onda de luz capaz de afectar a un cambio químico se puede clasificar como activante. Los cambios químicos se pueden manifestar de varias formas. Un cambio químico puede  
25 incluir, sin carácter limitante, cualquier reacción química que provoca que tenga lugar una polimerización.

Tal como se utiliza en la presente, un iniciador representa un fotoiniciador o un termoiniciador.

Un fotoiniciador representa una molécula empleada sola o en un sistema químico (que conlleva dos o más moléculas) que absorbe luz y forma especies iniciadoras reactivas. A continuación, al absorber la luz, un fotoiniciador genera especies reactivas (iones o radicales) e inicia una transformación o reacción química.

30 Tal como se utiliza en la presente, un coiniador representa una molécula que es parte de un sistema químico que no absorbe luz pero, no obstante, participa en la producción de la especie reactiva.

35 La composición polimérica de acuerdo con la invención también puede contener aditivos utilizados convencionalmente en composiciones destinadas a la elaboración de elementos oftálmicas, en proporciones estándar, concretamente, inhibidores, tintes, absorbentes de UV, fragancias, desodorantes, agentes tensioactivos, surfactantes, aglutinantes, antioxidantes, abrillantadores ópticos y agentes contra el amarilleamiento.

40 Tal como se utiliza en la presente, el término «interdifundir» y sus derivados, se refieren al movimiento de al menos un ion, molécula, porción de la molécula o porción de una cadena polimérica, desde el espacio ocupado por un vóxel hasta el espacio ocupado por un vóxel yuxtapuesto y en contacto físico. La interdifusión puede ocurrir de manera espontánea o se puede inducir mediante un tratamiento mecánico, físico o químico. Por ejemplo, un tratamiento mecánico incluye agitación, por ejemplo, mediante exposición a energía ultrasónica, dispositivo vibratorio de frecuencia elevada, etc., que promueve la mezcla en las fronteras de los vóxels. La macrodifusión es un método mecánico donde los vóxels se combinan o «entremezclan» mediante vibraciones de tabla, especialmente cuando tales vibraciones se producen en el momento de la deposición, lo que da como resultado un contacto íntimo vóxel-a-vóxel. Un tratamiento físico a modo de ejemplo incluye el tratamiento térmico mediante la exposición a calor,  
45 radiación infrarroja, de microondas, etc. Un tratamiento térmico incrementa la temperatura por encima del punto de transición vidrio-líquido (Tg) del dominio de viscosidad elevada en los vóxels y promueve la interdifusión. Un tratamiento químico a modo de ejemplo incluye una reacción química entre especies reactivas de la composición. La masa molecular de los polímeros presentes en los vóxels se puede reducir, por ejemplo, mediante químicas bidireccionales o reacciones reversibles, para promover la interdifusión.

50 La composición polimérica de acuerdo con la invención comprende al menos un monómero (B), donde dicho monómero (B) se expande durante la polimerización. Por lo general, una monómero que se expande es uno que muestra expansión en el volumen durante la polimerización con apertura de anillo. Por lo tanto, el volumen monomérico de la composición se puede mantener durante la polimerización o puede cambiar solo de manera mínima durante la polimerización o puede cambiar solo de manera despreciable durante la polimerización. Además,  
55 el volumen después de la polimerización de una composición que comprende un monómero que se expande se mantiene (por ejemplo, con una contracción cercana a cero) o se reduce solo de manera mínima o se reduce solo de manera despreciable. La contracción de una composición que contiene un monómero que se expande puede ser

inferior a aproximadamente un 5% o inferior a aproximadamente un 4% o inferior a aproximadamente un 3% o inferior a aproximadamente un 2% o de la manera más preferida aproximadamente un 0%. Los monómeros (B) divulgados en la presente son capaces de expandir su volumen después de la polimerización.

5 Los monómeros (B) comprendieron al menos un grupo cíclico no aromático tal como carbonatos cíclicos o monómero bicíclicos con anillos condensados (que tienen al menos un átomo de carbono en común) que mantienen o expanden su volumen durante la polimerización debido a una apertura de anillo tensionados. Los monómeros que se expanden bicíclicos muestran una apertura de anillo doble durante la polimerización, de modo que por cada cambio de un enlace de van der Waals a un enlace covalente, que ocurre durante la polimerización, hay dos enlaces covalentes que se rompen. Esto contrasta con los monómeros convencionales (u oligómeros) que se contraen durante la polimerización, que conlleva un cambio negativo en el volumen que a veces es bastante significativo. Los monómeros u oligómeros convencionales también experimentan un reemplazo uno-a-uno de una atracción de van der Waals por un enlace covalente durante la polimerización.

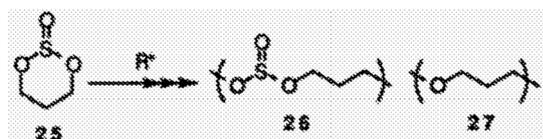
15 La catálisis (polimerización) de un monómero que se expande está iniciada generalmente por un ácido de Lewis (por ejemplo, apertura de anillo inducida por cationes o apertura de anillo inducida por aniones) o un agente iniciador de radicales libres. La catálisis a menudo se produce en ausencia de un disolvente. Se puede incluir un disolvente dependiendo de la selección de cualquier(cualesquiera) monómero(s) u oligómero(s) adicional(es) presente(s) en la composición polimerizable inicial. Opcionalmente, se puede añadir un promotor de la reacción, capaz de acelerar la polimerización (por ejemplo, poliol) a la composición polimerizable inicial. La polimerización de monómeros (B) que se expanden también se puede iniciar en presencia de luz, tal como luz visible o luz ultravioleta (UV); así pues, dichos monómeros que se expanden son a menudo fotopolimerizables. Además, muchos monómeros (B) que se expanden son sensibles a la temperatura, de manera que la temperatura durante la polimerización afecta directamente al grado de expansión.

25 De acuerdo con la invención, el monómero (B) comprende un grupo cíclico no aromático, que puede ser monocíclico o policíclico, sustituido o no sustituido. Por la expresión «grupo monocíclico» se entiende una cadena cíclica de carbonos que comprende de 5 a 12 átomos en dicha cadena, donde de 1 a 4 átomos de carbono podrían ser reemplazados por un grupo seleccionado entre O, N, CO, S, SO o SO<sub>2</sub> y donde de 1 a 3 enlaces sencillos carbono-carbono de la cadena cíclica podrían ser reemplazados por dobles enlaces carbono-carbono. Por la expresión «grupo policíclico» se entiende un grupo que comprende 1, 2 o 3 ciclos, teniendo cada ciclo de 3 a 8 miembros, estando cada ciclo condensado entre sí o unido entre sí por al menos un átomo común, donde de 1 a 6 átomos de carbono de la cadena policíclica pueden ser reemplazados por un grupo seleccionado entre O, N, CO, S, SO o SO<sub>2</sub> y donde de 1 a 4 enlaces sencillos carbono-carbono de la cadena policíclica podrían ser reemplazados por dobles enlaces carbono-carbono. Un grupo monocíclico de este tipo se representa, por ejemplo, mediante la siguiente estructura: ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, azirina, oxirano, tiiranos, oxetano, oxelano, imidazolina, imidazolidina, morfolina, piperazina, piperidina, pirazolidina, pirrolidina y similares. Un grupo policíclico de este tipo puede ser, por ejemplo, un derivado de quinuclidina, oxaspiro[4,5]decano, 3,9-dioxaspiro[5,5]undecano, dispiro[4.2.4.2]tetradecano, espiro[4.4]nona-2,7-dieno,.... De manera preferencial, de acuerdo con la invención, el monómero (B) representa un anillo bicíclico condensado y más particularmente donde dicho anillo del sistema bicíclico tiene al menos un átomo común (estructura de tipo espiro), donde cada anillo contiene al menos un átomo de otro elemento que no es carbono y el anillo no se abre de una manera simétrica. Por ejemplo, un átomo de oxígeno en un anillo puede formar un grupo carbonilo mientras que el oxígeno correspondiente en el otro anillo podría formar un grupo éter.

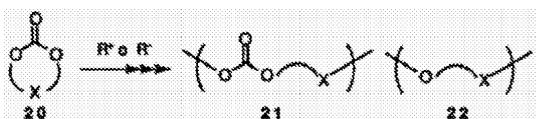
45 El grupo monocíclico o policíclico del monómero (B) puede estar no sustituido o comprender de 1 a 6 sustituyentes, idénticos o diferentes, seleccionados entre, independientemente unos de otros, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alqueno C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, halo, hidroxilo, seleccionado entre halógeno, -R<sub>a</sub>, -OH, -OR<sub>a</sub>, -SH, -SR<sub>a</sub>, -NH<sub>2</sub>, -NR<sub>a</sub>R<sub>a1</sub>, -CO-R<sub>a</sub>, -CO<sub>2</sub>R<sub>a1</sub>, donde R<sub>a</sub> y R<sub>a1</sub> idénticos o diferentes representan un grupo seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub> donde un enlace carbono-carbono puede ser reemplazado por al menos un doble enlace carbono-carbono, y/o de 1 a 3 átomos de carbono pueden ser reemplazados por un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo carbonilo.

50 Los monómeros (B) adecuados, según se describe en la presente, incluirán de manera preferencial, pero sin carácter limitante, sulfatos cíclicos, espiroortoésteres, ortoésteres bicíclicos, carbonatos cíclicos, espiroortocarbonatos, norbornoespiroortocarbonatos, bimetileno-espiroortocarbonatos y lactonas de cetales bicíclicos.

Un sulfato cíclico tendrá la estructura general, según se proporciona a continuación, antes de la apertura del anillo (25) y después de la apertura del anillo (26, 27).



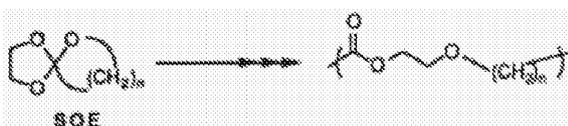
Un carbonato cíclico tendrá la estructura general, según se proporciona a continuación, antes (20) de la apertura del anillo y después (21, 22) de la apertura del anillo.



5 Un ortoéster bicíclico tendrá la estructura general, según se proporciona a continuación, antes (izquierda) de una apertura de anillo doble y después (derecha) de una apertura de anillo doble.



Un espiroortoéster tendrá la estructura general, según se proporciona a continuación, antes (izquierda) de una apertura de anillo doble y después (derecha) de una apertura de anillo doble.



10 La polimerización con expansión en el volumen se puede lograr con monómeros de tipo espiroortocarbonatos mediante un proceso de apertura de anillo doble donde se extienden dos enlaces por cada nuevo enlace formado.

15 El monómero u oligómero (A) de la composición polimerizable para proporcionar la composición polimérica de acuerdo con la invención comprende al menos un grupo reactivo seleccionado entre epoxi, tioepoxi, epoxisilano, (met)acrilato, tio(met)acrilato, vinilo, uretano, tiouretano, isocianato, mercapto y alcohol. Los autores describirán a continuación más detalladamente la lista de monómeros y/u oligómeros que se pueden utilizar como el monómero/oligómero (A) en la presente invención.

20 Los monómeros/oligómeros (A) que comprenden al menos un grupo reactivo epoxi/tioepoxi se clasifican como aromáticos (tales como bisfenol A y F epoxis) o alifáticos. Los epoxis alifáticos tienen una viscosidad menor. Los epoxis alifáticos pueden ser hidrocarburos totalmente saturados (alcanos) o pueden contener dobles o triples enlaces (alquenos o alquinos). También pueden contener anillos que no sean aromáticos. El epoxi también puede ser monofuncional o polifuncional, y tal epoxi puede pertenecer a la familia de epoxi alcoxisilano.

25 Los monómeros de tipo epoxi polifuncional no alcoxisilano se pueden seleccionar a partir del grupo constituido por éter tetraglicídico de diglicerol, éter tetraglicídico de dipentaeritritol, éter poliglicídico de sorbitol, éter poliglicídico de poliglicerol, éter poliglicídico de pentaeritritol tal como éter tetraglicídico de pentaeritritoléter triglicídico de trimetilolmetano, éter triglicídico de trimetilolmetano, éter triglicídico de trimetilolpropano, éter triglicídico de trifenilolmetano, éter triglicídico de trisfenol, éter triglicídico de tetrafenilolmetano, éter tetraglicídico de tetrafenilolmetano, éter triglicídico de *p*-aminofenol, éter triglicídico de 1,2,6-hexanotriol, éter triglicídico de glicerol, éter triglicídico de diglicerol, éter triglicídico de etoxilato de glicerol, éter triglicídico de aceite de ricino, éter triglicídico de glicerina propoxilada, éter diglicídico de etilenglicol, éter diglicídico de 1,4-butanodiol, éter diglicídico de neopentilglicol, éter diglicídico de ciclohexanodimetanol, éter diglicídico de dipropilenglicol, éter diglicídico de polipropilenglicol, éter diglicídico de dibromoneopentilglicol, éter diglicídico de bisfenol A hidrogenado, 3,4-epoxiciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxiciclohexano) metilo y mezclas de estos.

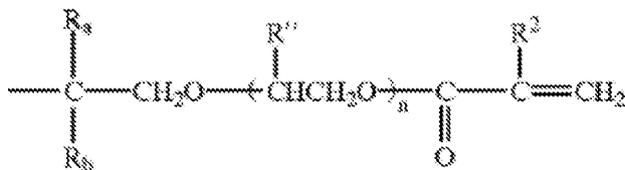
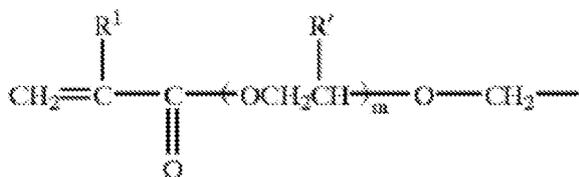
35 Los monoepoxisilanos están comercializados e incluyen, por ejemplo, beta-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, (gamma-glicidoxipropil)trimetoxisilano, (3-glicidoxipropil)metildietoxisilano y gamma-glicidoxipropilmetildimetoxisilano. Estos monoepoxisilanos comercializados se enumeran únicamente como ejemplos y no se pretende que limiten el alcance amplio de esta invención. Los ejemplos específicos de alquiltrialcoxisilano o tetraalcoxisilano adecuado para la presente invención incluyen metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano.

40 Los monómeros/oligómeros (A) de la invención pueden comprender el grupo reactivo (met)acrilato o tio(met)acrilato. Tal como se utiliza en la presente, el término «acrilato» y «acrílico» se refiere a la misma funcionalidad química. La palabra «met» entre dos paréntesis «(met)» asociada con el término acrilato especifica que cuando se refiere a una molécula o a una familia de moléculas la función acrilato  $H_2C=CHC(O)-$  podría tener un grupo metilo en la posición de la función etileno como  $H_2C=C(CH_3)C(O)-$ .

45 Los (met)acrilatos pueden ser monofuncionales, difuncionales, trifuncionales, tetrafuncionales, pentafuncionales e incluso hexafuncionales. Normalmente, cuanto más elevada es la funcionalidad, mayor es la densidad de reticulación. Los (met)acrilatos tienen un curado más lento que los acrilatos.

Los dos, tres, cuatro o seis grupos funcionales de tipo (met)acrílico se selecciona a partir del grupo constituido por triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetiloletano, triacrilato de trimetilolmetano, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, triacrilato de tris(2-hidroxiethyl)isocianurato, tetraacrilato de di-trimetolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, triacrilato de trifenilolmetano, triacrilato de trisfenol, triacrilato de tetrafeniloletano, triacrilato de 1,2,6-hexanotriol, triacrilato de glicerol, triacrilato de diglicerol, triacrilato de etoxilato de glicerol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de ciclohexanodimetanol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol hexaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de poliéster, hexaacrilato de sorbitol y hexaacrilato de poliéster modificado con ácidos grasos, y de la manera más preferida hexaacrilato de dipentaeritritol.

Entre el monómero y/u oligómero que comprende este grupo reactivo, cabe mencionar el monómero correspondiente a la fórmula anterior.



En el cual R1, R2, R' y R'' representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical metilo, Ra y Rb, que son idénticos o diferentes, representan cada uno un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y m y n son números enteros, donde m+n está comprendido entre 2 y 20 inclusive.

Entre los monómeros especialmente recomendados en la composición de acuerdo con la invención, de di(met)acrilato de 2x-propoxilato de 2,2-di-alquil(C2-C10)-1,3-propanodiol y di(met)acrilato de 2x-etoxilato de 2,2-di-alquil(C2-C10)-1,3-propanodiol, como, por ejemplo, dimetacrilato de 2x-propoxilato de 2-etil-2-n-butyl-1,3-propanodiol. Los monómeros de (met)acrílico, tal como se han mencionado anteriormente, y su proceso de preparación se divulgan en el documento WO-95/11219. Es posible polimerizar este tipo de monómero mediante técnicas de fotopolimerización o técnicas mixtas de fotopolimerización y polimerización térmica.

Convenientemente, la composición que comprende este monómero de (met)acrílico puede comprender otro(s) monómero(s) polimerizable(s) mediante una vía radicalaria y presentar uno o más grupo funcionales de (met)acrilato y/o uno o más grupos alilo. Cabe mencionar, entre estos monómeros, los mono- y di(met)acrilatos de poli(metilenglicol), mono- y di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), mono- y di(met)acrilatos de poli(propilenglicol), mono- y di(met)acrilatos de alcoxipoli(metilenglicol) [sic], mono- y di(met)acrilatos de alcoxipoli(etilenglicol) [sic] y mono- y di(met)acrilatos de poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol). Estos monómeros se divulgan, entre otros, en el documento Pat. EE. UU. N.º 5 583 191.

Cabe mencionar entre los monómeros que comprenden un grupo funcional de (met)acrilato y un grupo alilo, el di(met)acrilato de tri(propilenglicol), dimetacrilato de poli(etilenglicol) [sic] (por ejemplo, dimetacrilato de poli(etilenglicol-600), dimetacrilato de poli(propilenglicol) [sic] (por ejemplo, dimetacrilato de poli(propilenglicol-400)), dimetacrilato del alcoxilato de bisfenol A [sic], en particular dimetacrilato de etoxilato y propoxilato de bisfenol A [sic] (por ejemplo, dimetacrilato de 5-etoxilato de bisfenol A, dimetacrilato de 4,8-etoxilato de bisfenol A y dimetacrilato de 30-etoxilato de bisfenol A). También cabe mencionar, entre los monómeros monofuncionales, los oligómeros de mono(met)acrilato aromáticos y, entre los monómeros trifuncionales, el triacrilato de tri(2-hidroxiethyl)isocianurato, acrilato de etoxilato de trimetilolpropano y acrilato de propoxilato de trimetilolpropano.

La composición polimerizable de acuerdo con la invención y que comprende tal monómero y/u oligómero de (met)acrilato también comprende un sistema para iniciar la polimerización. El sistema iniciador de la polimerización puede comprender uno o más agentes iniciadores de la polimerización térmicos o fotoquímicos o como alternativa, preferentemente, una mezcla de agentes iniciadores de la polimerización térmicos y fotoquímicos.

Por lo general los agentes iniciadores se utilizan en una proporción de un 0.01% a un 5% en peso con respecto al peso total de monómeros presentes en la composición. Tal como se ha indicado anteriormente, la composición comprende más preferentemente de manera simultánea un agente iniciador de la polimerización térmico y un fotoiniciador.

Entre el monómero/oligómero (A) que comprende tio(met)acrilato como grupo reactivo, la presente invención puede utilizar de manera notable monómeros funcionales de tipo mono(tio)(met)acrilato o mono- y di(met)acrilato que portan un heterociclo de 5 a 8 miembros constituidos por átomos de hidrógeno, carbono y azufre y que tienen al menos dos átomos de azufre endocíclicos. Preferentemente, el heterociclo tiene 6 o 7 miembros, mejor aún 6 miembros. También preferentemente, el número de átomos de azufre endocíclicos es 2 o 3. El heterociclo puede estar condensado opcionalmente con un anillo C5-C8 sustituido o no sustituido aromático o policiclánico, preferentemente un anillo C6-C7. Cuando el heterociclo de los monómeros funcionales contiene dos átomos de azufre endocíclicos, estos átomos de azufre endocíclicos están preferentemente en las posiciones 1-3 o 1-4 del heterociclo. De acuerdo con la invención, el monómero es preferentemente también un monómero de tio(met)acrilato. Por último, los monómeros de acuerdo con la invención tienen preferentemente masas molares de entre 150 y 400, preferentemente 150 y 350 y aún mejor entre 200 y 300. Se describe un ejemplo de tales monómeros en el documento Pat. EE. UU. N.º 6 307 062 que se incorpora a modo de referencia.

Convenientemente, la composición polimerizable que comprende tales monómeros de tio(met)acrilato puede comprender un comonómero.

Entre los comonómeros que se pueden utilizar con los monómeros (A) de tipo (tio)(met)acrilato para las composiciones polimerizables de acuerdo con la invención, cabe mencionar los monómeros vinílicos, acrílicos y metacrílicos mono- o polifuncionales.

Entre los comonómeros vinílicos que son útiles en las composiciones de la presente invención, cabe mencionar los alcoholes vinílicos y ésteres vinílicos tales como acetato de vinilo y butirato de vinilo. Los comonómeros acrílicos y metacrílicos pueden ser comonómeros de (met)acrilato de alquilo mono- o polifuncionales y comonómeros de mono(met)acrilato policiclénicos o aromáticos. Entre los (met)acrilatos de alquilo, cabe mencionar el estireno, alfa-alkilestirenos tales como alfa-metilestireno, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo o derivados difuncionales tales como dimetacrilato de butanodiol o derivados trifuncionales tales como trimetacrilato de trimetilolpropano.

Entre los comonómeros de mono(met)acrilato policiclénicos, cabe mencionar el (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de metilciclohexilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de adamantilo.

Los comonómeros que también cabe mencionar son los mono(met)acrilatos aromáticos tales como el (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 1-naftilo, (met)acrilato de fluorofenilo, (met)acrilato de clorofenilo, (met)acrilato de bromofenilo, (met)acrilato de tribromofenilo, (met)acrilato de metoxifenilo, (met)acrilato de cianofenilo, (met)acrilato de bifenilo, (met)acrilato de bromobencilo, (met)acrilato de tribromobencilo, etoxi(met)acrilato de bromobencilo, etoxi(met)acrilato de tribromobencilo y (met)acrilato de fenoxietilo.

El proceso de reticulación que es especialmente adecuado para la composición polimerizable basada en tio(met)acrilato solo o combinado con al menos un comonómero, tal como se ha definido anteriormente en la presente, son la polimerización fotoquímica o una combinación de una polimerización fotoquímica y una reacción de condensación térmica. Un proceso de polimerización recomendado es la polimerización fotoquímica mediante radiación ultravioleta y preferentemente radiación UV-A. Por lo tanto, la composición también contiene fotoiniciadores y/o catalizadores de la condensación. Preferentemente, los fotoiniciadores y/o catalizador térmico están presentes en proporciones de un 0.001 a un 5% en peso respecto al peso total de la composición y aún más preferentemente de un 0.01 a un 3.5%. Los fotoiniciadores que se pueden utilizar en la composición de acuerdo con la invención son, en particular, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina, cetona 1-hidroxiciclohexil fenilica, 2,2-dimetoxi-1,2-difenil-1-etanona y éteres de alquilbenzoína.

El grupo de éter vinílico presente como grupo reactivo para el monómero u oligómero (A) también es adecuado. Son ejemplos de tal compuesto que comprende esta funcionalidad el éter etil vinílico, éter propil vinílico, éter isobutil vinílico, éter ciclohexil vinílico, éter 2-etilhexil vinílico, éter butil vinílico, éter monovinílico de etilenglicol, éter divinílico de dietilenglicol, éter divinílico de butanodiol, éter divinílico de hexanodiol, éter monovinílico de ciclohexanodimetanol.

Entre los monómeros u oligómeros (A) de tipo poliisocianato o isotiocianato preferidos adecuados de acuerdo con la presente invención, se pueden citar el tolilendiisocianato o -diisotiocianato, fenileno, diisocianato o diisotiocianato, etilfenilendiisocianato o -diisotiocianato, isopropilfenilendiisocianato o -diisotiocianato, dimetilfenilendiisocianato o -diisotiocianato, dietilfenilendiisocianato o -diisotiocianato, diisopropilfenilendiisocianato o -diisotiocianato, trimetilbenciltriisocianato o -triisotiocianato, xililendiisocianato o -diisotiocianato, benciltriisotiocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato o -diisotiocianato, naftalendiisocianato o -diisotiocianato, isofoconadiisocianato o -diisotiocianato, bis(isocianato o diisotiocianato metil) ciclohexano, diisocianato o diisotiocianato de hexametileno, y dicitlohexilmetanodiisocianato o -diisotiocianato.

Entre el monómero u oligómero (A) que comprende un grupo reactivo mercapto, los monómeros y/u oligómeros de politol preferidos de acuerdo con la presente invención, se pueden citar polioles alifáticos tales como pentaeritritol tetrakis mercaptopropionato, 1-(1'-mercaptoetiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(2'-mercapropiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(3'-mercapropiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(4'-mercabutiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(5'-

mercaptentilitio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(6'-mercahexilitio)-2,3-dimercaptopropano, 1,2-bis-(4'-mercaptobutiltio)-3-mercaptopropano, 1,2-bis-(5'-mercaptopentilitio)-3-mercaptopropano, 1,2-bis-(6'-mercaptohexilitio)-3-mercaptopropano, 1,2,3-tris(mercaptometilitio)propano, 1,2,3-tris-(3'-mercaptopropilitio)propano, 1,2,3-tris-(2'-mercaptoetilitio)propano, 1,2,3-tris-(4'-mercaptobutiltio)propano, 1,2,3-tris-(6'-mercaptohexilitio)propano, metanoditiol, 1,2-etanditiol, 1,1-propanoditiol, 1,2-propanoditiol, 1,3-propanoditiol, 2,2-propanoditiol, 1,6-hexanotiol-1,2,3-propanotritiol y 1,2-bis(2'-mercaptoetilitio)-3-mercaptopropano.

Se puede utilizar el fotoiniciador solo o en una mezcla de dos o más compuestos, o como una combinación de dos o más compuestos como co-iniciadores. La elección de fotoiniciador se basa en primer lugar en la naturaleza del(de los) grupo(s) reactivo(s) del monómero u oligómero (A) y monómero (B) utilizados en la composición polimerizable y también en la cinética de la polimerización. Es algo muy conocido que las composiciones curables catiónicas se curan más lentamente que las composiciones curables con radicales libres. En lo que se refiere a los métodos utilizados de acuerdo con las diversas realizaciones de la invención, el experto en la técnica adaptará fácilmente la elección de tal fotoiniciador.

A continuación, se enumeran, sin carácter limitante, ejemplos de un iniciador de radicales libres adecuado para la presente invención: benzofenona, metilbenzofenona, xantonas, tipo de óxido de acilfosfina tal como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxidifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina (BAPO), benzoína y éteres alquílicos de benzoína como éter metílico de benzoína, éter isopropil de benzoína.

Los fotoiniciadores de radicales libres también se pueden seleccionar, por ejemplo, entre cetonas aromáticas haloalquiladas tales como clorometilbenzofenonas; algunos éteres de benzoína tales como el éter metílico de benzoína, el éter etílico de benzoína, el éter isopropílico de benzoína, éter de éter isobutílico de benzoína, benzoína, bencilo, disulfuro de bencilo; dialcoxiacetofenonas tales como dietoxiacetofenona y  $\alpha,\alpha$ -dimetoxi- $\alpha$ -fenilacetofenona, bencilidenoacetofenona, benzofenona, acetofenona; hidroxicetonas tales como (1-[4-(2-hidroxietoxi)fenil]-2-hidroximetil-1-propan-1-ona) (Irgacure® 2959 de CIBA), 2,2-di-sec-butoxiacetofenona, 2,2-dietoxi-2-fenilacetofenona, 1-hidroxiciclohexilfenilcetona (Irgacure® 184 de CIBA) y 2-hidroximetil-1-fenilpropan-1-ona (tal como Darocur® 1173 comercializado por CIBA); alfa-aminocetonas, en particular las que contienen un resto benzoilo, denominadas también alfa-aminoacetofenonas, por ejemplo, 2-metil-1-[4-fenil]-2-morfolinopropan-1-ona (Irgacure® 907 de CIBA), (2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butan-1-ona) (Irgacure® 369 de CIBA); óxidos y sulfuros de monoacil- y bisacilfosfina, tales como el óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina (Irgacure® 819 comercializado por CIBA); óxidos de triacilfosfina; y mezclas de estos.

Cabe mencionar, entre los fotoiniciadores, en particular el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenil fosfina, cetona 1-hidroxiciclohexil fenilica, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletano-1-ona [sic] y éteres alquílicos de benzoilo.

El fotoiniciador catiónico comprende de manera notable compuestos que son capaces de formar ácidos apróticos o ácidos de Brønsted tras la exposición a luz activante como luz UV o luz visible. Los ejemplos de un fotoiniciador catiónico adecuado, sin carácter limitante, se enumeran a continuación: sales de arildiazonio, sales de diarylodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenio.

Cabe mencionar, entre los agentes iniciadores de la polimerización térmicos que se pueden utilizar en la presente invención los peróxidos orgánicos, peróxidos inorgánicos o azoiniciadores. Los peróxidos orgánicos pueden incluir, sin carácter limitante, peroxicarbonatos, peroxiésteres, dialquilperóxidos, diacilperóxido, diperoxidetales, peróxidos cetónicos, hidroperóxidos, peróxido de benzoilo, peroxidicarbonato de ciclohexilo y peroxidicarbonato de isopropilo. Los iniciadores térmicos inorgánicos de tipo peróxido pueden incluir, sin carácter limitante, persulfato de amonio, persulfato de potasio y persulfato de sodio.

Tal como se utiliza en la presente, un co-iniciador representa una molécula que es parte de un sistema químico que no absorbe luz pero, no obstante, participa en la producción de la especie reactiva. El co-iniciador es especialmente adecuado combinado con algún iniciador de radicales libres, como la benzofenona que requiere una segunda molécula, tal como una amina, para producir un radical curable. A continuación, con radiación UV, la benzofenona reacciona con una amina terciaria por abstracción de hidrógeno, para generar un radical alfa-amino que es muy conocido para iniciar la polimerización de monómero(s) y/u oligómero(s) de (met)acrilato.

Los ejemplos de co-iniciadores que se enumeran a continuación comprenden co-iniciadores de amina reactiva comercializados por la compañía Sartomer con los nombres comerciales CN-381, CN6383, CN-384 y CN-386, donde estos co-iniciadores son aminas monoacrílicas, aminas diacrílicas o mezclas de estas. Otros co-iniciadores incluyen la trietilamina, *N*-metildiethanolamina, trietanolamina, 4-dimetilaminobenzoato de etilo, 2-dimetilaminobenzoato de etilo, 4-dimetilaminobenzoato de *n*-butoxietilo-*p*-dimetilaminobenzaldehído, *N,N*-dimetil-*p*-toluidina y *p*-(dimetilamino)benzoato de octilo.

De acuerdo con la invención, monómeros u oligómero (A) convenientes son los grupos reactivos presentados de este tipo seleccionados entre epoxi y (met)acrilato. En una realización preferida de la invención, podría ser sensato obtener una composición polimérica, mediante la polimerización de la composición polimerizable que comprende al menos un monómero (B) que es capaz de expandirse después de la polimerización y al menos un monómero u oligómero (A) que es capaz de presentar una contracción baja. Para minimizar la contracción de un monómero se

podría introducir una cierta modificación química en la estructura química de tal monómero u oligómero (A) tal como, por ejemplo, un aumento de la longitud de la cadena, un número bajo de dobles enlaces o una reducción del número de grupos reactivos como no más de tres. Así pues, los monómeros u oligómeros (A) que están sumamente funcionalizados tales como tetra-, penta- y hexaacrilatos, tienen una mayor densidad de enlaces dobles y experimentan una contracción volumétrica mayor y, por lo tanto, no se prefieren. En una o más realizaciones, el monómero u oligómero (A), como se describe en la presente, se selecciona por lo general para que tenga la menor funcionalidad posible (número de grupo reactivos), el peso molecular más elevado posible (por ejemplo, un aumento del tamaño del grupo lateral); y una Tg baja. Aunque muchos monómeros u oligómeros convencionales experimentan normalmente una contracción volumétrica de aproximadamente superior a aproximadamente un 5%, con una contracción volumétrica promedio de aproximadamente un 10%, o en el intervalo de más de aproximadamente un 5% hasta aproximadamente un 14%, el monómero (u oligómero) (A) exhibirá una contracción volumétrica de aproximadamente un 5% o menos. El monómero (u oligómero) (A) con una baja contracción, en virtud de las características descritas, se sabe que exhibe una reducción de la contracción en comparación con un monómero convencional que no tiene una de las características que se acaban de describir. Los ejemplos de tal monómero (A) específico incluyen, sin carácter limitante, un monómero de diacrilato (por ejemplo, 1,4'-bis{4-[6-(acrililoil)-1-hexiloxi] benzoiloxi}2-*t*-butilbenceno; un monómero de dimetacrilato (por ejemplo, 1,4'-bis{4-[6-(metacrililoil)-1-hexiloxi]benzoiloxi}2-*t*-butilbenceno, éter 4,4'-bis{4-[6-(metacrililoiloxi)hexiloxi]benzoiloxi}difenílico (DPEHDMA); y 2-(*t*-butil)-1,4-bis-[4-(6-metacriloxihexan-1-oxi)benzoiloxi]benceno. En algunos casos, un monómero (u oligómero) (A) también puede ser uno que tiene un grupo lateral de metacrilato en lugar de un grupo lateral de acrilato. Un monómero de metacrilato se contrae menos que un monómero de acrilato correspondiente.

De acuerdo con la invención, los disolventes adecuados para la composición polimerizable son disolventes orgánicos, preferentemente disolventes polares como el metanol, etanol, propanol, butanol, glicoles y monoéteres de glicol. Este disolvente se podría utilizar solo o combinado. El uso del disolvente puede ser especialmente relevante para ajustar la viscosidad del componente monomérico (A) y (B), más especialmente cuando dicha composición se procesará mediante un proceso de elaboración aditiva y más especialmente a través un proceso de inyección de chorro.

Tal como se ha mencionado anteriormente en la presente, un objeto de la invención es también un método de elaboración de una lente oftálmica a partir de una composición polimérica de acuerdo con la invención, mediante un proceso de fundición o mediante un proceso de elaboración aditiva.

Un proceso de fundición de este tipo y el equipo requerido se describen bien, por ejemplo, en el documento Pat. EE. UU. N.º 5 662 839. Entonces, un método de este tipo consiste en un método de elaboración de una lente oftálmica a partir de una composición polimerizable en el cual se ensambla un molde que comprende dos cáscaras de moldeo y un miembro de cierre anular dispuesto alrededor de dichas cáscaras de moldeo y que define con ellas una cavidad de moldeo requerida, donde dicho molde se rellena con la composición polimerizable y se inicia al menos la polimerización de dicha composición polimerizable, en cuyo método las operaciones de ensamblaje de dicho molde, relleno y al menos inicio de la polimerización de dicha composición polimerizable se llevan a cabo en el mismo dispositivo. En un método de este tipo, la polimerización se puede iniciar mediante polimerización térmica o mediante polimerización actínica dependiendo de la naturaleza del monómero u oligómero (A) y monómero (B) comprendidos en la composición polimerizable y los iniciadores asociados utilizados.

En otra realización, la composición polimérica de la presente invención se procesa convenientemente mediante un proceso de elaboración aditiva. La utilización de este método para elaborar una lente oftálmica presenta la ventaja de combinar la mejor optimización de la presente invención: control de la contracción, menos consumo de la composición polimérica y capacidad de obtener directamente una lente oftálmica directamente adaptada o adaptada de manera cercana a la prescripción de un usuario y/o forma de la montura elegida por dicho usuario. Por lo tanto, es una parte entera de la invención un método de elaboración de una lente oftálmica con un nivel elevado de control de la contracción volumétrica de la polimerización y, por lo tanto, control geométrico durante la construcción de la lente oftálmica, mediante el control de dos características técnicas del vóxel, lo que significa la capacidad de controlar la contracción durante la polimerización y la capacidad de mantener una buena geometría y propiedades ópticas. Por tanto, más especialmente, la invención propone un método de elaboración de una lente oftálmica donde la composición polimerizable de la invención se elabora mediante un proceso de elaboración aditiva que comprende los siguientes pasos:

/1/ constituir vóxeles de dicha composición polimerizable que comprende al menos un monómero u oligómero (A) y al menos un monómero (B);

/2/ incrementar la viscosidad de al menos un vóxel constituido mencionado;

/3/ opcionalmente interdifundir al menos un vóxel, donde se incremente la viscosidad, al interior de otro vóxel mediante un tratamiento físico y/o químico;

/4/ repetir los pasos /1/, /2/, /3/ en el mismo orden que se ha citado o en un orden diferente de acuerdo con los grupos reactivos que forman parte del monómero u oligómero (A) y monómero (B) de dicha composición polimerizable para formar una lente oftálmica transparente; y

/5/ opcionalmente aplicar al menos un tratamiento posterior para mejorar la homogenización de la lente oftálmica transparente.

Después de constituir un primer vóxel (o grupo de vóxels), un primer tratamiento incrementa la viscosidad de los vóxels de modo que se mantienen sustancialmente donde fueron depositados y tienen una cohesión suficiente para soportar los vóxels depositados más tarde. Después de constituir un segundo vóxel (o grupo de vóxels), el(los) monómero(s) y/u oligómero del primer vóxel (o grupo de vóxels) difunde al interior del segundo vóxel (o grupo de vóxels) ya sea de manera espontánea o con la aplicación de un segundo tratamiento. El segundo tratamiento puede, opcionalmente, polimerizar o incrementar la viscosidad de la combinación resultante de vóxels. Estos pasos se pueden repetir durante varias de posiciones secuenciales. Un tratamiento final opcional, tal como la fotopolimerización, se puede producir después de cada deposición de los vóxels. Como entenderán los expertos en la técnica, las composiciones polimerizables se pueden curar mediante diferentes medios tales como diferente intensidad, dosificación, tasa y/o frecuencia de la luz, y o mediante la presencia de diferentes agentes iniciadores.

De acuerdo con la invención, y dependiendo de la implementación de la tecnología de elaboración aditiva, dichas tres acciones principales (aumento de la viscosidad, interdifusión de vóxels y tratamiento posterior que podría ser opcional) se pueden conseguir vóxel a vóxel, línea a línea, capa por capa y/o después de que se hayan formado todas las capas deseadas para producir la lente oftálmica. La constitución de vóxels, tal como se mencionan en el paso /1/ del proceso mencionado anteriormente en la presente, incluirá al menos uno de los siguientes: 1) depositar un vóxel como una microgota de una composición polimerizable sobre un sustrato, mediante un cabezal de inyección de chorro de tinta de una impresora por chorro de tinta; en este caso la tecnología de elaboración aditiva utilizada es la inyección de chorro polimérico; depositar un vóxel como realización de la polimerización parcial selectiva de una composición polimerizable en una capa fina sobre un sustrato; en este caso la tecnología de elaboración aditiva utilizada es la estereolitografía [estereolitografía, estereolitografía en máscara o estereolitografía por proyección por máscara].

Después de constituir los primeros vóxels, es deseable incrementar la viscosidad de la mezcla de monómero(s)/oligómero(s) de manera que los vóxels se mantengan donde se depositaron y tengan una cohesión suficiente para que puedan soportar los vóxels dispensados adicionalmente. El paso que consiste en incrementar la viscosidad del vóxel comprende un doble objetivo: en primer lugar, mantener la integridad y la geometría de cada vóxel creado durante el método, en segundo lugar, garantizar que cada vóxel represente un objeto tridimensional. Esta característica es obligatoria para que sea posible controlar la geometría de la lente oftálmica 3D final. El incremento en la viscosidad del vóxel se puede lograr mediante procesos tales como:

- un proceso de reticulación, que se podría iniciar mediante una reacción catiónica, mediante una reacción de radicales libres o mediante una reacción de condensación aplicando luz activante o un tratamiento térmico a la composición polimerizable;

- un proceso de evaporación, y más especialmente evaporación del disolvente comprendido en dicha composición polimerizable; y

- un proceso que consiste en someter dicha composición polimerizable a una temperatura que está por debajo de la temperatura utilizada en el paso de deposición del vóxel.

Es una realización de la invención, donde cada paso del incremento de la viscosidad en un método puede ser idéntico o diferente. Tal como se utiliza en la presente, el término «viscosidad» se refiere a la resistencia de un fluido a la deformación. La composición polimerizable, adecuada para su uso en un dispositivo de elaboración aditiva, de acuerdo con la invención, presenta normalmente una viscosidad comprendida entre 40 y 100 cP a 25 °C. De acuerdo con el método de la presente invención el paso de incrementar la viscosidad es capaz de incrementar la viscosidad inicial de la composición polimerizable de 5 veces a 20 veces, siendo la viscosidad final de la lente oftálmica elaborada mediante dicho método de más de 50 000 cP a 25 °C.

El(los) paso(s) de interdifusión se pueden promover mediante procesos seleccionados entre:

- una interdifusión espontánea; y

- una interdifusión inducida, que representa un proceso seleccionado a partir del grupo constituido por exposición a la radiación, agitación mecánica, disminución y exposición a un disolvente.

La exposición a la radiación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante calentamiento, convección calentada, calentamiento infrarrojo, microondas.

Se anticipa que el éxito de la interdifusión espontánea requiere que la composición de vóxel esté por debajo de una viscosidad específica en las condiciones ambiente o de laboratorio para que dé como resultado una difusión «lo suficientemente rápida» entre los vóxels yuxtapuestos para que se consigan las propiedades ópticas y mecánicas deseadas. Existe el mismo requisito para la interdifusión entre el vóxel y el elemento intermedio o entre el(los) elemento(s) intermedio(s).

De acuerdo con esta realización anterior en la presente se entiende que cada paso de interdifusión es idéntico o diferente.

El(los) paso(s) de tratamiento posterior se pueden seleccionar entre:

- 5 - un proceso de reticulación, que se podría iniciar mediante una reacción catiónica, mediante una reacción de radicales libres o mediante una reacción de condensación aplicando luz activante o un tratamiento térmico a la composición polimerizable;
- un proceso de recocido; y
- un proceso de secado mediante tratamiento térmico o extracción de disolventes.

10 De acuerdo con esta realización anterior en la presente se entiende que cada paso de tratamiento posterior es idéntico o diferente.

En una realización específica de la invención, es posible utilizar diferentes composiciones polimerizables para constituir los diferentes vóxels. Por la expresión «diferentes composiciones polimerizables» se entiende que cada composición polimerizable comprende al menos un monómero/oligómero (A) y un monómero (B), pero dicho monómero/oligómero (A) puede ser diferente en cada composición polimerizable como un monómero/oligómero (A1) y (A2), y/o un monómero (B) puede ser diferente en cada composición polimerizable como un monómero (B1) y un monómero (B2). Tal composición polimérica obtenida mediante una composición polimerizable que comprende, por ejemplo, una deposición alternativa de un vóxel de la composición polimerizable que comprende un monómero (A1) y un monómero (B1) y un vóxel de una composición polimerizable que comprende un monómero (A2) y un monómero (B2), puede presentar convenientemente propiedades optimizadas como el índice de refracción o propiedades mecánicas. Entonces es una realización de la invención, donde los vóxels comprenden diferentes composiciones polimerizable de manera que algunos vóxels comprenden una primera composición polimerizable que comprende un monómero u oligómero (A) y un monómero (B) y algunos de los otros vóxels comprenden una composición polimerizable diferente que comprende un monómero u oligómero (A') y un monómero (B'), siendo (A') químicamente diferente a (A) y siendo (B') químicamente diferente a (B).

25 La expresión "lente oftálmica", de acuerdo con la invención, se define como una lente adaptada concretamente para ser montada en gafas cuya función es proteger el ojo y/o corregir la visión; esta lente se selecciona entre lentes afocales, unifocales, bifocales, trifocales y progresivas. Entonces, se entiende que la lente oftálmica puede ser correctora o no correctora. Las gafas donde se montará la lente oftálmica puede ser un marco tradicional que comprende dos lentes oftálmicas distintas, una para el ojo derecho y otra para el ojo izquierdo, o como una máscara, visor, casco de visión o gafas de seguridad, donde una lente oftálmica está dirigida simultáneamente a los ojos derecho e izquierdo. La lente oftálmica elaborada mediante un método de la invención se puede producir con una geometría tradicional como un círculo o se puede producir para que se ajuste a la montura prevista. La presente invención presenta una gran ventaja para elaborar directamente una lente oftálmica tridimensional de acuerdo con la geometría de la montura a la que se va a destinar dicha lente oftálmica.

35 La elaboración de la lente oftálmica de acuerdo con un método de la invención puede además funcionalizarse, en un paso adicional después del paso opcional de tratamiento posterior, añadiendo al menos un recubrimiento funcional y/o una película funcional. Se pueden añadir funcionalidades en una cara de la lente oftálmica o en las dos caras de la lente oftálmica y en cada cara las funcionalidades pueden ser idénticas o diferentes. Entre las funcionalidades, cabe mencionar, por ejemplo y sin carácter limitante, una funcionalidad seleccionada entre antiimpacto, antiabrasión, antiensuciamiento, antiestática, antirreflectante, antivaho, antilluvia, autorreparable, polarización, tinte, fotocromática, filtro de longitudes de onda selectivo que se podría obtener mediante un filtro de absorción o un filtro reflectante. Estos tipos de filtros de longitudes de onda selectivos son especialmente interesantes para filtrar radiación ultravioleta, radiación de luz azul o radiación infrarroja, por ejemplo.

45 La funcionalidad se puede añadir mediante al menos un proceso seleccionado entre recubrimiento por inmersión, recubrimiento giratorio, recubrimiento por pulverización, deposición al vacío, proceso de transferencia o proceso de laminación. Por la expresión «proceso de transferencia» se entiende que la funcionalidad se deposita en primer lugar sobre un soporte como un portador y después se transfiere de dicho portador a dicha lente oftálmica mediante una capa adhesiva depositada entre los dos elementos. La laminación se define como la obtención de un contacto permanente entre una película que comprende al menos una funcionalidad como se ha mencionado anteriormente en la presente y la superficie de la lente oftálmica que se va a tratar, obteniéndose dicho contacto permanente al establecer un contacto entre dicha película y dicha lente, a lo que sigue opcionalmente un paso de polimerización o un paso de calentamiento, con el fin de finalizar la adhesión y adherencia entre las dos entidades. Al final de este proceso de laminación la película y la lente óptica ensambladas forman una única entidad. Normalmente en el proceso de laminación está presente pegamento en la superficie interfacial de la película y la lente oftálmica.

55 La lente oftálmica elaborada mediante un método de la presente invención debería presentar las siguientes características: una elevada transparencia con una dispersión de luz o turbidez nula u opcionalmente muy baja, un número Abbe elevado igual o superior a 30 y preferentemente igual o superior a 35, con el fin de evitar aberraciones cromáticas, un índice de amarilleamiento bajo y un amarilleamiento con el tiempo nulo, una buena resistencia al

choque (en particular de acuerdo con las normas CEN y FDA), una buena adecuación para varios tratamientos (imprimación protectora frente a choques, antirreflexivo o deposición de recubrimiento duro y similares) y una adecuación especialmente buena para la coloración, un valor de la temperatura de transición vítrea preferentemente igual o superior a 65 °C y mejor aún superior a 90 °C. La turbidez es el porcentaje de luz transmitida que, cuando pasa a través de una muestra, se desvía del haz incidente por dispersión frontal. Sólo se considera turbidez el flujo de luz que se desvía más de 2.5° de promedio.

En otras palabras, la turbidez es una medida de la intensidad de la luz transmitida que es dispersada más de 2.5°. Tiene el aspecto de un campo turbio, ahumado y lechoso cuando se mira a través de un material de empaquetamiento. Los valores bajos se miden como «turbidez» baja. Según se incrementa la turbidez, se produce la pérdida de contraste hasta que no se puede ver el objeto. Normalmente una lente oftálmica podría presentar un nivel de turbidez inferior a 1.

## EJEMPLOS

### Ejemplo 1

En un primer ejemplo una composición polimerizable comprendió: 3,9-dimetileno-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5.5]undecano, (DMSOC) (un monómero que se expande polimerizable con radicales libres como monómero (B)) añadido para compensar la contracción de los otros componentes curables; 2,2 bis[*p*-(2'-hidroxi-3-metacriloxipropoxifenil)] propano, (bis-GMA(A)), que es la resina base para la parte óptica que se va a elaborar; dimetacrilato de trietilenglicol (TEGDMA), añadido como un diluyente reactivo con baja viscosidad; *N,N*-dimetil-*p*-toluidina utilizada como un acelerador de radicales libres (promotor); y se utiliza peróxido de dicumilo para curar el epoxi y como el catalizador de radicales libres (fotoiniciador) para polimerizar el DMSOC y otros acrilatos, tal como se describe a continuación en la Tabla 1. Esta formulación, cuando se combinó y curó en comparación con un control que no contenía el monómero que se expande, no mostró contracción en comparación con el control que mostró aproximadamente un 5% de contracción debida a la baja contracción de los monómeros elegidos.

Tabla 1

Material	% en peso de DMSOC/acrílico	% en peso de control acrílico
Epoxi bis-GMA con acrilato	61.3	72.2
Monómero que se expande DMSOC	14.7	---
TEGDMA	20.0	25.0
<i>N,N</i> -dimetil- <i>p</i> -toluidina	1.3	1.3
Peróxido de dicumilo	3.0	3.0

### Ejemplo 2

En un segundo ejemplo, una composición polimerizable comprende: al menos una primera cantidad de 3,9-dimetileno-1,5,7,11-tetraoxaspiro[5.5]undecano (DMSOC) (del que se sabe que se expande un 4.3% a temperatura ambiente y un 7% a una temperatura justo por debajo de su punto de fusión de 70 °C) como el monómero que se expande (B); al cual se añade bis-alilcarbonato de dietilenglicol (A) que es la resina base para la elaboración de la parte óptica y (de la que se sabe que copolimeriza con DMSOC); peróxido de dicumilo, como un fotoiniciador de radicales libres utilizado para el curado; y *N,N*-dimetil-*p*-toluidina como un acelerador de radicales libres, utilizado para reducir el tiempo y energía necesarios para alcanzar el curado máximo, tal como se describe a continuación en la Tabla 2. Con dicha composición combinada, después de depositar vóxels hasta una cantidad deseada, los vóxels se polimerizan parcialmente con o sin difusión inducida, tal como por difusión térmica; tras lo cual se induce la polimerización por radicales libres y la viscosidad no cambia en comparación con la del control que no contiene el monómero que se expande que muestra aproximadamente un 14% de contracción. El polímero 3D resultante muestra una buena óptica y geometría.

Tabla 2

Material	% en peso de DMSOC/acrílico	% en peso de control acrílico
Diglicolcarbonato de alilo	80.4	95.3
Monómero que se expande DMSOC	14.9	-----
<i>N,N'</i> -dimetil- <i>p</i> -toluidina	1.3	1.3
Peróxido de benzoílo	3.4	3.4

**Ejemplo 3**

5 En un tercer ejemplo, una composición polimerizable incluyó: una primera cantidad del monómero bicíclico, 3,9-di(5-norborneno-2,2)-1,5,7,11-tetraoxaspiro(5,5)undecano, (NSOC), un monómero que se expande sólido cristalino blanco (B), con adición de éter diglicídico de bisfenol A epoxi (UVR-6110 de Dow Chemical) (A1); y con la adición de adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo) (UVR-6128 de Dow Chemical)(A2) como los monómeros de base con contracción baja para la parte óptica, con Omicure BC-120 (aducto de trifluoruro de boro) y Omicure DDA-5 (diciandiamida) como agentes de curado, tal como se describe a continuación en la Tabla 3. Cuando se combinaron con una proporción de monómeros de un 49.8% de UVR-6110 respecto a un 25.5% de UVR-6128 respecto a un 19.7% de NSOC, no hubo cambio volumétrico durante el curado.

Tabla 3

Material	% en peso de NSOC/epoxi	% en peso de control epoxi
Éter diglicídico de bisfenol A (UVR-6110)	49.8	62.9
Adipato de bis(3,4-epoxiciclohexilmetilo) (UVR-6128)	25.5	32.1
Monómero que se expande NSOC	19.7	-----
Omicure BC-120 (aducto de trifluoruro de boro)	2.5	2.5
Omicure DDA5 (diciandiamida)	2.5	2.5
Contracción (cambio de densidad)	~ 0%	5 - 10%

**Ejemplo 4**

15 En un cuarto ejemplo una composición polimerizable incluyó: 3,4-Diepoxiciclohexano, la resina base para la parte óptica que se va a elaborar (A1); 5% mol el monómero que se expande tetraspiroortocarbonato (TETRASOC)(B); 2% mol de hexafluoroantimonato de triarilsulfonio, un fotoiniciador catiónico para fotocurar el epoxi; con ciclohexanol, 4,4'-(1-metiletilideno)bis-, polímero con (clorometil)oxirano (Eppaloy 5001)(A2), la segunda parte de la resina base; como se describe a continuación en la Tabla 4, el copolímero no mostró contracción tras la polimerización y, por lo tanto, el epoxi mantuvo la mayoría de sus propiedades mecánicas típicas.

Tabla 4

Material	% en peso de NSOC/epoxi	% en peso de control epoxi
3,4-Diepoxiciclohexano	73.0	78.0
Ciclohexanol, 4,4'-(1-metiletilideno)bis-, polímero con	20.0	20.0

## ES 2 673 569 T3

Material	% en peso de NSOC/epoxi	% en peso de control epoxi
(clorometil)oxirano (Eppaloy 5001)		
Tetraspiroortocarbonato (TETRASOC)	5.0	----
Hexafluoroantimonato de triarilsulfonio	2.0	2.0
Contracción (cambio de densidad)	~0%	~5%

El copolímero no mostró contracción tras la polimerización y, por lo tanto, el epoxi mantuvo la mayoría de sus propiedades mecánicas típicas. Por lo tanto, la presente invención se adapta bien para conseguir los fines y ventajas mencionados así como también aquellos que son inherentes a ellos.

## REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica para elaborar una lente oftálmica transparente caracterizada por que se obtiene por polimerización de una composición polimerizable que comprende al menos:
- 5 - un monómero u oligómero (A) que comprende al menos un grupo reactivo seleccionado entre epoxi, tioepoxi, epoxisilano, (met)acrilato, tio(met)acrilato, vinilo, uretano, tiouretano, isocianato, mercapto y alcohol, donde dicho monómero (A) se contrae durante la polimerización;
- un monómero (B) que comprende al menos un grupo cíclico no aromático donde durante la polimerización dicho grupo cíclico se abre y reacciona con otra molécula de monómero (B) y/o con un grupo reactivo del monómero u oligómero (A),
- 10 - donde dicho monómero (B) se expande durante la polimerización y donde dicho monómero (B) se selecciona entre tetraspiroortocarbonato y sulfatos cíclicos.
2. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, donde al menos parte del grupo reactivo del monómero u oligómero (A) reacciona con al menos parte del grupo reactivo del monómero (B) después del paso de apertura del grupo cíclico, para formar un copolímero del monómero (A) y (B) durante el proceso de polimerización.
- 15 3. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, donde:
- el grupo reactivo del monómero u oligómero (A) reacciona únicamente con un grupo reactivo de otra molécula de monómero u oligómero (A) para formar un homopolímero (A) durante el proceso de polimerización; y
- el grupo reactivo resultante de la apertura de la parte cíclica del monómero (B) reacciona únicamente con un grupo reactivo de otra molécula de monómero (B) para formar un homopolímero (B) durante el proceso de polimerización;
- 20 y
- donde no aparece separación de fases entre el homopolímero (A) y el homopolímero (B).
4. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, donde la proporción de monómero (B) respecto al monómero u oligómero (A) se incrementa proporcionalmente al incrementar el número de grupos reactivos presentes en cada monómero u oligómero (A).
- 25 5. Composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende una cantidad de monómero (B) para reducir la contracción de la composición hasta menos de un 5%, preferentemente menos de un 2% y de la manera más preferida un 0%.
6. Método de elaboración de una lente oftálmica, caracterizado por que la composición polimerizable de acuerdo con la reivindicación 1 se funde entre dos moldes que tienen las geometrías superficiales requeridas y a continuación se
- 30 lleva a cabo la polimerización fotoquímicamente o calentando, a lo que sigue, opcionalmente, el recocido.
7. Método de elaboración de una lente oftálmica caracterizado por que la composición polimérica de acuerdo con la reivindicación 1 se elabora mediante un proceso de elaboración aditiva que comprende los siguientes pasos:
- /1/ constituir vóxels de dicha composición polimerizable;
- /2/ incrementar la viscosidad de al menos un vóxel constituido mencionado;
- 35 /3/ opcionalmente interdifundir al menos un vóxel, donde se incrementa la viscosidad, al interior de otro vóxel mediante un tratamiento físico y/o químico;
- /4/ repetir los pasos /1/, /2/, /3/ en el mismo orden que se ha citado o en un orden diferente de acuerdo con los grupos reactivos que forman parte del monómero (A) y monómero (B) de dicha composición polimerizable para formar una lente oftálmica transparente; y
- 40 /5/ opcionalmente aplicar al menos un tratamiento posterior para mejorar la homogenización de la lente oftálmica transparente.
8. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, donde cada vóxel comprende la misma composición polimerizable que comprende al menos un monómero u oligómero (A) y un monómero (B).
9. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, donde los vóxels comprenden diferentes composiciones polimerizables de manera que algunos vóxels comprenden una primera composición polimerizable que comprende un monómero u oligómero (A) y un monómero (B) y algunos de los otros vóxels comprenden una composición polimerizable diferente que comprende un monómero u oligómero (A') y un monómero (B'), siendo (A') químicamente diferente a (A) y siendo (B') químicamente diferente a (B).

10. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el(los) paso(s) de incremento de la viscosidad se seleccionan del grupo constituido por:
- un proceso de reticulación, que se podría iniciar mediante una reacción catiónica, mediante una reacción de radicales libres o mediante una reacción de condensación aplicando luz activante o un tratamiento térmico a la composición líquida;
  - un proceso de evaporación, y más especialmente evaporación del disolvente comprendido en dicha composición líquida; y
  - un proceso que consiste en someter la composición líquida a una temperatura que está por debajo de la temperatura utilizada en el paso de deposición del vóxel.
- 10 11. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el(los) paso(s) de interdifusión se seleccionan entre:
- interdifusión espontánea; e
  - interdifusión inducida, que representa un proceso seleccionado a partir del grupo constituido por exposición a la radiación, agitación mecánica, disminución de la masa molecular del vóxel y exposición a un disolvente.
- 15 12. Un método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el(los) paso(s) de tratamiento posterior se seleccionan del grupo constituido por:
- un proceso de reticulación, que se podría iniciar mediante una reacción catiónica, mediante una reacción de radicales libres o mediante una reacción de condensación aplicando luz activante o un tratamiento térmico a la composición líquida;
  - un proceso de recocado; y
  - un proceso de secado mediante tratamiento térmico o extracción de disolventes.
- 20 13. Método de acuerdo con la reivindicación 7, donde el proceso de elaboración aditiva representa un proceso de impresión 3D o un proceso de estereolitografía.
14. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, que comprende además:  
añadir al menos un recubrimiento funcional y/o una película funcional, sobre al menos una cara de la lente oftálmica.
- 25 15. Un método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 6 o 7, donde la lente oftálmica transparente se selecciona entre una lente en bruto, una lente semiacabada, una lente acabada y una lente adaptada para un «casco de realidad virtual» que permite ver a su través.