



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0510086-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 20/04/2005**

**(45) Data de Concessão: 24/04/2019**

**(54) Título:** TINTA PARA PRODUÇÃO DE LENTES DE CONTATO COLORIDAS

**(51) Int.Cl.:** G02B 1/04; B29D 11/00; C09D 11/10.

**(30) Prioridade Unionista:** 21/04/2004 US 60/564,024.

**(73) Titular(es):** NOVARTIS AG.

**(72) Inventor(es):** JOHN CHRISTOPHER PHELAN.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2005004247 de 20/04/2005

**(87) Publicação PCT:** WO 2005/102675 de 03/11/2005

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 20/10/2006

**(57) Resumo:** TINTAS COLORIDAS QUE PODEM SER CURADAS PARA A PRODUÇÃO DE LENTES DE HIDROGEL DE SILICONE COLORIDAS. A presente invenção fornece uma tinta que pode ser curada actinicamente ou termicamente para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas. A tinta da invenção compreende pelo menos um corante, um solvente e um polímero aglutinante incluindo grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou macrômero vinílico contendo silicone. A tinta da invenção é caracterizada por ter a capacidade de ser curada actinicamente ou termicamente para formar um revestimento colorido sobre uma lente de contato de hidrogel de silicone, em que o revestimento colorido possui boa adesão à lente de contato de hidrogel de silicone sem estar ligado covalentemente ao material de lente de contato. A invenção fornece ainda processos para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para **"TINTA PARA PRODUÇÃO DE LENTES DE CONTATO COLORIDAS"**.

[001] A presente invenção se refere a uma tinta que pode ser curada de forma actínica ou termicamente e a métodos para a produção de lentes de contato coloridas, em particular a lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] Para as finalidades cosméticas, as lentes de contato que possuem um ou mais corantes dispersos na lente ou impressos na lente estão em alta demanda. Estas lentes de contato coloridas aumentam a beleza natural do olho ou fornecem padrões exclusivos à íris do usuário ou fornecem padrões ou marcas não-cosméticas, tais como marcas de rotação, marcas de inversão, códigos de produtos/marcas, números de lotes, lentes "DEMO" e similares, que são benéficos aos usuários, aos praticantes dos cuidados oftalmológicos e aos fabricantes. Foram descritos vários métodos para a produção de tintas de impressão adequadas para a impressão de lentes de contato hidrofílicas (hidrogel) ou dos moldes que são então utilizados para a produção de lentes de contato de hidrogel.

[003] A Patente U.S. Nº 4.668.240 a Loshaek descreve lentes de contato coloridas produzidas com um polímero de lente que contém um ou mais dos grupos funcionais -COOH, -OH ou -NH-R, em que R é hidrogênio ou C<sub>1</sub> até C<sub>8</sub> alquila. Pelo menos uma parte da superfície da lente é revestida com um revestimento colorido que compreende pelo menos um pigmento, um polímero aglutinante que possui os mesmos grupos funcionais e um composto adicional que possui pelo menos dois grupos por molécula selecionados de pelo menos um de -NCO e epóxi. A patente de Loshaek descreve ainda que o polímero da lente pode conter um ou mais dos grupos funcionais -NCO ou epóxi enquanto que o polímero aglutinante pode conter um ou mais dos grupos funcionais -

COOH, -OH ou -NH-R. A lente e os polímeros de ligação são então ligados um ao outro através da reação dos grupos -COOH, -OH ou -NH-R em uma lente ou o polímero aglutinante e os polímeros de ligação com os grupos -NCO ou epóxi no polímero aglutinante ou na lente.

[004] A Patente U.S. Nº 4.857.072 a Narducy e outros descreve um método para a produção de lentes de contato hidrofílicas coloridas. Pelo menos uma parte da superfície da lente é revestida com uma cobertura colorida que compreende pelo menos um pigmento, um polímero de ligação que possui grupos funcionais e um composto adicional que possui pelo menos dois grupos por molécula de -NCO. A lente revestida é então submetida a condições que fazem com que o revestimento colorido fique aderido às lentes.

[005] A Patente U.S. Nº 5.272.010 a Quinn descreve um método para a preparação de lentes de contato coloridas similar ao das Patentes U.S. Nºs 4.668.240 e 4.857.072 exceto pelo fato de que um composto de isocianato não é necessário. Ao invés disso, são utilizados promotores de adesão tal como hexametoximetil-melamina.

[006] A publicação do Pedido de Patente U.S. Nº 2003/0054109 a Quinn e outros descreve um método para a produção de lentes de contato hidrofílicas coloridas. Pelo menos uma parte de uma superfície de uma lente é revestida com uma cobertura colorida que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante que possui grupos pendentes que podem ser reticulados latentes (por exemplo, epóxi, hidróxi, alquenila, isocianato, peróxi, peréster, anidrido, silano e combinações dos mesmos). A lente é então submetida a condições que fazem com que o revestimento colorido fique aderido à lente. Em tal método, as tintas são substancialmente isentas de uma espécie promotora de adesão separada tal como diisocianato de hexametileno ou hexametóxi-metilmelamina.

[007] Entretanto, os métodos conhecidos na técnica possuem

várias desvantagens. Em primeiro lugar, as tintas descritas na técnica anterior são para lentes de hidrogel sem ser de silicone e seriam indesejáveis para uso com hidrogéis de silicone. Nos últimos anos, as lentes de contato de hidrogel de silicone, por exemplo, Focus NIGHT & DAY™ (CIBA VISION), se tornaram mais e mais populares por causa dos benefícios para a saúde da córnea fornecidos por sua alta permeabilidade ao oxigênio e por seu conforto. As tintas descritas na técnica anterior possuem propriedades (por exemplo, energia de superfície, permeabilidade ao oxigênio, teor de água, características de expansão etc.) que podem não ser compatíveis com as lentes de hidrogel de silicone, uma vez que são planejadas para hidrogéis convencionais (sem ser de silicone) e não para lentes de hidrogel de silicone. Podem ter efeitos adversos às propriedades de lentes de hidrogel de silicone.

[008] Em segundo lugar, as tintas descritas na técnica anterior podem ter problemas de instabilidade por causa dos grupos funcionais reativos presentes no promotor de adesão, nos ativadores (agente ou agentes de ativação) e nos polímeros aglutinantes nas tintas. Podem ocorrer reações prematuras entre os grupos funcionais reativos, que possuem um impacto negativo sobre a qualidade da impressão, o prazo de estabilidade da tinta e a capacidade de adesão à lente da tinta.

[009] Em terceiro lugar, as tintas descritas na técnica anterior podem precisar ter um agente adicional ou um revestimento reativo que será adicionado durante o processo de produção para promover a adesão do revestimento de cor a uma lente. Isto possui todas as desvantagens associadas com a adição de um ingrediente adicional a um processo de produção.

[0010] Em quarto lugar, as tintas descritas na técnica anterior podem não fornecer uma flexibilidade ao fabricante de cura (gelificação) de tintas ou de promoção da adesão à lente de um revestimento

colorido. Por exemplo, a cura térmica é freqüentemente realizada após a impressão de uma tinta sobre uma das superfícies de molde de um molde plástico (por exemplo, polipropileno) descartável. A cura térmica de uma tinta sobre um molde descartável plástico antes da fabricação da lente poderia destorcer o molde e resultar em uma lente de qualidade inaceitável. Em adição, a cura térmica de uma tinta poderia resultar nos processos oxidativos térmicos envolvendo superfícies de molde de polipropileno. Como tal, a cura térmica pode afetar negativamente a cinética da cura e a qualidade da lente.

[0011] Portanto, existe uma necessidade por métodos de produção de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas e para tintas adequadas para impressão de uma imagem colorida de alta qualidade sobre uma lente de contato de hidrogel de silicone.

#### SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] A presente invenção se dirige a pelo menos uma ou mais deficiências da técnica anterior.

[0013] Em um aspecto, a presente invenção fornece uma tinta para a produção de lentes de contato coloridas, em particular, lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas. A tinta da invenção compreende pelo menos um corante, um solvente e um polímero aglutinante incluindo grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone, em que a tinta é caracterizada pelo fato de que possui capacidade de ser curada de forma actínica ou térmica para formar um revestimento colorido sobre uma lente de contato, em que o revestimento colorido possui boa adesão à lente de contato sem estar ligado covalentemente a um material de lente da lente de contato.

[0014] Em um outro aspecto, a presente invenção fornece um método para a produção uma lente de contato de hidrogel de silicone colorida, que compreende as etapas de: (a) fornecimento de uma lente

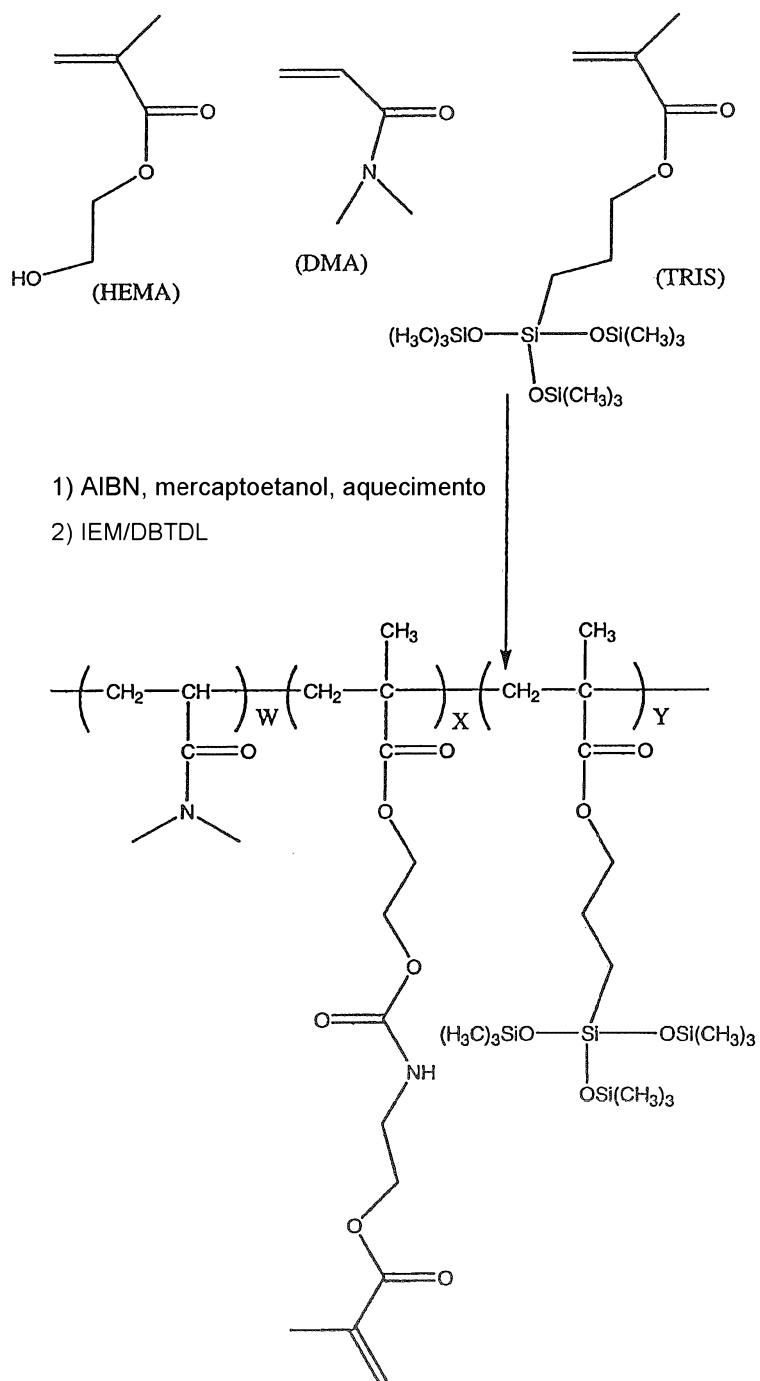
de contato construída de um hidrogel de silicone; (b) aplicação de um revestimento colorido a pelo menos uma parte de uma superfície da lente com uma tinta que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável que compreende grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone; e (c) cura da tinta, fazendo assim que o revestimento colorido fique aderido à lente.

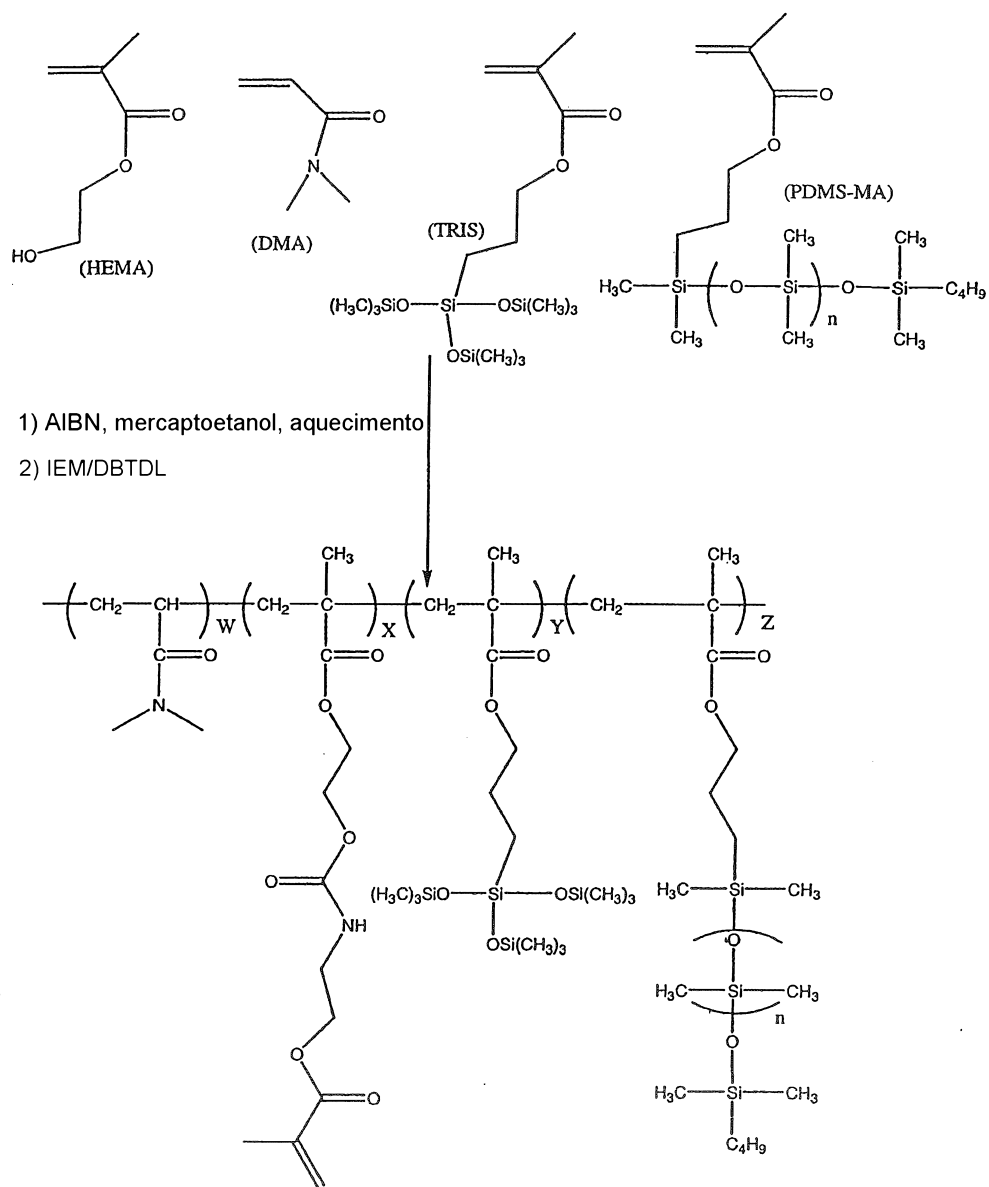
[0015] Em um aspecto adicional, a presente invenção compreende um método para a produção de uma lente de contato de hidrogel de silicone colorida, que compreende as etapas de: (a) aplicação de um revestimento colorido a pelo menos uma parte de pelo menos uma das superfícies de moldagem de um molde de lente com uma tinta que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável que compreende grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone, em que o molde possui uma cavidade formadora de lente entre as superfícies de moldagem, em que o revestimento colorido contém uma primeira superfície exposta ao interior da cavidade formadora de lente e uma segunda superfície em contato com a superfície de moldagem; (b) distribuição de um material formador de lente em uma cavidade formadora de lente do molde enquanto mantém substancialmente o revestimento colorido em posição; (c) cura do material formador de lente dentro da cavidade formadora de lente para formar a lente de contato, através do que o revestimento colorido se destaca da superfície de moldagem e se torna integral com o corpo da lente de contato.

[0016] Ainda em um aspecto adicional, a presente invenção fornece um método de produção de uma lente de contato colorida com uma imagem embebida na mesma. Este método compreende as etapas de:

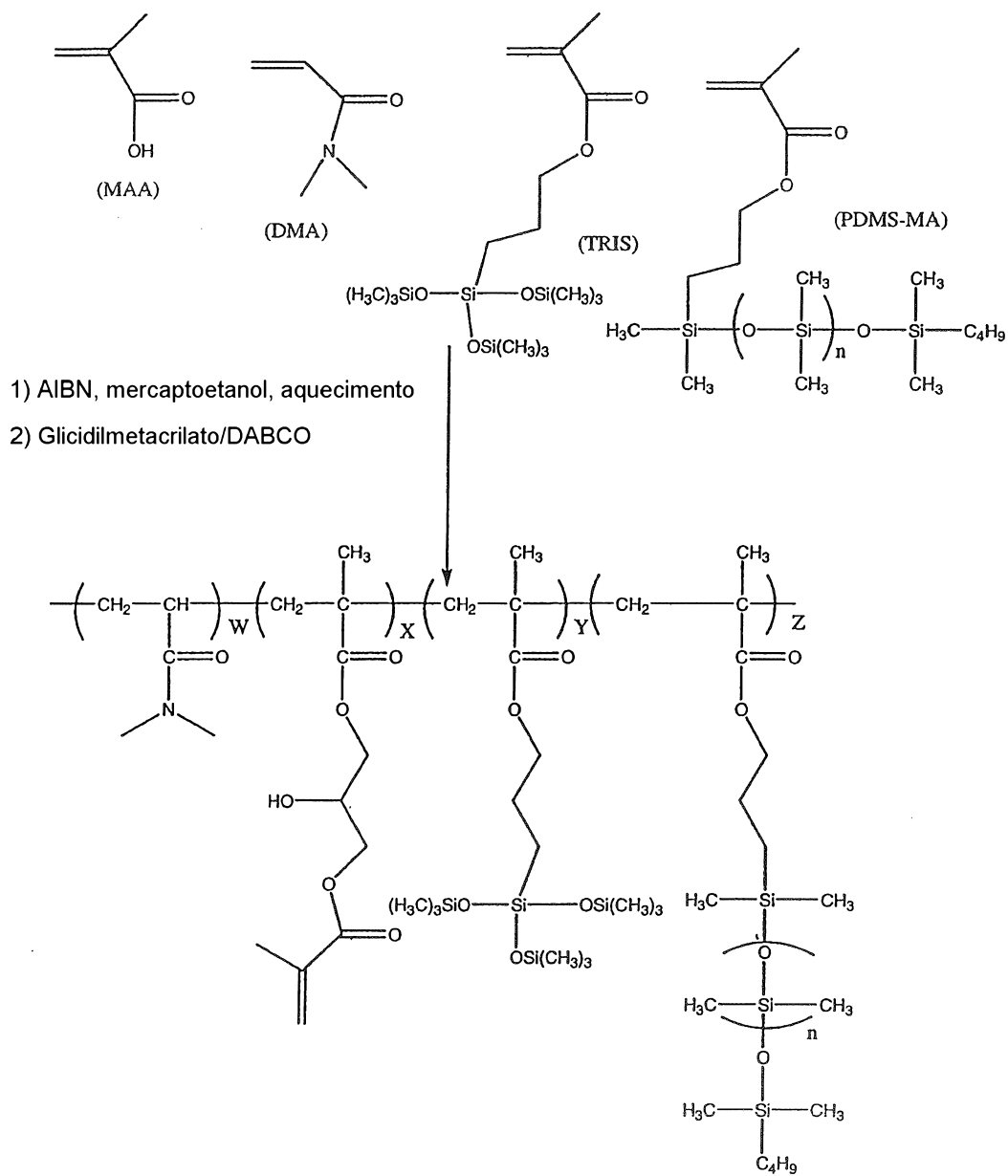
(a) aplicação de um revestimento colorido a pelo menos uma parte de pelo menos uma das superfícies de moldagem de um molde de lente com uma tinta que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável, em que o molde possui uma cavidade formadora de lente entre as superfícies de moldagem; (b) cura de forma térmica ou actínica do revestimento colorido para formar um filme colorido que não está ligado covalentemente com quaisquer superfícies de moldagem; (c) distribuição de um material formador de lente em uma cavidade formadora de lente do molde; (d) deixar que o material formador de lente seja embebido pelo filme colorido durante um período de tempo suficiente de forma que uma parte do material formador de lente penetre no espaço entre o filme colorido e a superfície de moldagem enquanto se destaca do filme colorido da superfície de moldagem; (e) cura do material formador de lente dentro da cavidade formadora de lente para formar a lente de contato, através do que o filme colorido é embebido dentro do corpo da lente de contato entre as superfícies anterior e posterior da lente de contato colorida.

[0017] Os Esquemas 1-7 abaixo representam um método para a síntese de vários aglutinantes de tinta fotocuráveis para a produção de lentes de hidrogel de silicone coloridas de acordo com modalidades preferidas da invenção. Qualquer número de solventes (por exemplo, Tolueno, THF, clorofórmio, cloreto de metileno, dimetilformamida, acetato de etila, acetato de butila, ciclopentanona, lactato de etila) poderia ser utilizado nas sínteses de polímeros. As abreviações dos materiais listados nos Esquemas são: DMA = N,N-dimetilacrilamida; HEMA = 2-Hidroxietilmetacrilato; MAA = Ácido metacrílico; TRIS = 3-metacriloxipropil-tris (trimetilsilóxi) silano; PDMS-MA = Polidimetilsiloxano terminado com monometacriloxipropila; IEM = 2-isocianatoetilmetacrilato; DABCO = 1,4-diazobiciclo [2.2.2] octano; DBTDL = Dibutiltindilaurato; AIBN = 2,2'-azobis (isobutironitrila).

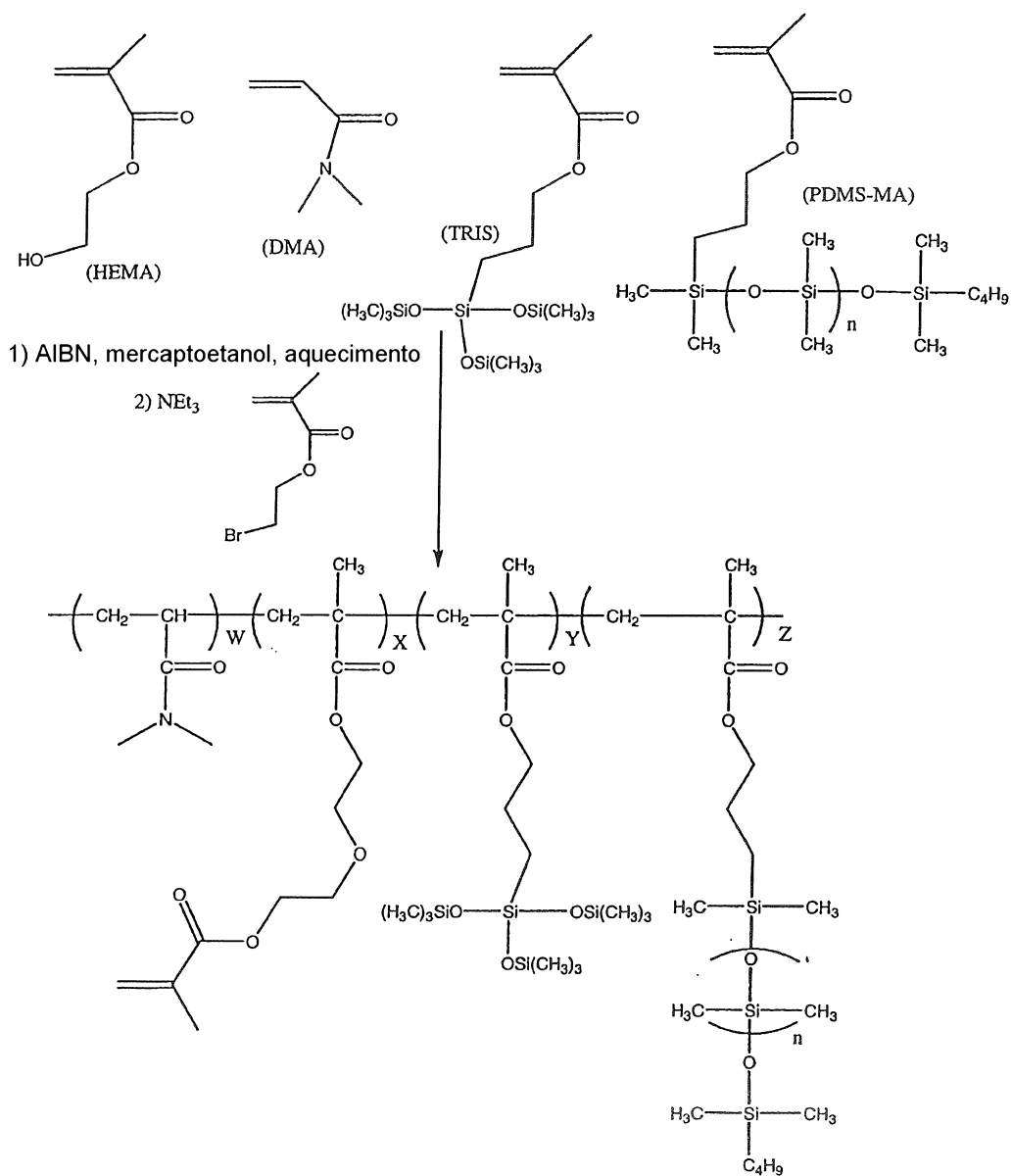
Esquema 1

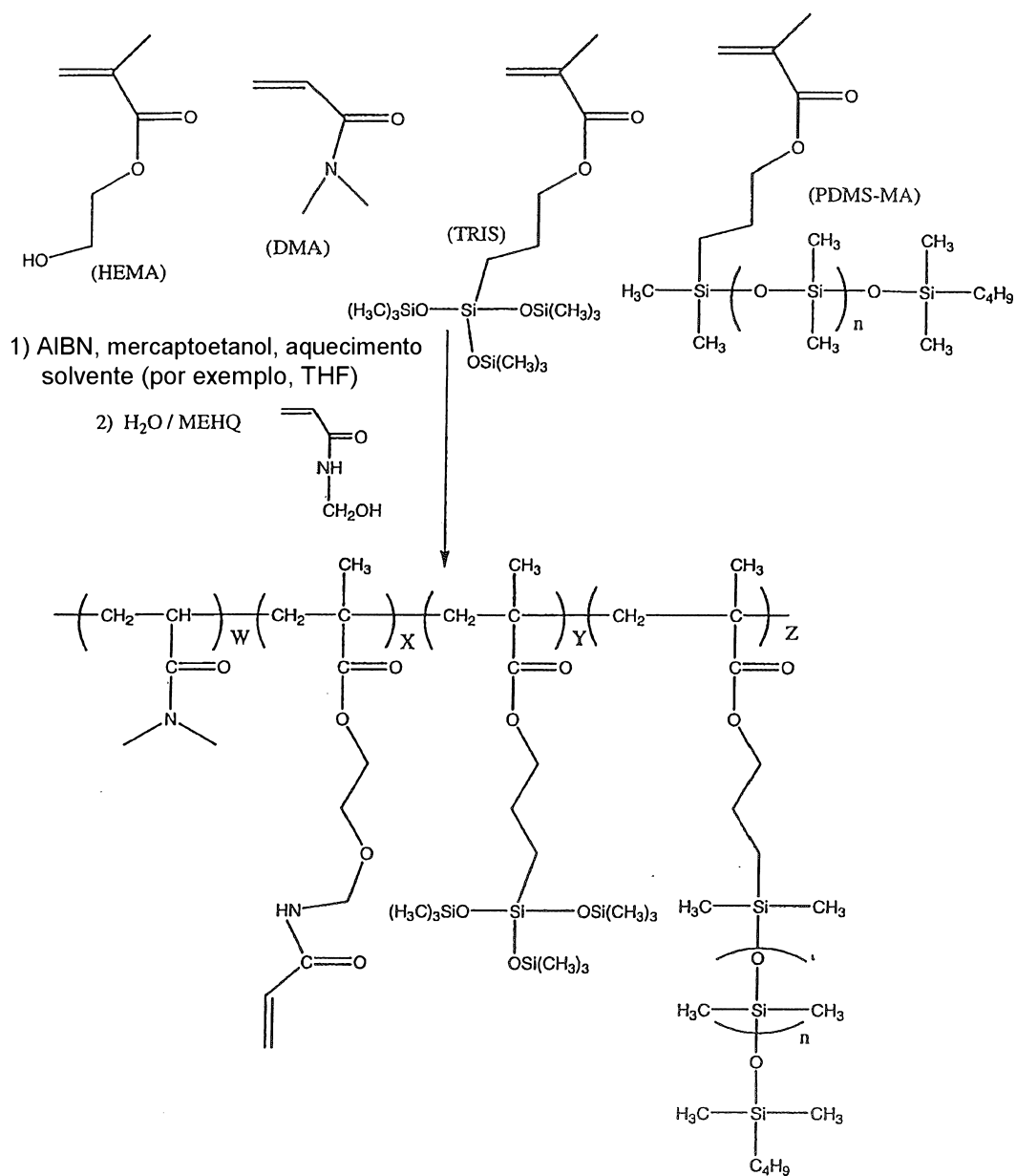




Esquema 4



Esquema 6



Esquema 7

### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES DA INVENÇÃO

[0018] Será agora feita referência em detalhes às modalidades da invenção. Será evidente aos versados na técnica que várias modificações e variações podem ser feitas na presente invenção sem sair do âmbito ou do espírito da invenção. Por exemplo, as características ilustradas ou descritas como parte de uma modalidade, podem ser utilizadas em uma outra modalidade para fornecer ainda uma modalidade adicional. Assim, é pretendido que a presente invenção cubra tais modificações e variações que são comuns dentro do âmbito das reivindicações em anexo e seus equivalentes. Outros objetivos, características e aspectos da presente invenção são divulgados ou são óbvios partindo da descrição detalhada a seguir. Deve ser entendido por um versado na técnica que a presente discussão é apenas uma descrição de exemplos de modalidades e não é pretendida como limitante dos aspectos mais amplos da presente invenção.

[0019] A não ser que seja definido de outra maneira, todos os termos técnicos e científicos utilizados aqui possuem o mesmo significado que é comumente entendido por um versado na técnica à qual esta invenção pertence. Geralmente, a nomenclatura utilizada aqui e os procedimentos de laboratório são bem conhecidos e comumente empregados na técnica. Métodos convencionais são utilizados para estes procedimentos, tais como os fornecidos na técnica e em várias referências gerais. Quando um termo é fornecido no singular, os inventores também consideram o plural de tal termo. A nomenclatura utilizada aqui e os procedimentos de laboratório descritos abaixo são bem conhecidos e comumente empregados na técnica.

[0020] "Lente de contato" se refere a uma estrutura que pode ser colocada sobre ou dentro do olho do usuário. Uma lente de contato pode corrigir, melhorar ou alterar a visão do usuário, mas não precisa ser o caso. Uma lente de contato pode ser de qualquer material apropriado

conhecido na técnica ou desenvolvido posteriormente e pode ser uma lente mole, uma lente dura ou uma lente híbrida. Uma lente de contato pode estar em um estado seco ou em um estado úmido. "Estado Seco" se refere a uma lente mole em um estado anterior à hidratação ou no estado de uma lente dura sob condições de armazenamento ou de uso. "Estado Úmido" se refere a uma lente mole em um estado hidratado.

[0021] A "frente ou superfície anterior" de uma lente de contato, como utilizado aqui, se refere à superfície da lente que está voltada para fora do olho durante o uso. A superfície anterior, que é tipicamente substancialmente convexa, pode também ser referida como a curva frontal da lente.

[0022] A "parte traseira ou superfície posterior" de uma lente de contato, como utilizado aqui, se refere à superfície da lente que está voltada para o olho durante o uso. A superfície traseira, que é tipicamente substancialmente côncava, pode também ser referida como a curva de base da lente.

[0023] Uma "lente de contato colorida" se refere a uma lente de contato (dura ou mole) que possui uma imagem colorida impressa sobre a mesma. Uma imagem colorida pode ser um padrão cosmético, por exemplo, padrões similares à íris, padrões Wild Eye™ patterns, padrões feitos sob encomenda (MTO) e similares; uma marca de inversão que permite que o usuário manipule e insira facilmente uma lente de contato; ou unidades de manutenção de estoque de lentes de contato (SKUs), por exemplo, nas formas de números ou na forma de códigos de barra. Uma imagem colorida pode ser uma imagem de uma única cor ou uma imagem com várias cores. Uma imagem colorida é preferencialmente uma imagem digital, mas pode ser também uma imagem análoga.

[0024] Uma lente de contato colorida pode ser produzida através da impressão de uma imagem colorida de alta qualidade diretamente sobre

uma lente de contato utilizando métodos e sistemas da invenção. Uma lente de contato pode ser transparente antes de sofrer impressão. Alternativamente, uma lente de contato pode ser pintada antes de sofrer impressão. Ou seja, um corante pode ter sido adicionado a tal lente utilizando métodos que são bem conhecidos na técnica antes da lente sofrer impressão utilizando um método de impressão da invenção.

[0025] "Agente de coloração" significa um corante ou um pigmento ou uma mistura dos mesmos que é utilizada para imprimir uma imagem colorida sobre um artigo.

[0026] "Corante" significa uma substância que é solúvel em um solvente e que é utilizada para conferir cor. Os corantes são tipicamente translúcidos e absorvem, mas não leva à difusão da luz. Os corantes podem cobrir tanto regiões ópticas das lentes de contato quanto regiões não ópticas das lentes de contato. Quase qualquer corante pode ser utilizado na presente invenção, contanto que possa ser utilizado em um aparelho que é descrito abaixo. Estes corantes incluem corantes fluorescentes, corantes fosforescentes e corantes convencionais.

[0027] "Fluorescência" significa a luminescência causada pela absorção de luz visível ou de radiação ultravioleta em um comprimento de onda seguida pela emissão quase imediata em um comprimento de onda mais longo. A emissão fluorescente cessa quase que imediatamente quando a luz ou a radiação ultravioleta incidente é interrompida.

[0028] "Fosforescência" é a luminescência causada pela absorção da adição em um comprimento de onda seguida pela emissão retardada em um comprimento de onda diferente. A emissão fosforescente continua durante um período de tempo prolongado após a radiação incidente ser interrompida.

[0029] Um "pigmento" significa uma substância em pó que é suspensa em um líquido em que é insolúvel. Os pigmentos são

utilizados para conferir cor. Os pigmentos, em geral, são mais opacos que os corantes.

[0030] É pretendido que o termo "um pigmento convencional ou não-perolado" como utilizado aqui descreva quaisquer pigmentos de absorção que conferem cor com base no princípio óptico de difusão difusa e sua cor é independente de sua geometria. Embora qualquer pigmento não-perolado adequado possa ser empregado, é atualmente preferido que o pigmento não-perolado seja resistente ao calor, não tóxico e insolúvel em soluções aquosas. Os exemplos de pigmentos não-perolados incluem qualquer corante permitido em dispositivos médicos e aprovados pela FDA, tais como D&C Blue No 6, D&C Green No 6, D&C Violet No 2, violeta de carbazol, certos complexos de cobre, certos óxidos de cromo, vários óxidos de ferro, verde de ftalocianina (PCN), azul de ftalocianina (PCN), dióxidos de titânio etc. Ver Marmiom DM Handbook of U.S. Colorants para uma lista de agentes de coloração que podem ser utilizados com a presente invenção. Uma modalidade mais preferida de um pigmento não-perolado inclui (C.I. é o índice de cor No), sem limitação, para uma coloração azul, azul de ftalocianina (pigmento azul 15:3, C.I. 74160), azul de cobalto (pigmento azul 36, C.I. 77343), Toner cian BG (Clariant), Permajet blue B2G (Clariant); para uma coloração verde, verde de ftalocianina (Pigmento verde 7, C.I. 74260) e sesquióxido de cromo; para colorações amarela, vermelha, marrom e negra, vários óxidos de ferro; PR122, PY154, para violeta, violeta de carbazol; para negra, Monolith black C-K (CIBA Specialty Chemicals).

[0031] "Perolado" significa que possui um brilho perolado; assemelhando-se a uma pérola em relação à aparência física; ou possuindo uma coloração acinzentada média ligeiramente azulada quase neutra.

[0032] Um "pigmento perolado" se refere a uma classe de

pigmentos de interferência (efeito), que são plaquetas finas transparentes de material com baixo índice de refração (por exemplo, plaquetas de mica transparentes) revestidas com uma cobertura opticamente fina de um material com alto índice de refração (por exemplo, óxido metálico, tal como, por exemplo, óxido de titânio ou óxido de ferro) e que conferem coloração principalmente baseada no princípio óptico de interferência de filme fino. O revestimento fino óptico de óxido metálico pode ser compreendido de uma única ou de várias camadas finas de óxido metálico. Os revestimentos finos ópticos aplicados nas plaquetas contribuem para os efeitos de interferência, que permitem que a aparência varie sob iluminação e condições de visão. A coloração é determinada pela espessura do revestimento, pelo índice de refração e pelo ângulo de iluminação. Os revestimentos finos ópticos são também responsáveis pelo efeito brilhoso rico profundo por causa da reflexão parcial e da transmissão parcial através das plaquetas de mica. Esta classe de pigmento pode fornecer brilho perolado e efeitos iridescentes.

[0033] Os pigmentos perolados que são plaquetas de mica com um revestimento de óxido estão disponíveis comercialmente na Englehard Corp. de Iselin, N.J., sob a linha "Mearlin Pigment", tal como "Hi-Lite Interference Colors", "Dynacolor Pearlescent Pigments", "MagnaPearl", "Flamenco" e "Celini Colors". Fabricantes adicionais de agentes de coloração perolados são: Kemira, Inc. em Savannah, Geórgia, os pigmentos que possuem o nome comercial "Flonac Lustre Colors"; e EM Industries, Inc. de Hawthorne, N.Y., os pigmentos que possuem o nome comercial "Affair Lustre Pigments".

[0034] "Estável" em referência a uma tinta, como utilizado aqui, significa que não ocorre qualquer separação de fase líquida e/ou precipitação de pigmento e/ou aumento da viscosidade ao longo de um período de tempo específico. Uma tinta estável pode fornecer mais

flexibilidade na produção de lentes oftálmicas coloridas.

[0035] Como utilizado aqui, o termo "boa adesão a um dispositivo médico" em referência a uma tinta significa que uma imagem colorida impressa com uma tinta sobre uma lente de contato pode passar pelo menos por um teste de esfregadura com os dedos, preferencialmente passar pelo teste de esfregadura com os dedos e um teste de sobrevivência à esterilização.

[0036] "Um polímero aglutinante" se refere a um polímero reticulável que pode ser reticulado por um agente de reticulação ou após a iniciação por um meio químico ou físico (por exemplo, umidade, aquecimento, irradiação com UV ou similar) ou capturar ou se ligar a corantes sobre ou dentro de um dispositivo médico (preferencialmente uma lente de contato) de forma que tal termo seja conhecido na técnica.

[0037] O termo "grupo insaturado de forma olefínica" é empregado aqui em um sentido amplo e é pretendido que abranja quaisquer grupos que contêm pelo menos um grupo  $>C=C<$ . Os exemplos de grupos insaturados de forma etilênica incluem sem limitação acrilóila, metacrilóila, alila, vinila, estirenila ou outros grupos contendo  $C=C$ .

[0038] Um "hidrogel" se refere a um material polimérico que pode absorver pelo menos 10 por cento em peso de água quando está totalmente hidratado. Geralmente, um material de hidrogel é obtido através da polimerização ou da co-polimerização de pelo menos um monômero hidrofílico na presença ou na ausência de monômeros e/ou macrômeros adicionais.

[0039] Um "hidrogel de silicone" se refere a um hidrogel obtido através da co-polimerização de uma composição que pode ser polimerizada que compreende pelo menos um monômero vinílico contendo silicone ou pelo menos um macrômero contendo silicone.

[0040] "Hidrofílica", como utilizado aqui, descreve um material ou uma parte do mesmo que se associará mais rapidamente à água que

aos lipídeos.

[0041] Um "material formador de lente" se refere a uma composição que pode ser polimerizada que pode ser curada (isto é, polimerizada e/ou reticulada) termicamente ou actinicamente para a obtenção de um polímero reticulado. Como utilizado aqui, "actinicamente" em referência à cura ou à polimerização de uma composição que pode ser polimerizada ou material ou um material formador de lente significa que a cura (por exemplo, reticulada e/ou polimerizada) é realizada através da irradiação actínica, tal como, por exemplo, irradiação de UV, radiação ionizada (por exemplo, irradiação com raio gama ou com raios X), irradiação de microondas e similares. Os métodos de cura térmica ou de cura actínica são bem conhecidos por um versado na técnica. Os materiais formadores de lente são bem conhecidos por um versado na técnica.

[0042] Um "pré-polímero" se refere a um polímero de partida que pode ser curado (por exemplo, reticulado e/ou polimerizado) actinicamente ou termicamente ou quimicamente para a obtenção de um polímero reticulado e/ou polimerizado que possui um peso molecular muito maior que o do polímero de partida. Um "pré-polímero que pode ser reticulado" se refere a um polímero de partida que pode ser reticulado após a radiação actínica para a obtenção de um polímero reticulado que possui um peso molecular muito maior que o do polímero de partida.

[0043] Um "monômero" significa um composto de baixo peso molecular que pode ser polimerizado. Baixo peso molecular significa tipicamente pesos moleculares médios menores que 700 Dáltons.

[0044] Um "monômero vinílico", como utilizado aqui, se refere a um composto de baixo peso molecular que possui um grupo insaturado de forma etilênica e pode ser polimerizado actinicamente ou termicamente. Baixo peso molecular significa tipicamente pesos moleculares médios

menores que 700 Dáltons.

[0045] Um "monômero vinílico hidrofílico", como utilizado aqui, se refere a um monômero vinílico que na forma de um homopolímero produz tipicamente um polímero que é solúvel em água ou pode absorver pelo menos 10 por cento em peso de água.

[0046] Um "monômero vinílico hidrofóbico", como utilizado aqui, se refere a um monômero vinílico que na forma de um homopolímero produz tipicamente um polímero que é insolúvel em água e pode absorver menos de 10 por cento em peso de água.

[0047] Um "macrômero" se refere a um composto ou um polímero de peso molecular médio até alto que contém grupos funcionais capazes de sofrer reações de polimerização/reticulação adicionais. Peso molecular médio e alto significa tipicamente pesos moleculares médios maiores que 700 Dáltons. Preferencialmente, um macrômero contém grupos insaturados de forma etilênica e pode ser polimerizado actinicamente ou termicamente.

[0048] Um "polímero" significa um material formado através da polimerização/reticulação de um ou mais monômeros, macrômeros e ou oligômeros.

[0049] Um "fotoiniciador" se refere a um reagente químico que inicia a reação de reticulação/polimerização de radicais através do uso de luz. Os fotoiniciadores adequados incluem, sem limitação, éter metílico de benzoína, dietoxiacetofenona, um óxido de benzoilfosfina, 1-hidrox ciclohexil fenil cetona, dos tipos Darocure® e dos tipos Irgacure®, preferencialmente Darocure® 1173 e Irgacure® 2959. Um "iniciador térmico" se refere a um reagente químico que inicia a reação de reticulação/polimerização de radicais através do uso de energia térmica. Os exemplos de iniciadores térmicos adequados incluem, mas não estão limitados a 2,2'-azobis (2,4-dimetilpentanonitrila), 2,2'-azobis (2-metilpropanonitrila), 2,2'-azobis (2-metilbutanonitrila), peróxidos tais

como peróxido de benzoíla e similares. Preferencialmente, o iniciador térmico é 2,2'-azobis (isobutironitrila) (AIBN).

[0050] Uma "rede polimérica interpenetrante (IPN)" como utilizado aqui se refere amplamente a uma rede íntima de dois ou mais polímeros dos quais pelo menos um é sintetizado e/ou reticulado na presença do(s) outro(s). As técnicas para a preparação de IPN são conhecidas pelo versado na técnica. Para um procedimento geral, ver as Patentes U.S. Nos 4.536.554, 4.983.702, 5.087.392 e 5.656.210.

[0051] A polimerização é geralmente realizada a temperaturas que variam de aproximadamente a temperatura ambiente até aproximadamente 145°C.

[0052] Em um aspecto, a presente invenção fornece uma tinta para a produção de lentes de contato coloridas, em particular, lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas. A tinta da invenção compreende pelo menos um corante, um solvente e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável que inclui grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone.

[0053] A tinta da invenção pode ser curada actinicamente ou termicamente para formar um revestimento colorido sobre uma lente de contato ou uma superfície de moldagem de um molde.

[0054] A tinta da presente invenção possui ainda uma boa adesão a uma lente de contato, preferencialmente a uma lente de contato de hidrogel de silicone. Como utilizado aqui, "boa adesão a uma lente de contato ou a uma lente de contato de hidrogel de silicone" em referência a um revestimento colorido ou a uma tinta significa que o revestimento colorido (com uma imagem colorida) gerado sobre uma lente com a tinta pode passar pelo menos por um teste de esfregadura com os dedos, preferencialmente passar pelo teste de esfregadura com os dedos e um teste de sobrevivência em ultrassom em metanol (ou outro solvente

adequado, por exemplo, tal como isopropanol).

[0055] O teste de esfregadura com os dedos é realizado removendo a lente de contato hidratada da solução de embalagem, por exemplo, solução salina e esfregando com os dedos a lente entre dois dedos ou um dedo e a palma de uma das mãos durante até aproximadamente 10 segundos. A observação visível e microscópica (~10X) de vazamento, esfregaço ou deslaminação do corante indica falha no teste de esfregadura.

[0056] O teste de ultrassom em metanol (ou outro solvente adequado, por exemplo, tal como isopropanol) é realizado como a seguir. Uma lente de contato colorida é imersa em 5 mL de, por exemplo, metanol ou isopropanol ou um solvente adequado, tratada com ultrassom durante aproximadamente 1 minuto e então colocada em um frasco contendo solução salina tamponada com borato (BBS). Após aproximadamente 10 segundos, a solução salina é drenada e aproximadamente 5 mL de BBS fresco são adicionados. Após equilibrar durante aproximadamente 5 minutos em BBS, a lente é inspecionada em relação a sinais de falha na adesão (por exemplo, vazamento, esfregaço ou deslaminação de corante).

[0057] Sem limitar esta invenção a qualquer mecanismo ou teoria particular, acredita-se que os aglutinantes da tinta da invenção podem formar redes interpenetrantes (IPN's) com o material da lente de uma lente de hidrogel de silicone. A adesão de uma tinta da invenção a uma lente através da formação de IPN não requer a presença de grupos funcionais reativos em um polímero de lente. Uma imagem colorida pode ser impressa diretamente com uma tinta da invenção sobre uma lente de contato de hidrogel de silicone pré-formada para produzir uma lente de contato colorida. É permitido que a tinta impressa penetre pelo menos parcialmente em um material de lente de uma lente de contato e então curada (reticulada). A cura pode ser ativada por radiação de UV

ou calor. O polímero aglutinante em uma tinta é reticulado na presença do material de lente do hidrogel de silicone para formar IPNs.

[0058] Alternativamente, uma imagem colorida pode ser impressa primeiramente com uma tinta da invenção sobre um molde para a produção de uma lente de contato e a tinta impressa é curada para formar um filme colorido. Então, um material formador de lente é despejado no molde. É permitido que o material formador de lente penetre na tinta curada e então curado para formar uma lente de contato colorida sobre a qual a imagem colorida é transferida do molde. O material de lente (polímero ou polímeros) da lente de contato colorida é reticulado na presença de um polímero (isto é, polímero aglutinante reticulado na tinta). Preferencialmente, após a etapa de despejo do material formador de lente no molde que possui o filme colorido e antes da etapa de cura do material formador de lente no molde impresso, o filme colorido sobre o molde é encharcado com o material formador de lente durante um período de tempo longo o suficiente de forma que uma parte do material formador de lente penetra no espaço entre o filme colorido e a superfície de moldagem enquanto destaca o filme colorido da superfície de moldagem. E, então, o material formador de lente no molde é curado para formar uma lente de contato colorida com o filme colorido embebido no corpo da lente entre as superfícies anterior e posterior da lente. Isto resultará em uma superfície mais mole e em um maior conforto quando comparados com uma lente em que a impressão está diretamente sobre uma lente superfície.

[0059] Os fatores que poderiam influenciar a qualidade de impressão e a adesão da tinta às lentes incluem, mas não estão limitados ao peso molecular, à distribuição do peso molecular, à composição do polímero aglutinante, à composição da lente, ao tipo de solvente e ao conteúdo tanto na lente quanto na tinta. É esperado que os solventes que podem intumescer um material de lente aumentem a

penetração do polímero aglutinante na lente. Além disso, a quantidade e as características de tamanho de partícula do pigmento nas tintas também podem afetar a qualidade e a adesão da impressão. Deve ser entendido que a tinta impressa e o material formador de lente podem ser curados simultaneamente no molde. As tintas e os materiais formadores de lente que são tratáveis à cura rápida são mais favoráveis para tais processos (cura simultânea) uma vez que uma cinética de cura rápida minimizará o esfregaço ou a perda de padrões de tinta. É esperado que as condições de processo e o tipo de processo de impressão empregado influenciem na qualidade da impressão e possivelmente na adesão da tinta a uma lente. No caso da impressão com bloco, é esperado que todos os fatores tais como velocidade de impressão, tipo de borracha nos blocos de impressão, durômetro dos blocos de impressão, tipo de clichê (por exemplo, metal, cerâmica, plástico) e tipo de cuba de tinta (por exemplo, aberto ou fechado) tenham alguma influência sobre a qualidade de impressão. Entretanto, a adesão entre as lentes e a tinta poderia ocorrer através de mecanismos sem ser IPNs. Quando os materiais de lente contiverem certos tipos de funcionalidade, é possível a ligação direta (formação de pontes) entre o polímero aglutinante e lente polímero. Por exemplo, o polímero da lente que contém grupos que podem ser curados com UV (funcionalidade de vinila) aumentaria a ligação direta do aglutinante de tinta que pode ser fotocurado a um polímero da lente. As reações de adição nucleofílica forneceria ainda um outro modo de ligação do aglutinante de tinta às lentes. Por exemplo, as lentes que contêm grupos nucleofílicos (por exemplo, R-SH) poderiam sofrer reações de adição de Michael com grupos metacrilato pendent no polímero aglutinante. Alternativamente, o polímero aglutinante contendo grupos nucleofílicos (por exemplo, RSH,  $\text{NHR}^*2$ , R = Alquila,  $\text{R}^* = \text{H}$ , Alquila) poderia sofrer reações de adição de Michael com o polímero da lente que contém

grupos tal como acrilato ou metacrilato. Tais reações ligariam a tinta à lente. Além disso, os grupos nucleofílicos contendo o polímero aglutinante poderiam sofrer reações com o polímero da lente que contém grupos eletrofílicos tais como epóxi, anidrido, halogeneto de alquila e isocianato. Alternativamente, a tinta poderia ser ligada às lentes que possuem grupos eletrofílicos no polímero aglutinante da tinta e grupos nucleofílicos no polímero da lente. As tintas curáveis poderiam ser produzidas através da incorporação tanto de funcionalidades nucleofílicas quanto eletrofílicas no polímero aglutinante. Por exemplo, poderia ser preparado um aglutinante de tinta de hidrogel de silicone curável através da co-polimerização de DMA com TRIS, glicidilmetacrilato, polidimetilsiloxano monometacrilado e 2-(dimetilamino) etilacrilato. Sob condições apropriadas, os grupos funcionais de dimetilamino reagirão com a funcionalidade epóxi no polímero aglutinante resultante.

[0060] Em uma modalidade preferida, a tinta da presente invenção possui uma boa propriedade de transferência de um molde para uma lente de contato. Uma boa "propriedade de transferência de um molde para uma lente de contato" em referência a uma tinta significa que uma imagem colorida impressa sobre uma superfície de moldagem de um molde com a tinta pode ser transferida completamente para uma lente de contato curada em tal molde. A tinta terá também uma boa propriedade de transferência de um clichê para um bloco de impressão de um bloco de impressão para um molde de lente ou uma lente. A composição da tinta, o tipo de solvente, a composição do agente aglutinante, o peso molecular do polímero aglutinante, a distribuição do peso molecular do polímero aglutinante, o bloco de impressão (tipo de borracha e velocidade de impressão) e a natureza da lente e das superfícies de molde da lente terão um impacto sobre a qualidade de impressão. Por exemplo, nos processos em que a velocidade de

impressão é relativamente baixa e um clichê pintado é exposto ao ar durante um ciclo de tempo relativamente longo será desejável ter tintas em solventes com pontos de ebulição relativamente altos. Os solventes com alto ponto de ebulição minimizarão a secagem prematura das tintas nos clichês.

[0061] A tinta da presente invenção compreende tipicamente um solvente, um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável incluindo grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone. Um solvente pode ser água, um solvente orgânico ou inorgânico, uma mistura de vários solventes orgânicos ou uma mistura de água e um ou mais solventes orgânicos solúveis em água ou miscíveis em água. Quaisquer solventes adequados conhecidos podem ser utilizados, contanto que possam dissolver o aglutinante na tinta da invenção e auxiliar a estabilidade do corante. Os exemplos de solventes incluem, sem limitação, água, acetona, álcoois (por exemplo, metanol, etanol, propanol, isopropanol, 2-etioxi-etanol etc.), glicóis, cetonas, ésteres, ciclopentanona, ciclohexanona, tetrahydrofurano, acetona, metil-2-pirrolidona, dimetil formamida, acetofenona, dicloreto de metileno, dimetil sulfóxido, gama-butirolactona, dicloreto de etileno, isoforona, o-diclorobenzeno, tetrahydrofurano, álcool de diacetona, metil etil cetona, acetona, 2-nitropropano, éter monoetílico de etileno glicol, carbonato de propileno, ciclohexanol, clorofórmio, tricloroetileno, 1,4-dioxano, acetato de etila, lactato de etila, éter monobutílico de etileno glicol, clorobenzeno, nitroetano, éter monometílico de etileno glicol, acetato de butila, 1-butanol, metil isobutil cetona, nitrometano, tolueno, etanol, dietileno glicol, benzeno, éter dietílico, etanolamina, tetracloreto de carbono, propileno glicol, hexano, etileno glicol e formamida.

[0062] Um agente colorante pode ser um corante ou

preferencialmente um pigmento. Em geral, os corantes podem não fornecer uma impressão altamente opaca que o pigmento pode fornecer. Preferencialmente, um corante em uma tinta da invenção compreende pelo menos um pigmento. Um corante pode também ser uma mistura de dois ou mais pigmentos, que em combinação fornecem uma coloração desejada, uma vez que qualquer coloração pode ser obtida simplesmente misturando duas ou mais cores primárias juntas. Como definido aqui, "cores primárias" significam ciano, amarelo, magenta, branco e preto. Um agente de coloração pode ainda ser uma mistura de pelo menos um pigmento e pelo menos um corante. Um versado na técnica saberá como selecionar corantes. O(s) Pigmento(s) Não-perolados têm tamanho de aproximadamente 5 microns ou menos. Partículas maiores de um pigmento podem ser moídas em partículas menores. Qualquer número de métodos conhecidos na técnica pode ser utilizado para moer o pigmento. Os exemplos de métodos preferidos de redução do tamanho da partícula incluem misturadores de alta velocidade, Kady Mills (dispositivo de dispersão rotor estator), moinhos colóides, homogeneizadores, microfluidizadores, sonaladores, moinhos ultrassônicos, moinhos de rolo, moinhos de esfera, moinhos rolantes, moinhos de esferas vibratórias, dispositivo de atrito, moinhos de areia, aplicadores varicinéticos, moinhos de três rolos, misturadores de Banbury ou outros métodos bem conhecidos pelos peritos na técnica. No caso de pigmentos perolados é importante durante o processamento minimizar a quebra de plaquetas e manter um nível suficiente de dispersão. Os pigmentos perolados requerem manipulação cuidadosa durante a mistura e não devem ser moídos ou submetidos à mistura, à moagem prolongada ou ao alto cisalhamento uma vez que tais operações podem danificar os pigmentos. A distribuição do tamanho de partícula, o formato e a orientação influenciam enormemente a aparência final. A moagem, a mistura com alto cisalhamento ou o

processamento prolongado de pigmentos perolados deve ser evitado uma vez que tais operações poderiam levar à deslaminação da camada revestida com óxido metálico, à fragmentação de plaquetas, à aglomeração de plaquetas e à compactação de plaquetas. A deslaminação do óxido metálico, a compactação, a fragmentação e a aglomeração reduzirão os efeitos perolados.

[0063] Um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável da invenção inclui grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone. Preferencialmente, o polímero aglutinante fotocurável ou termocurável da invenção inclui ainda segmentos hidrofílicos derivados de pelo menos um monômero vinílico hidrofílico.

[0064] De acordo com a presente invenção, o polímero aglutinante fotocurável ou termocurável da invenção é um derivado funcionalizado de forma etilênica de um polímero contendo silicone que possui grupos funcionais pendentes, preferencialmente selecionados do grupo que consiste de grupos hidroxila (-OH), grupos amino primários (-NH<sub>2</sub>), grupos amino secundários (-NHR), grupos carboxílico (-COOH), grupos epóxi, grupos aldeído (-CHO), grupos amidas (-CONH<sub>2</sub>), grupos de halogeneto ácido (-COX, X= Cl, Br ou I), grupos isotiocianato, grupos isocianato, grupos halogeneto (-X, X= Cl, Br ou I), grupos de anidrido ácido e combinações dos mesmos. É pretendido que o termo "funcionalizado de forma etilênica", como utilizado aqui, descreva a introdução de grupos insaturados de forma etilênica no polímero contendo silicone com grupos funcionais pendentes.

[0065] O polímero contendo silicone é preferencialmente um produto da co-polimerização de uma composição que pode ser polimerizada, que compreende (a) pelo menos um monômero vinílico hidrofílico, (b) pelo menos um monômero vinílico funcionalizante contendo pelo menos um grupo funcional e (c) pelo menos um

monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone. A composição que pode ser polimerizada pode também incluir um iniciador da polimerização (isto é, um fotoiniciador ou um iniciador térmico), um solvente que é preferencialmente o solvente utilizado em uma tinta e um agente de transferência de cadeia.

[0066] Os exemplos de monômeros contendo siloxano incluem, sem limitação, metacriloxialquilsiloxanos, 3-metacrilóxi propilpentametildissiloxano, bis (metacriloxipropil) tetrametildissiloxano, polidimetilsiloxano monometacrilado, polidimetilsiloxano monoacrilado, polidimetilsiloxano terminado com mercapto, N-[tris (trimetilsilóxi) sililpropil] acrilamida, N-[tris (trimetilsilóxi) sililpropil] metacrilamida e metacrilato de tris(trimetilsililoxissililpropila) (TRIS). Um monômero contendo siloxano preferido é o TRIS, que é referido como 3-metacriloxipropiltris (trimetilsilóxi) silano e representado por CAS No 17096-07-0. O termo "TRIS" inclui ainda dímeros de 3-metacriloxipropiltris (trimetilsilóxi) silano. Poderiam ser utilizados os polidimetilsiloxanos monometacrilados ou monoacrilados de vários pesos moleculares. Para o polímero aglutinante fotocurável, os monômeros contendo silicone utilizados na preparação do polímero aglutinante terão preferencialmente boa estabilidade hidrolítica (ou nucleofílica). Os monômeros de alcóxi silano utilizados na preparação de polímero aglutinante fotocurável preferencialmente não reagirão com água (ou não sofrerão reação significativa com a água).

[0067] Qualquer macrômero contendo siloxano adequados conhecido pode ser utilizado para preparar lentes de contato moles.

[0068] Um macrômero contendo siloxano particularmente preferido é selecionado do grupo que consiste de Macrômero A, Macrômero B, Macrômero C e Macrômero D descritos na Patente U.S. No 5.760.100.

[0069] Quase qualquer monômero vinílico hidrofílico pode ser utilizado na composição fluida da invenção. Os monômeros hidrofílicos

adequados são, sem esta ser uma lista exaustiva, acrilatos e metacrilatos de alquila inferior substituídos por hidroxila (C1 até C8), acrilamida, metacrilamida, acrilamidas e metacrilamidas (de alila inferior), acrilatos e metacrilatos etoxilados, acrilamidas e metacrilamidas (de alquila inferior) substituídas por hidroxila, éteres vinílicos de alquila inferior substituídos por hidroxila, vinilsulfonato de sódio, estirenosulfonato de sódio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, N-vinilpirrol, N-vinil-2-pirrolidona, 2-viniloxazolina, 2-vinil 4,4'-dialquiloxazolin-5-ona, 2- e 4-vinilpiridina, ácidos carboxílicos insaturados vinilicamente que possuem um total de 3 até 5 átomos de carbono, amino (alquila inferior) - (em que o termo "amino" inclui ainda amônio quaternário), acrilatos e metacrilatos de mono (alquilamino inferior) (alquila inferior) e de di (alquilamino inferior) (alquila inferior), álcool alílico e similares. Entre os monômeros vinílicos hidrofílicos preferidos estão N,N-dimetilacrilamida (DMA), 2-hidroxietilmetacrilato (HEMA), acrilato de 2-hidroxietila (HEA), acrilato de hidroxipropila, metacrilato de hidroxipropila (HPMA), cloridrato de 2-hidróxi propilmetacrilato de trimetilamônio, metacrilato de dimetilaminoetila (DMAEMA), metacrilato de glicerol (GMA), N-vinil-2-pirrolidona (NVP), dimetilaminoetilmetacrilamida, acrilamida, metacrilamida, álcool alílico, vinilpiridina, N-(1,1-dimetil-3-oxobutil) acrilamida, ácido acrílico e ácido metacrílico.

[0070] Qualquer monômero vinílico adequado conhecido contendo pelo menos um grupo funcional pode ser utilizado como monômero vinílico funcionalizante na presente invenção. Os exemplos preferidos de tais monômeros vinílicos incluem o ácido metacrílico (MAA), o ácido acrílico, o glicidilmetacrilato, o glicidilacrilato, HEMA, HEA, o anidrido metacrílico, a N-hidroximetilacrilamida (NHMA), o 2-bromoetilmetacrilato e o vinilbenzilcloroeto.

[0071] Deve ser entendido que um monômero vinílico pode ser

utilizado como um monômero vinílico hidrofílico e como um monômero vinílico funcionalizante na composição que pode ser polimerizada para a preparação do polímero contendo silicone com grupos funcionais pendentes. Preferencialmente, o monômero vinílico hidrofílico é desprovido de grupos funcionais (por exemplo, DMA, NVP). Qualquer agente de transferência de cadeia adequado conhecido pode ser utilizado na presente invenção. Os exemplos de agentes de transferência de cadeia preferidos incluem mercaptoetano, mercaptoetanol, etanoditiol, propaneditiol e polidimetilsiloxano terminado com mercapto.

[0072] De acordo com a presente invenção, o derivado funcionalizado de forma etilênica de um polímero contendo silicone que possui grupos funcionais pendentes é um produto de reação do polímero contendo silicone com um agente etilenicamente funcionalizante que compreende um grupo insaturado etilenicamente e um grupo capaz de reagir com os grupos funcionais do polímero contendo silicone para formar ligações covalentes. É bem conhecido na técnica que um par de grupos funcionais que se combinam pode formar uma ponte ou uma ligação covalente sob condições de reação conhecidas, tais como, condições de oxidação-redução, condições de condensação desidratação, condições de adição, condições de substituição (ou deslocamento), condições de ciclo adição 2+2, condições de reação de Diels-Alder, ROMP (Polimerização de Metátese de Abertura de Anel), condições de vulcanização, condições de reticulação catiônica e condições de endurecimento epóxi. Por exemplo, um grupo hidroxila, amino (primário ou secundário) ou ácido pode ser ligado covalentemente com o grupo isocianato; um grupo amino pode ser ligado covalentemente com aldeído (a base de Schiff que é formada partindo do grupo aldeído e do grupo amino pode ser adicionalmente reduzida); e um grupo hidroxila ou amino pode ser covalentemente

ligado com o grupo carboxila.

[0073] Os exemplos de agentes etilenicamente funcionalizantes preferidos incluem, mas não estão limitados a glicidilmetacrilato, glicidilacrilato, 2-isocianatoetilmetacrilato (IEM), N-hidróxi-metilacrilamida (NHMA), acrilolilcloreto, metacrilolilcloreto, ácido metacrílico, ácido acrílico, 2-bromoetilmetacrilato e anidrido metacrílico.

[0074] Os Esquemas 1-7 ilustram processos de dois estágios para a preparação do polímero aglutinante fotocurável ou termocurável preferido da invenção. No primeiro estágio, uma reação de co-polimerização é iniciada através do aquecimento em uma composição que pode ser polimerizada que inclui um solvente (por exemplo, etilacetato), um iniciador térmico (por exemplo, AIBN), um agente de transferência de cadeia (por exemplo, mercaptoetanol), um monômero vinílico hidrofílico desprovido de grupos funcionais (por exemplo, DMA), um monômero vinílico que possui pelo menos grupos funcionais (por exemplo, HEMA, MAA ou glicidilmetacrilato), um monômero de alcoxissilano (por exemplo, TRIS) e polidimetilsiloxano monometacrilado. Deve ser entendido que a co-polimerização pode ser iniciada com calor ou luz UV. No segundo estágio do processo, o polímero contendo silicone é convertido em um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável.

[0075] A tinta da invenção pode compreender ainda componentes que podem ser polimerizados tais como DMA, TRIS e PDMS-MA (polidimetilsiloxano terminado com monometacriloxipropila) a fim de aumentar sua compatibilidade com hidrogéis de silicone.

[0076] A tinta da invenção também pode ser curada com o auxílio de um iniciador térmico ou preferencialmente um fotoiniciador. Quaisquer fotoiniciadores adequados podem ser utilizados nas formulações de tinta. Os exemplos de fotoiniciadores incluem, mas não estão limitados a Irgacure 2959, Irgacure 907, Irgacure 500, Irgacure

651, Irgacure 369, Daracure 1173 e Daracure 4265. Em adição, podem ser utilizadas combinações de iniciadores. Os pigmentos nas formulações de tinta podem bloquear ou reduzir a quantidade de luz UV que atinge os grupos fotocuráveis nas formulações de tinta reduzindo assim a velocidade de cura. Os fotoiniciadores que possuem um amplo espectro de absorção de UV podem ser utilizados para auxiliar a aliviar tais problemas. Por exemplo, Irgacure 907 e Irgacure 369 possuem forte absorção de UV em regiões de UV mais longas e são eficientes na cura de tintas escuras. Os iniciadores Irgacure e Darcure estão disponíveis na CIBA specialty chemicals. Os iniciadores adicionais incluem VAZO-52, VAZO-64, VAZO-67 e VAZO 88. Os fotossensibilizadores também podem ser adicionados em uma tinta para facilitar a fotocura da tinta.

[0077] A cinética da cura da tinta pode ser ajustada variando a quantidade e o tipo de grupos insaturados de forma etilênica no polímero aglutinante. Por exemplo, o aumento da quantidade de grupos metacrilato no polímero aglutinante diminuirá o tempo necessário para uma tinta no gel sob um conjunto fornecido de condições de cura. A reatividade de um polímero aglutinante com uma certa quantidade de grupos insaturados de forma etilênica pode ser aumentada através da utilização de grupos acrilato ao invés dos grupos metacrilato.

[0078] Alterando a quantidade de grupos insaturados de forma etilênica em um polímero aglutinante, pode-se ainda controlar o módulo de uma tinta curada (isto é, um revestimento ou um filme colorido) sobre uma lente de contato de hidrogel de silicone. Por exemplo, a diminuição da quantidade de grupos insaturados de forma etilênica em um polímero aglutinante permitirá que um módulo de tinta seja diminuído. Esta característica permitirá algum grau de controle sobre os efeitos de uma tinta curada sobre o módulo de uma lente de contato de hidrogel de silicone colorida. Outras propriedades de uma tinta podem ser controladas ajustando a proporção de componentes hidrofílicos e

hidrofóbicos na formulação de polímero aglutinante. Tais ajustes permitem uma melhor propriedade de combinação entre a tinta e a lente, por exemplo, tais como as características de intumescimento.

[0079] A tinta da invenção pode compreender ainda um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste em agentes tensoativos, umectantes, antimicrobianos, agentes antioxidantes, agentes anticoagulantes e outros aditivos conhecidos na técnica.

[0080] Em uma modalidade preferida da invenção, uma tinta da invenção compreende: um solvente em uma quantidade de aproximadamente 10 % e 99% em peso, preferencialmente de aproximadamente 20% e 95% em peso, mais preferencialmente de aproximadamente 30% e 80% em peso; um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável em uma quantidade de aproximadamente 1% até aproximadamente 90% em peso, preferencialmente de aproximadamente 10% até aproximadamente 80% em peso, mais preferencialmente de aproximadamente 25% até aproximadamente 75% em peso; um corante em uma quantidade de aproximadamente 0,0 até aproximadamente 25% em peso, preferencialmente de aproximadamente 0,05% até aproximadamente 20% em peso, mais preferencialmente de aproximadamente 0,1% até 15% em peso; e um iniciador da polimerização em uma quantidade de aproximadamente 0 até aproximadamente 5% em peso, preferencialmente de aproximadamente 0,02% até aproximadamente 2,5% em peso, mais preferencialmente de aproximadamente 0,05% até 2,0% em peso.

[0081] Embora as tintas descritas aqui sejam planejadas para uso com lentes de hidrogel de silicone, poderiam ser utilizadas com hidrogéis sem ser de silicone de composição apropriada (por exemplo, formulações com baixo teor de água).

[0082] As tintas da invenção possuem várias características exclusivas. Em primeiro lugar, são fotocuráveis ou podem ser curadas

termicamente (fotocuráveis). Tal característica pode fornecer flexibilidade ao fabricante no planejamento de um processo de fabricação de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas. Em segundo lugar, a cinética de cura das tintas pode ser controlada variando a estrutura do fotoiniciador, a quantidade de grupos insaturados de forma etilênica em um polímero aglutinante e o tipo de grupos insaturados de forma etilênica (por exemplo, o metacrilato tem cura mais lenta que o acrilato) no polímero aglutinante. Em terceiro lugar, as tintas da invenção também podem ser utilizadas para produzir lentes com várias impressões, porque uma tinta impressa pode ser fotocurada a uma taxa relativamente alta e nenhum atraso significativo ocorreria entre as duas impressões. As tintas utilizadas para produzir lentes com várias impressões podem ser curadas simultaneamente ou separadamente como necessário. Em quarto lugar, as tintas da invenção não teriam efeitos significativamente adversos sobre a permeabilidade do oxigênio de uma lente de contato de hidrogel de silicone colorida. Esta invenção também se dirige a métodos para a produção lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas.

[0083] Em um outro aspecto, a presente invenção fornece um método para a produção a lente de contato de hidrogel de silicone colorida, que compreende as etapas de: (a) fornecimento de uma lente de contato construída de um hidrogel de silicone; (b) aplicação de um revestimento colorido a pelo menos uma parte de uma superfície da lente com uma tinta que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável que compreende grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone; e (c) cura da tinta, fazendo assim que o revestimento colorido se adera à lente.

[0084] Em um aspecto adicional, a presente invenção compreende

um método para a produção de uma lente de contato de hidrogel de silicone colorida, que compreende as etapas de: (a) aplicação de um revestimento colorido a pelo menos uma parte de pelo menos uma das superfícies de moldagem de um molde de lente com uma tinta que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável que compreende grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone, em que o molde possui uma cavidade formadora de lente entre as superfícies de moldagem, em que o revestimento colorido contém uma primeira superfície exposta ao interior da cavidade formadora de lente e uma segunda superfície em contato com a superfície de moldagem; (b) despejo de um material formador de lente em uma cavidade formadora de lente do molde enquanto se mantém o revestimento colorido substancialmente em posição; (c) cura do material formador de lente dentro da cavidade formadora de lente para formar a lente de contato, através da qual o revestimento colorido se destaca da superfície de moldagem e fica integral ao corpo da lente de contato colorida.

[0085] Quando uma tinta for aplicada primeiramente a uma superfície de moldagem de um molde para formar um revestimento colorido sobre a superfície de moldagem, a tinta pode ser curada antes de despejar um material formador de lente no molde impresso. Alternativamente, a tinta pode ser curada com o material formador de lente na cavidade formadora de lente do molde impresso para formar a lente de contato colorida. No caso de moldes impressos, a tinta sobre o molde impresso seria transferida para uma lente após o material formador de lente ser curado no molde impresso.

[0086] Uma tinta pode ser aplicada a uma lente de contato ou a uma superfície de moldagem de um molde de acordo com quaisquer tecnologias de impressão, tal como, por exemplo, impressão por

transferência com bloco (ou impressão com bloco) ou impressão com jato de tinta. Deve ser entendido que outros tipos de tecnologias de impressão também poderiam ser utilizados para imprimir lentes e ou moldes.

[0087] Na impressão por transferência com bloco, uma imagem colorida é colocada ou impressa sobre um dispositivo de transferência em bloco e a imagem sobre o dispositivo de transferência em bloco é transferida para uma outra superfície, tal como um polímero ou uma lente (Patentes U.S. Nos 3.536.386 a Spivack; 4.582.402 e 4.704.017 a Knapp; 5.034.166 a Rawlings e outros). A seguir está um exemplo típico desta impressão. Uma imagem é gravada no metal para formar um clichê. O clichê é colocado em uma impressora. Uma vez na impressora, o clichê recebe tinta através de um sistema de depósito de tinta com espátula ou através de uma cuba de tinta fechada que desliza através da imagem. Então, um bloco de silicone coleta uma imagem pintada do clichê e transfere a imagem para a lente de contato. Os blocos de silicone são feitos de um material que compreende silicone que pode variar em relação à elasticidade. As propriedades do material de silicone permitem que as tintas grudem no bloco temporariamente e sejam completamente liberadas do bloco quando este entra em contato com uma lente de contato ou um molde. As estruturas de impressão para transferência em bloco incluem, mas não estão limitadas a estruturas de impressão do tipo Tampo (Tampo vario 90/130), selos de borracha, cartuchos, lâmina auxiliar, impressão direta ou impressão por transferência que são conhecidos na técnica. As tintas para operações de impressão com bloco terão preferencialmente uma ou mais das características a seguir: viscosidade menor que aproximadamente 50.000 cps, preferencialmente menor que aproximadamente 5000 cps e mais preferencialmente menor que 1500 cps, tamanho de partícula menor que aproximadamente 5  $\mu\text{m}$  (para pigmento não-perolado),

pressão superficial de aproximadamente 20 mN/m até aproximadamente 60 mN/m; estabilidade prolongada (isto é, estável durante aproximadamente 4 horas, preferencialmente pelo menos 8 horas, mais preferencialmente 24 horas, ainda mais preferencialmente pelo menos 7 dias, mais preferencialmente pelo menos três semanas); um nível de cor apropriado (visível ao olho); boa adesão a dispositivos médicos; e boa transferência de um molde para um dispositivo médico produzido no molde. A estabilidade física de uma tinta poderia diferir de sua estabilidade química. Por exemplo, pigmentos podem decantar da tinta (fenômeno físico) mesmo que tinta possa não ter sofrido qualquer reação química significativa. Para tais situações a tinta pode ser restaurada para um estado que pode ser utilizado simplesmente agitando ou misturando novamente. Outros meios de retardar ou eliminar a decantação do pigmento incluem, mas não estão limitados ao uso de aditivos, à alteração do pH, à mistura em linha, à refrigeração, à alteração do tamanho de partícula de pigmentos e ao revestimento do pigmento de partículas de pigmento.

[0088] Deve ser entendido que as tintas e os polímeros aglutinantes da invenção podem ser utilizados não somente nas operações de impressão com bloco, mas também nas operações de impressão por jato de tinta. Entretanto, o ajuste da formulação seria necessário para as operações de impressão por jato de tinta. Para as aplicações com jato de tinta, a tinta da invenção possui uma ou mais das características a seguir: uma viscosidade menor que aproximadamente 50 centipoise (cps), preferencialmente menor que aproximadamente 15 cps; mais preferencialmente abaixo de 15 cps; uma pressão superficial de aproximadamente 20 mN/m até aproximadamente 60 mN/m; um tamanho de partícula menor que aproximadamente 5  $\mu\text{m}$ ; estabilidade prolongada (isto é, estável durante aproximadamente 4 horas, preferencialmente pelo menos 8 horas, mais preferencialmente pelo

menos 24 horas, ainda mais preferencialmente pelo menos 7 dias, mais preferencialmente pelo menos três semanas); um nível de cor apropriado (visível ao olho); uma formação uniforme de gota (isto é, nenhum efeito de "mancha de café" ou de "rosquinha"); estabilidade do jato (isto é, facilidade de formação de gotas individuais); boa adesão a dispositivos médicos; boa transferência de um molde para um dispositivo médico no molde; e estabilidade da tinta nos bocais de jato de tinta (secagem e efeitos de encrustação mínimos);

[0089] "Aparência de mancha de café" ou "efeito de mancha de café", como utilizado aqui, significa que um ponto de cor sobre uma lente de contato ou um molde possui uma borda periférica que possui uma coloração escura e a área interna possui coloração clara.

[0090] "Aparência de rosquinha" ou "efeito de rosquinha", como utilizado aqui, que um ponto de cor sobre uma lente de contato ou um molde possui uma zona central com coloração clara ou incolor circundada por uma zona anular de coloração escura.

[0091] A impressão de uma lente utilizando um processo de impressão por jato de tinta é descrita nos Pedidos de Patentes U.S. Publicados Nos 2001/0050753, 2001/0085934, 2003/0119943 e 2003/0184710.

[0092] Ainda em um aspecto adicional, a presente invenção fornece um método de produção de uma lente de contato colorida com uma imagem embebida na mesma. Este método compreende as etapas de: (a) aplicação de um revestimento colorido a pelo menos uma parte de pelo menos uma das superfícies de moldagem de um molde de lente com uma tinta que compreende pelo menos um corante e um polímero aglutinante fotocurável ou termocurável, em que o molde possui uma cavidade formadora de lente entre as superfícies de moldagem; (b) cura de forma térmica ou actínica do revestimento colorido para formar um filme colorido que não está covalentemente ligado a quaisquer

superfícies de moldagem; (c) despejo de um material formador de lente em uma cavidade formadora de lente do molde; (d) deixar o material formador de lente encharcar o filme colorido durante um período de tempo suficiente de forma que uma parte do material formador de lente penetre no espaço entre o filme colorido e a superfície de moldagem enquanto destaca o filme colorido da superfície de moldagem; (c) cura do material formador de lente dentro da cavidade formadora de lente para formar a lente de contato, desta maneira o filme colorido é embebido dentro do corpo da lente de contato entre as superfícies anterior e posterior da lente de contato colorida.

[0093] O filme colorido é encharcado com o material formador de lente preferencialmente durante pelo menos 5 minutos, mais preferencialmente durante pelo menos 10 minutos e ainda mais preferencialmente durante pelo menos 20 minutos. Neste aspecto da invenção, qualquer tinta adequada para a produção lentes de contato coloridas contanto que esta possa ser curada quimicamente, termicamente ou actinicamente (por exemplo, radiação de UV) para formar um filme colorido sobre o molde. Uma tinta pode compreender pelo menos um corante, um polímero aglutinante, um promotor da adesão e opcionalmente um diluente. Preferencialmente, a tinta é uma tinta da invenção descrita anteriormente.

[0094] De acordo com este aspecto da invenção, um polímero aglutinante compreende grupos latentes que podem ser reticulados selecionados do grupo que consiste de grupo hidroxila -OH, grupo amino -NHR (em que R é hidrogênio ou C1 até C8 alquila), grupo carboxílico -COOH, grupo epóxi, grupo amida -CONHR, grupo isocianato, grupo peróxi, grupo peréster, grupo anidrido, grupo alcoxissilano, grupo silanol, grupo acetoxissilano, grupo silano, grupo halossilano e combinações dos mesmos.

[0095] Os alcoxissilanos, acetoxissilanos, silanos ou halossilanos

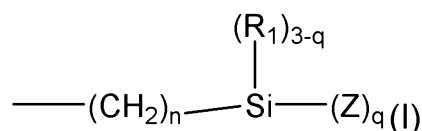
formam silanóis após a exposição à umidade, a saber, sob reticulação ativada por umidade (cura). Os silanóis reagem um com os outros para formar ligações siloxano. Portanto, as cadeias de polímeros aglutinantes contendo grupos silanóis pendentes (ou precursores) podem se combinar para formar reticulações através da formação de ligações siloxano. Sendo a umidade ativada, as reticulações seriam formadas durante a hidratação do polímero. Os grupos latentes pendentes reticuláveis preferidos são halossilano e alcoxissilano, com o alcoxissilano sendo o mais preferido.

[0096] Os halossilanos podem formar ligações siloxano através da exposição ao alcóxi silano, óxidos metálicos (por exemplo, óxido de cálcio, óxido de magnésio, óxido de zinco, óxido de cobre etc.) e álcool + ácido carboxílico.

[0097] Os alcoxissilanos podem se combinar um com os outros para formar ligações siloxano. A reticulação e a cura de silicones é bem conhecida (ver W. Noll, Chemistry and Technology of Silicones, Academic Press, Inc., Londres).

[0098] Em adição, os alcoxissilanos também formam ligações siloxano quando expostos a silanóis, acetoxissilanos, ácido carboxílicos e ácidos tal como HCl. As reações hidrolíticas e não-hidrolíticas em que as ligações siloxano são formadas poderiam ser utilizadas para introduzir reticulações no revestimento colorido uma vez que foi aplicado à lente. Quando a água é aplicada à lente durante a etapa de hidratação, as reações de reticulação são iniciadas, fazendo assim com que o revestimento colorido se adera à lente.

[0099] Preferencialmente, um grupo halossilano ou alcoxissilano reticulável latente possui a fórmula (I):



[00100] em que n é um número inteiro de 0 até 12; Z é um halogeneto

ou -OR2; cada R1 é, independentemente de qualquer outro, um halogeneto ou um grupo C1-6 alquila substituído ou não-substituído; R2 é, independentemente de qualquer outro, um grupo C1-6 alquila substituído ou não-substituído, q é um número inteiro de 1 até 3 e n é um número inteiro de 1 até 12 (preferencialmente de 1 até 6 e mais preferencialmente de 2 até 4).

[00101] Os exemplos típicos do composto alcoxissilano (Z é -OR2 na fórmula anterior) incluem, mas não estão limitados a: metacriloxietiltrimetoxissilano, metacriloxietilmetildimetoxissilano, metacriloxietildimetilmetoxissilano, metacriloxietiltriethoxissilano, metacriloxietilmetildietoxissilano, metacriloxietildimetiletoxissilano, metacrilóxi-propiltrimetoxissilano, metacriloxipropilmetildimetoxissilano, metacriloxipropildimetilmetoxissilano, metacriloxipropiltriethoxissilano, metacriloxipropilmetildietoxissilano, metacrilóxi-propildimetiletoxissilano, estiril-etiltrimetoxissilano e cloridrato de 3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino) propiltri-metoxissilano. Estes compostos podem ser utilizados isoladamente ou em combinação na forma de uma mistura de dois ou mais dos mesmos.

[00102] R2 é preferencialmente uma C1-6 alquila não-substituída; mais preferencialmente uma C1-4 alquila não-substituída; mais preferencialmente uma C1-2 alquila não-substituída; e mais preferencialmente um grupo metila. Embora seja atualmente preferido que o R2 mencionado anteriormente seja alquila não-substituída, deve ser evidente para um versado na técnica que qualquer um do grupo R2 preferível mencionado anteriormente pudesse também ser substituído contanto que tal substituição não interfira com a invenção como é descrita aqui. Além disso, é preferível que cada R2 seja o mesmo que outro R2 (se algum) presente.

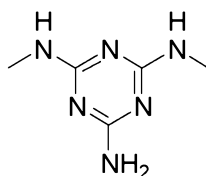
[00103] Os compostos alcoxissilano preferidos são metoxissilanos (Z é -OR2 e R2 é metila). Os metoxissilanos preferidos incluem

metacriloxietiltri-metoxissilano, metacriloxietilmetildimetoxissilano e metacriloxietil-dimetile-toxissilano.

[00104] Se Z for um halogeneto, o halogeneto preferido é cloreto. Similarmente, é preferível que cada Z seja o mesmo que outro Z (se algum) presente. Os exemplos preferidos do composto halossilano polimerizável da fórmula (I) anterior incluem, mas não estão limitados a: metacriloxipropilmetildiclorossilano, metacriloxipropiltriclorossilano, 3-metacriloxipropildimetilclo-rossilano e metacriloxietiltri-clorossilano.

[00105] Na fórmula anterior, q pode ser adequadamente determinado levando a reatividade para a reação de condensação em consideração.

[00106] Um "promotor de adesão" se refere a um composto (ou reticulador) que compreende dois ou mais grupos funcionais. Uma molécula reticuladora pode ser utilizada para reticular dois ou mais monômeros ou moléculas poliméricas. Muitas reações de reticulação diferentes poderiam ser utilizadas para fazer com que a ligação química entre moléculas de polímero aglutinante diferentes capture partículas pigmentadas. A maior parte dos reticuladores é identificada por grupos reativos bi ou multifuncionais. Por exemplo, resinas difenólicas, de diepóxido, de dimelamina, de diisocianato ou de dialdeído poderiam ser utilizadas. As fenólicas multifuncionais possuem estruturas como a seguir:  $(\text{HOH}_2\text{CPh})_n\text{-R}_9$ , em que Ph é um grupo fenol. Os epóxidos multifuncionais possuem estruturas como a seguir:  $(\text{CH}_2\text{OCH})_n\text{-R}_9$ . Os aldeídos multifuncionais possuem a estrutura com a seguir:  $(\text{HCO})_n\text{-R}_9$  ou  $(\text{CH}_3\text{CO})_n\text{-R}_9$ . Os isocianatos multifuncionais possuem a estrutura a seguir:  $(\text{OCN})_n\text{-R}_9$ . As resinas de melamina possuem a estrutura a seguir:  $(\text{HOH}_2\text{C-Mel})_n\text{-R}_9$ , em que Mel é



[00107] Para os exemplos anteriores, R9 pode ser um

hidrocarboneto alifático, alicíclico, alifático-alicíclico, aromático, alifático-aromático, álcool vinílico, vinil butiral ou acetato de vinila e n é um número maior que 1. Poderiam ser utilizados os grupos funcionais mistos (isto é um epóxido com um isocianato).

[00108] Os exemplos de compostos de isocianato incluem diisocianato de hexametileno (HMDI), diisocianato de 2,4-tolueno e bis (isocianato de fenila) metano.

[00109] Os exemplos de grupos contendo epóxido incluem bisfenol, diepóxido e epiclorohidrina.

[00110] De acordo com a invenção, um diluente pode ser um solvente ou uma solução de um ou mais monômeros vinílicos.

[00111] A tinta pode compreender ainda um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste em um iniciador térmico, um tensoativo fotoiniciador, um umectante, agentes antimicrobianos, agentes antioxidantes, agentes anticoagulantes e outros aditivos conhecidos na técnica.

[00112] Esta invenção possui utilidade para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas. Tais lentes podem ser lentes de contato de uso extenso, lentes de contato de uso diário e/ou dispositivos prostéticos oculares.

[00113] Os polímeros aglutinantes da invenção podem ser úteis como um material formador de lente na produção de lentes de hidrogel de silicone para a modalidade de uso diário ou de uso extenso. Em adição, os polímeros aglutinantes da invenção poderiam também ser úteis como lentes intraoculares (IOL's), revestimentos médicos (por exemplo, revestimentos para agulhas de seringas, cateteres), tratamento de feridas, tintas que podem ser respiradas e revestimentos que podem ser respirados. A capacidade de respiração melhorada nas tintas provavelmente diminuiria a formação de bolhas e/ou o descascamento por causa da umidade que migra da madeira ou de

outras superfícies.

[00114] A descrição anterior possibilitará que um versado na técnica pratique a invenção. A fim de melhor possibilitar que o leitor entenda as modalidades específicas e as vantagens das mesmas, é sugerida a referência aos exemplos a seguir. As porcentagens nas formulações se baseiam nas porcentagens em peso a não ser que seja diferentemente especificado.

#### EXEMPLO 1

[00115] Este exemplo descreve a síntese de um precursor para um polímero aglutinante fotocurável e a síntese de um polímero aglutinante fotocurável.

#### SÍNTESE DE POLÍMERO CONTENDO SILICONE QUE POSSUI GRUPOS FUNCIONAIS PENDENTES

[00116] A1: Uma caldeira de reação de vidro com camisa de 1 litro é carregada com uma solução que consiste em VAZO-64 (0,6472 grama), DMA (106,09 g), TRIS (106,26 g), mercaptoetanol (0,253 g), HEMA (37,55 g) e etilacetato (301,9 g). O nitrogênio é borbulhado através da mistura durante aproximadamente 15 minutos à temperatura ambiente e então a mistura é aquecida a 40°C e agitada a aproximadamente 200 RPM. Após aproximadamente 16 horas, a mistura de reação se torna notavelmente mais viscosa. A reação é monitorada através da análise de FT-IR. Após um tempo de reação total de aproximadamente 20 horas, uma solução que consiste de 11 mg de 4-hidróxi-TEMPO (4-Hidróxi-2,2,6,6-Tetrametilpiperidinilóxi, radical livre) e 2,38 gramas de etilacetato é adicionada à mistura de reação. A análise gravimétrica da mistura de reação indica que a solução possui um teor de sólidos de aproximadamente 68%.

[00117] B1: Uma caldeira de reação de vidro com camisa de 1 litro é carregada com uma solução que consiste em VAZO-64 (0,6298 grama), DMA (100,13 g), TRIS (95,16 g), mercaptoetanol (0,259 g), HEMA

(37,58 g), polidimetilsiloxano terminado com monometacriloxipropila (17,54 g) (um peso molecular médio de aproximadamente 5000 e da Gelest, Inc of Tullytown, PA) e etilacetato (329 g). O nitrogênio é borbulhado através da mistura durante aproximadamente 20 minutos à temperatura ambiente e então a mistura é aquecida a 40°C e agitada a aproximadamente 200 RPM durante aproximadamente 28 horas. A mistura de reação é concentrada por evaporação giratória (temp do banho ~ 40°C) até a porcentagem de sólidos ser de 6,9% através da análise gravimétrica.

[00118] Análise de FT-IR: Várias gotas de uma mistura de reação (A1 ou B1) são colocadas em aproximadamente 15 mL de hexanos e o precipitado resultante é separado dos hexanos e dissolvido em etanol absoluto. Um filme é moldado sobre um disco de NaCl e seco a 75°C durante aproximadamente 5 minutos (ou a 100°C durante aproximadamente 10 minutos). Os picos característicos das funcionalidades de amida e éster e hidróxi a 1643,7, 1724,4 e 3421 cm<sup>-1</sup> respectivamente são monitorados.

[00119] C1: Uma caldeira de reação de vidro com camisa de um litro é carregada com DMA (250,03 g), TRIS (200,04 g), HEMA (75,08 g), mercaptoetanol (0,5582 g), polidimetilsiloxano terminado com monometacriloxipropila (25,02 g), VAZO-64 (1,0005 g) e acetato de etila (600 g). O nitrogênio é borbulhado através da mistura durante vários minutos à temperatura ambiente e então a mistura é aquecida a 40°C e agitada a aproximadamente 250 RPM. Após aproximadamente 18 horas a mistura de reação se torna notavelmente mais viscosa. A reação é aquecida a 40°C durante um total de aproximadamente 24 horas e então foi permitida que resfriasse à temperatura ambiente. O polidimetilsiloxano terminado com monometacriloxipropila utilizado neste procedimento possui um PM médio de aproximadamente 5000 e foi obtido na Gelest, Inc of Tullytown, PA.

[00120] Análise de FT-IR: Várias gotas da mistura de reação (C1) são colocadas em 5 mL de hexanos. O precipitado resultante é dissolvido em isopropanol (~ 3 mL) e um filme é moldado sobre um disco de NaCl e seco a 80°C durante vários minutos. Os picos característicos da funcionalidade de hidroxila, éster e amida a 3417, 1724 e 1646 cm<sup>-1</sup> são observados no espectro.

#### PREPARAÇÃO DE POLÍMERO AGLUTINANTE FOTOCURÁVEL

[00121] A2: A 150,17 gramas de uma solução a 68% de um polímero contendo silicone A1 (um precursor preparado anteriormente) em acetato de etila é adicionada uma solução que consiste de 18,8029 gramas de 2-isocianatoetilmetacrilato (IEM) e 0,0035 grama de 4-hidróxi-TEMPO. A mistura é agitada com uma espátula à temperatura ambiente até a homogeneidade e então verificada por FT-IR. 0,0705 grama de Dibutiltindilaurato (DBTDL) é então agitado na mistura de reação. A mistura de reação é aquecida a 35°C durante aproximadamente 45 minutos em que o ponto de NCO não está mais presente por FT-IR.

[00122] B2: A 58 gramas de uma solução a 69% de um polímero contendo silicone B1 (um precursor preparado anteriormente) em acetato de etila é adicionada uma solução que consiste de 6,13 gramas de 2-isocianatoetilmetacrilato (IEM), 0,035 grama de DBTDL e 0,0020 grama de 4-hidróxi-TEMPO. A mistura é agitada até a homogeneidade e então aquecida a 40°C (~ 75 minutos) até o isocianato não estar mais presente por FT-IR.

[00123] C2: A 550 gramas do co-polímero C1 em aproximadamente 600 gramas de acetato de etila são adicionados 58,5 mg de 4-hidróxi-TEMPO dissolvidos em aproximadamente 5 mL de acetato de etila. A mistura de co-polímero é então misturada durante aproximadamente 30 minutos. A esta mistura é adicionada uma solução que consiste de aproximadamente 0,364 grama de DBTDL e 76,19 grama de 2-

isocianatoetilmetacrilato. A mistura de reação é agitada e aquecida a 45°C (~ 60 minutos) até o isocianato não estar mais presente por FT-IR. A porcentagem de sólidos da solução de co-polímero é observada como sendo de aproximadamente 54% através da análise gravimétrica. Três tintas (tinta-3, Tinta-4, Tinta-5) são preparadas partindo da solução de sólidos a 54% do co-polímero C2 em acetato de etila. As tintas foram preparadas através da adição de solvente, PCN-verde e foto-iniciador ao co-polímero C2 a 54% em acetato de etila. As formulações de tinta são descritas na seção de formulação de tintas.

#### EXEMPLO 2

[00124] Este exemplo ilustra que um polímero aglutinante da invenção pode ser utilizado como um pré-polímero em um material formador de lente para a produção de lentes de hidrogel de silicone.

#### PREPARAÇÃO DE LENTE PARTINDO DO POLÍMERO AGLUTINANTE A2.

[00125] A 25,06 gramas de solução de polímero aglutinante A2 (como o pré-polímero, preparado no Exemplo 1) é adicionado 0,0142 grama de Irgacure 2959. A amostra é misturada até a homogeneidade. Os moldes de polipropileno (FreshLook) são preenchidos com aproximadamente 75 microlitros de amostra e irradiados com 1,8 mW/cm<sup>2</sup> de luz UV (lâmpada Grobel) durante 30 segundos. As lentes de hidrogel transparentes são colocadas em BBS (Solução Salina tamponada com Borato, solução de embalagem FreshLook) e esterilizadas em autoclave. O teor de água das lentes é de aproximadamente 25% através da análise gravimétrica.

#### PREPARAÇÃO DE LENTE PARTINDO DO POLÍMERO AGLUTINANTE B2.

[00126] A aproximadamente 13 gramas de solução de polímero aglutinante B2 (como o pré-polímero, preparado no Exemplo 1) é adicionado Irgacure 2959 (0,00749 g) e 1 grama de etilacetato. A

amostra é misturada até a homogeneidade. Os moldes de lente de polipropileno (FreshLook) são preenchidos com a amostra. As amostras preenchidas são então irradiadas a 2,5 mW/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente 10 segundos. As lentes de hidrogel ligeiramente nebulosas são recuperadas dos moldes, colocadas em BBS e esterilizadas. As lentes possuem um teor de água de 19% (+ / - 5%). A água deionizada forma um ângulo de contato frontal de 109° e um retro ângulo de 69° na lente.

#### PREPARAÇÃO DE LENTE PARTINDO DO POLÍMERO AGLUTINANTE C2

[00127] Um material formador de lente (LF-4) para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone é preparado através da mistura de 18,04 gramas de uma solução a 61% de polímero aglutinante C2 em etanol (o acetato de etila no polímero aglutinante C2 é trocado por etanol como descrito na preparação de TINTA-6) com uma solução que consiste de 0,0192 grama de Irgacure 2959 em 2,03 gramas de etanol. Após a mistura e a centrifugação, a viscosidade da solução polimérica resultante é de aproximadamente 1310 cps a 25,0°C. Os moldes de lente de polipropileno (FreshLook) são preenchidos com a amostra. Os moldes preenchidos são então irradiados a 2,02 mW/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente 10 segundos. As lentes de hidrogel são recuperadas dos moldes, colocadas em BBS e esterilizadas. As lentes possuem um teor de água de aproximadamente 21%.

#### EXEMPLO 3

##### SÍNTESE DE MACRÔMERO CONTENDO SILICONE

[00128] 51,5 g (50 mmoles) do perfluoropoliéter Fomblin® ZDOL (da Ausimont S.p.A, Milão) possuindo um peso molecular médio de 1030 g/mol e contendo 1,96 meq/g de grupos hidroxila de acordo com a titulação do grupo final são introduzidos no frasco com três gargalos junto com 50 mg de dilaurato de dibutilestanho. O conteúdo de três

frascos é evacuado a aproximadamente 20 mbar com agitação e subsequente descomprimido com argônio. Esta operação é repetida duas vezes. 22,2 g (0,1 mol) de diisocianato de isoforona recém-destilados mantidos sob argônio são subsequentemente adicionados em uma contracorrente de argônio. A temperatura no frasco é mantida abaixo de 30°C através da resfrição com um banho de água. Após a agitação durante a noite à temperatura ambiente, a reação é completada. A titulação de isocianato fornece um teor de NCO de 1,40 meq/g (teoria: 1,35 meq/g). 202 g do polidimetilsiloxano terminado com  $\alpha,\omega$ -hidroxipropila KF-6001 da Shin-Etsu possuindo um peso molecular médio de 2000 g/mol (1,00 meq/g de grupos hidroxila de acordo com a titulação) são introduzidos em um frasco. O conteúdo do frasco é evacuado a aproximadamente 0,1 mbar e descomprimido com argônio. Esta operação é repetida duas vezes. O siloxano degaseificado é dissolvido em 202 mL de tolueno recém-destilado mantido sob argônio e 100 mg de dilaurato de dibutilestanho (DBTDL) são adicionados. Após a homogeneização completa da solução, todo o perfluoropoliéter reagido com diisocianato de isoforona (IPDI) é adicionado sob argônio. Após a agitação durante a noite à temperatura ambiente, a reação é completada. O solvente é extraído sob um alto vácuo à temperatura ambiente. A microtitulação mostra 0,36 meq/g de grupos hidroxila (teoria 0,37 meq/g).

[00129] 13,78 g (88,9 mmoles) de metacrilato de 2-isocianatoetila (IEM) são adicionados sob argônio a 247 g do co-polímero de três blocos de polissiloxano-perfluoropoliéter-polissiloxano terminado com  $\alpha,\sigma$ -hidroxipropila (um co-polímero de três blocos na média estequiométrica, mas outros comprimentos de bloco também estão presentes). A mistura é agitada à temperatura ambiente durante três dias. A microtitulação então não mostra mais durante muito tempo quaisquer grupos isocianato (limite de detecção de 0,01 meq/g). É

observado 0,34 meq/g de grupos metacrila (teoria 0,34 meq/g).

[00130] O macrômero preparado desta maneira é completamente incolor e transparente. Pode ser armazenado ao ar à temperatura ambiente durante vários meses na ausência de luz sem qualquer alteração no peso molecular.

#### EXEMPLO 4

[00131] Este exemplo ilustra a preparação de tintas e lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas.

#### PREPARAÇÃO DA TINTA

[00132] TINTA-1: Uma tinta fotocurável é preparada através da mistura de 7,51 gramas de LF-1, 2,51 gramas de PCN azul e 15 gramas de acetato de etila.

[00133] TINTA-2: Uma tinta fotocurável é preparada através da mistura de 22,64 gramas do polímero aglutinante A com 1,38 grama de PCN-verde e 0,0581 grama de Irgacure 2959 dissolvidos em 1,5 grama de acetato de etila. A tinta tem uma viscosidade de Brookfield de aproximadamente 680 cps a 25°C.

[00134] TINTA-3 até TINTA-5: As formulações para as TINTA-3 até TINTA-5 são preparadas através da mistura do polímero aglutinante C2 na forma de uma solução de sólidos a 54% com solvente, iniciador e PCN-verde. As formulações, a viscosidade e as observações feitas durante a impressão manual são fornecidas abaixo.

| Componentes                                         | Tinta-3    | Tinta-4    | Tinta-5    |
|-----------------------------------------------------|------------|------------|------------|
| Co-polímero C2 (54% de sólidos em acetato de etila) | 14,00 (g)  | 14,05 (g)  | 14,00 (g)  |
| Etanol                                              | N/A        | N/A        | 4,82 (g)   |
| Acetato de etila                                    | 4,85 (g)   | N/A        | N/A        |
| Ciclopentanona                                      | N/A        | 4,83 (g)   | N/A        |
| PCN-Verde                                           | 0,8073 (g) | 0,8011 (g) | 0,8084 (g) |
| Daracure 1173                                       | 0,450 (g)  | 0,5183 (g) | 0,4205 (g) |
| Viscosidade (cps) a 25,0°C                          | 264 (g)    | 491 (g)    | 289 (g)    |

| Componentes                              | Tinta-3 | Tinta-4 | Tinta-5 |
|------------------------------------------|---------|---------|---------|
| Desempenho da Impressão Manual com Bloco | a       | b       | c       |

a. Dificuldade na transferência da tinta do clichê para o bloco de impressão. O solvente parece secar muito rapidamente.

b. A tinta é transferida do clichê para o bloco e do bloco para o molde.

c. A tinta é transferida do clichê para o bloco e do bloco para o molde.

[00135] TINTA-6: Aproximadamente 540 gramas do Co-polímero Fotocurável C2 na forma de uma solução a 54% em acetato de etila são concentrados através de evaporação giratória (temperatura do banho ~ 45 °C) até o acetato de etila não ser mais observado condensando em um coletor de solvente. O acetato de etila na solução de co-polímero concentrada é trocado por etanol através da adição repetida de etanol na solução seguida pela extração do solvente. A solução de co-polímero concentrada é diluída com aproximadamente 100 mL de etanol e então sujeita à extração do solvente utilizando evaporador giratório. A adição de partes de 100 mL de etanol seguida pela extração do solvente é repetida aproximadamente seis vezes. A porcentagem de sólidos da solução de co-polímero é então determinada como sendo de aproximadamente 61%. Uma tinta é preparada através da combinação de aproximadamente 40,28 gramas do co-polímero a 61% de sólidos com uma pasta de pigmento verde e 1,29 grama de Daracure 1173. A pasta de pigmento verde é preparada através da moagem (moinho de esfera) de uma mistura que consiste em aproximadamente 49,4 gramas de Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 0,2 grama de PCN azul e 187,7 gramas de etanol durante aproximadamente 17 horas em cujo ponto aproximadamente 99% das partículas têm menos que aproximadamente 5 microns.

#### MATERIAL FORMADOR DE LENTE

[00136] LF-1: Um material formador de lente para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone é preparado através da mistura de 25,06 gramas de solução de polímero aglutinante A2 (como o pré-polímero) com 0,0142 grama de Irgacure 2959.

[00137] LF-2: Um material formador de lente para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone é preparado através da mistura de aproximadamente 35,8 gramas do polímero aglutinante A2 com 41 mg de Irgacure 2959 e 3 gramas de etilacetato.

[00138] LF-3: O macrômero contendo siloxano preparado no Exemplo 3 é utilizado na preparação de um material formador de lente (Lotrafilcon B), que compreende 25,92% do macrômero contendo siloxano preparado no Exemplo 3, 19,25% de TRIS, 28,88% de DMA, 24,95% de etanol denaturado e 1,0% de 2-hidróxi-2-metil-1-fenil-o-eno (Daracure 1173).

[00139] LF-4: Um material formador de lente para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone é preparado através da mistura de 18,04 gramas de uma solução a 61% do polímero aglutinante C2 em etanol (o acetato de etila no polímero aglutinante C2 é trocado por etanol como descrito na preparação da TINTA-6) com uma solução que consiste de 0,0192 grama de Irgacure 2959 em 2,03 gramas de etanol.

#### TESTE DE CURA POR UV DA TINTA.

[00140] Os moldes de lente de polipropileno são preenchidos com aproximadamente 76 microlitros da TINTA-2. Os moldes são então fechados e irradiados durante 45 segundos a 1,9 mW/cm<sup>2</sup> de luz UV (Grobel Lamp). Após retirar do molde, é obtido um polímero verde. A tinta é também curada a 2,4 mW/cm<sup>2</sup> durante 3 minutos para fornecer lentes verde que são arqueadas.

#### TESTE DE CURA POR UV DA TINTA-6:

[00141] Os moldes curvos com base em polipropileno são impressos com a TINTA-6 e irradiados (Light Sources FS 40T12, UV-B-BP) a

aproximadamente 1,85 mW/cm<sup>2</sup> (radiômetro UVPS com um sensor de UVB-1). Os moldes impressos são irradiados durante 0, 5, 10, 30, 45 e 65 minutos e então verificados em relação à eficiência de cura. Isto é feito através do encharcamento dos moldes impressos em etanol seguido pela inspeção visual da impressão e do padrão de impressão. Os resultados deste teste são fornecidos abaixo.

| TINTA-6 Curada em moldes de lente de Polipropileno |                                                                                      |
|----------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------|
| Tempo de Cura (minutos)                            | Observações                                                                          |
| 0                                                  | Tinta lavada do molde dentro de um período de 5 minutos                              |
| 5                                                  | O padrão da tinta permaneceu intacto após o encharcamento durante 24 horas em etanol |
| 10                                                 | O padrão da tinta permaneceu intacto após o encharcamento durante 24 horas em etanol |
| 30                                                 | O padrão da tinta permaneceu intacto após o encharcamento durante 24 horas em etanol |
| 45                                                 | O padrão da tinta permaneceu intacto após o encharcamento durante 24 horas em etanol |
| 65                                                 | O padrão da tinta permaneceu intacto após o encharcamento durante 24 horas em etanol |

#### PREPARAÇÃO DE LENTES DE HIDROGEL DE SILICONE COLORIDAS

[00142] Lente I: As partes curvas na base de moldes de lente de polipropileno lente são impressas com bloco com a TINTA-1. As partes do tipo fêmea dos moldes são preenchidas com aproximadamente 75 microlitros de LF-1. As metades do molde são combinadas e fechadas. Os moldes são então colocados sob uma lâmpada de UV (lâmpada Grobel) durante 30 segundos e irradiadas a 1,8 mW/cm<sup>2</sup>. O teor de água das lentes é de aproximadamente 29% através da análise gravimétrica. O Ângulo de Contato da água deionizada sobre a lente é de aproximadamente 108° (ângulo frontal) e 56° de retro ângulo.

[00143] Lente II: (amostras de lentes 1563-76-3): As partes curvas da base dos moldes de lente de polipropileno são impressas com bloco (bloco de borracha de silicone) com a TINTA-2. As partes do tipo fêmea dos moldes são então preenchidas com aproximadamente 75 microlitros de LF-2 e fechadas com partes curvas da base impressa dos moldes. As lentes de hidrogel de silicone coloridas são obtidas através da irradiação dos moldes fechados a  $1,9 \text{ mW/cm}^2$  durante 30 segundos. Uma lâmpada Grobel é utilizada para a cura com UV. As lentes impressas são colocadas em solução salina tamponada com borato (solução de embalagem FreshLook) e esterilizadas a  $121^\circ\text{C}$  durante 45 minutos. O teor de água das lentes é de aproximadamente 23% através da análise gravimétrica. O Ângulo de Contato da água deionizada sobre a lente é de aproximadamente  $108^\circ$  (ângulo frontal) e  $64^\circ$  de retro ângulo.

[00144] Lente III: As curvas da base dos moldes de lente de polipropileno são impressas com bloco com a TINTA-2. A tinta é curada com UV em uma caixa luminosa com luzes acima e abaixo dos moldes da lente. A caixa luminosa é equipada com luzes Phillips (40 watt, F405). As luzes superiores possuem uma intensidade de aproximadamente  $3,61 \text{ mW/cm}^2$  enquanto as luzes inferiores possuem uma intensidade de aproximadamente  $3,54 \text{ mW/cm}^2$ . A tinta é curada durante aproximadamente 25 minutos. As partes do tipo fêmea dos moldes de lente são preenchidas com aproximadamente 75 microlitros de LF-3 e os moldes são fechados com os moldes com base em curva que têm padrões de tinta curada sobre suas superfícies. As lentes impressas são obtidas através da cura dos moldes fechados durante aproximadamente 2 horas em uma caixa de cura com UV com a intensidade da luz superior de aproximadamente  $3,61 \text{ mW/cm}^2$  e uma intensidade da luz inferior de aproximadamente  $3,54 \text{ mW/cm}^2$ . As lentes impressas são hidratadas em BBS e esterilizadas a  $121^\circ\text{C}$  durante 45 minutos. O teor de água das

lentes é de aproximadamente 36% através da análise gravimétrica. O Ângulo de Contato da água deionizada sobre a lente é de aproximadamente 105° (ângulo frontal) e 73° de retr o ângulo.

[00145] Lente IV: Os moldes de lente com curva com base de polipropileno são impressos com a TINTA-6. Os moldes impressos são então irradiados (Light Sources FS 40T12, UV-B-BP) a aproximadamente 1,85 mW/cm<sup>2</sup> (radiômetro UVPS com um sensor UVB-1) durante aproximadamente 20 minutos. As metades do molde da curva frontal de lente de polipropileno são preenchidas com aproximadamente 75 microlitros da formulação de lente Lotrafilcon-B e então os moldes são fechados com moldes com base em curva contendo a tinta impressa e curada. É permitido que a tinta impressa e curada embeba Lotrafilcon-B durante aproximadamente 20 minutos em moldes fechados e então os moldes são irradiados a 1,85 mW/cm<sup>2</sup> durante aproximadamente 45 minutos. Os moldes são abertos e as lentes impressas de hidrogel de silicone são colocadas em frascos de vidro contendo CIBA Vision SoftWare Saline. As lentes são esterilizadas a aproximadamente 123°C durante aproximadamente 60 minutos. A análise da secção transversal de uma lente mostra que a tinta impressa estava em sanduíche entre a superfície da curva frontal e posterior da lente.

#### TESTE DE ADESÃO DA TINTA IMPRESSA SOBRE AS LENTES DE HIDROGEL DE SILICONE

[00146] Lente II: As lentes impressas (Lente II) são colocadas em 5 mL de metanol, submetidas ao ultrassom durante 1 minuto e então colocadas em frascos contendo solução salina tamponada com borato (BBS). Após aproximadamente 10 segundos, a solução salina é drenada e aproximadamente 5 mL de solução salina fresca são então adicionados em cada amostra de lente. Após equilibrar durante aproximadamente 5 minutos na BBS, as lentes são inspecionadas em

relação a sinais de falha na adesão. Não há sinais de falha na adesão mesmo após esfregar as lentes com os dedos.

[00147] Lente III: As lentes impressas (Lente III) são colocadas em 5 mL de metanol, submetidas ao ultrassom durante 1 minuto e então colocadas em frascos contendo solução salina tamponada com borato (BBS). Após aproximadamente 10 segundos, a solução salina é drenada e aproximadamente 5 mL de solução salina fresca são então adicionadas em cada amostra de lente. Após o equilíbrio durante aproximadamente 5 minutos na BBS, as lentes são inspecionadas em relação a sinais de falha na adesão. Não há sinais de falha na adesão mesmo após esfregar as lentes com os dedos.

[00148] Lente IV: As lentes impressas (Lente IV) são colocadas em metanol, submetidas ao ultrassom durante aproximadamente 30 segundos e então colocadas em solução salina tamponada com borato (BBS). As lentes são removidas do metanol e foi permitido que equilibrassem em BBS durante um mínimo de 5 minutos. Cada lente é esfregada com os dedos durante aproximadamente 10 segundos e verificadas em relação a sinais de falha na adesão. Não há sinais de falha na adesão mesmo após esfregar as lentes com os dedos. A análise da secção transversal das lentes impressas mostra que o padrão de impressão está embebido entre as superfícies da curva frontal (anterior) e da curva de trás (posterior) da lente.

[00149] Embora várias modalidades da invenção tenham sido descritas utilizando termos, dispositivos e métodos específicos, tal descrição tem apenas finalidade ilustrativa. As palavras utilizadas são palavras de descrição ao invés de limitação. Deve ser entendido que alterações e variações podem ser feitas pelos peritos na técnica sem sair do espírito ou do âmbito da presente invenção, que são apresentados nas reivindicações a seguir. Em adição, deve ser entendido que os aspectos das várias modalidades podem ser

intercambiados em um todo ou em parte. Portanto, o espírito e o âmbito das reivindicações em anexo não devem ser limitados à descrição das versões preferidas contidas ali.

## REIVINDICAÇÕES

1. Tinta para produção de lentes de contato coloridas, que compreende:

pelo menos um corante,

um solvente, e

um polímero aglutinante incluindo grupos etilenicamente insaturados e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone,

a referida tinta sendo caracterizada pelo fato de que apresenta capacidade de ser curada actinica ou termicamente para formar um revestimento colorido sobre uma lente de contato,

sendo que o revestimento colorido apresenta boa adesão à lente de contato sem estar ligado covalentemente ao material de lente da lente de contato,

sendo que a lente de contato é uma lente de contato com hidrogel de silicone,

sendo que a quantidade do solvente é de 10% a 95% em peso,

sendo que a quantidade do polímero aglutinante é de 1% a 90% em peso;

sendo que a quantidade do corante é de 0,05% a 20% em peso,

sendo que o corante compreende pelo menos um pigmento;  
e

sendo que o solvente é água, um solvente orgânico ou inorgânico, uma mistura de vários solventes orgânicos ou uma mistura de água e um ou mais solventes orgânicos solúveis em água ou miscíveis em água.

2. Tinta, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o solvente é um ou mais solventes orgânicos selecionados

do grupo que consiste em acetona, álcoois (por exemplo, metanol, etanol, propanol, 2-etoxietanol, isopropanol), glicóis, cetonas, ésteres, ciclopentanona, ciclohexanona, tetrahydrofurano, acetona, metil-2-pirrolidona, dimetil formamida, acetofenona, dicloreto de metileno, dimetil sulfóxido, gama-butirolactona, dicloreto de etileno, isoforona, o-dicloro-benzeno, tetrahydrofurano, álcool de diacetona, metil etil cetona, acetona, 2-nitropropano, éter monoetílico de etileno glicol, carbonato de propileno, ciclohexanol, clorofórmio, tricloroetileno, 1,4-dioxano, acetato de etila, éter monobutílico de etileno glicol, clorobenzeno, nitroetano, éter monometílico de etileno glicol, acetato de butila, 1-butanol, metil isobutil cetona, nitro-metano, tolueno, etanol, dietileno glicol, benzeno, éter dietílico, etanolamina, tetracloreto de carbono, propileno glicol, hexano, etileno glicol e formamida.

3. Tinta, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero aglutinante é um derivado funcionalizado de forma etilênica de um polímero contendo silício que possui grupos funcionais pendentes selecionados do grupo que consiste nos grupos hidroxila (-OH), grupos amino primários (-NH<sub>2</sub>), grupos amino secundários (-NHR), grupos carboxílicos (-COOH), grupos epóxi, grupos aldeído (-CHO), grupos amida (-CONH<sub>2</sub>), grupos halogenetos ácidos (-COX, X= Cl, Br ou I), grupos isotiocianato, grupos isocianato, grupos halogenetos (-X, X= Cl, Br ou I), grupos anidridos ácidos e combinações dos mesmos.

4. Tinta, de acordo com a reivindicação 3, caracterizada pelo fato de que o polímero contendo silicone é um produto da copolimerização de uma composição polimerizável que compreende:

- (a) pelo menos um monômero vinílico hidrofílico;
- (b) pelo menos um monômero vinílico funcionalizante contendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste do grupo hidroxila (-OH), grupo amino primário (-NH<sub>2</sub>), grupo

amino secundário (-NHR), grupo carboxílico (-COOH), grupo epóxi, grupo aldeído (-CHO), grupo amida (-CONH<sub>2</sub>), grupo halogeneto ácido (-COX, X= Cl, Br ou I), grupo isotiocianato, grupo isocianato, grupo halogeneto (-X, X= Cl, Br ou I), grupo anidrido ácido e combinações dos mesmos;

(c) pelo menos um monômero ou um macrômero vinílico contendo silicone; e

(d) opcionalmente um ou mais componentes selecionados do grupo que consiste em um iniciador de polimerização, um agente de transferência de cadeia e um solvente.

5. Tinta, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato que os monômeros vinílicos que contêm siloxano são metacriloxialquilsiloxanos, 3-metacrilóxi propilpentametildissiloxano, bis (metacriloxipropil) tetrametil-dissiloxano, polidimetilsiloxano monometacrilado, polidimetilsiloxano terminado com mercapto, N-[tris (trimetilsilóxi) sililpropil] acrilamida, metacrilato de tris(trimetilsililoxissililpropila (TRIS) ou N-[tris (trimetilsilóxi) sililpropil]-metacrilamida.

6. Tinta, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o monômero vinílico hidrofílico é acrilatos de alquila inferior substituído por hidroxila (C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), metacrilatos de alquila inferior substituído por hidroxila (C<sub>1</sub> a C<sub>8</sub>), acrilamida, metacrilamida, acrilamidas de (alquila inferior) e metacrilamidas de (alquila inferior), acrilatos etoxilados, metacrilatos etoxilados, acrilamidas de (alquila inferior) substituído por hidroxila, metacrilamidas de (alquila inferior) substituídos por hidroxila, éteres vinílicos de alquila inferior substituído por hidroxila, vinilsulfonato de sódio, estirenosulfonato de sódio, ácido 2-acrilamido-2-metilpropanossulfônico, N-vinilpirrol, N-vinil-2-pirrolidona, 2-viniloxazolina, 2-vinil-4,4'-dialquinoxazolin-5-ona, 2- e 4-vinilpiridina, ácidos carboxílicos insaturados vinilicamente que possuem

um total de 3 até 5 átomos de carbono, acrilatos de amino (alquil inferior) (em que o termo "amino" inclui ainda amônio quaternário), monoacrilatos de (alquilamino inferior) (alquil inferior), diacrilatos de (alquilamino inferior) (alquil inferior), amino metacrilatos de (alquila inferior) (em que o termo "amino" inclui ainda amônio quaternário), monometacrilatos de (alquilamino inferior) (alquila inferior), dimetacrilatos de (alquilamino inferior) (alquila inferior) ou álcool alílico.

7. Tinta, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o monômero vinílico funcionalizante é ácido metacrílico (MAA), ácido acrílico, glicidilmetacrilato, glicidilacrilato, HEMA, HEA, anidrido metacrílico, N-hidroximetilacrilamida (NHMA), 2-bromoetilmetacrilato ou cloreto de vinilbenzila.

8. Tinta, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o monômero vinílico hidrofílico é desprovido de grupos funcionais.

9. Tinta, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que a composição polimerizável compreende um agente de transferência de cadeia selecionado do grupo que consiste em mercaptoetano, mercaptoetanol, etanoditíol, propanoditíol e polidimetilsiloxano terminado com mercapto.

10. Tinta, de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o polímero aglutinante é um produto da reação do polímero contendo silicone com um agente funcionalizado de forma etilênica que compreende um grupo insaturado etilenicamente e um grupo capaz de reagir com os grupos funcionais do polímero contendo silicone para formar ligações covalentes.

11. Tinta, de acordo com a reivindicação 10, caracterizada pelo fato de que o agente funcionalizado de forma etilênica é glicidilmetacrilato, glicidilacrilato, 2-isocianatoetilmetacrilato (IEM), N-hidroximetilacrilamida (NHMA), cloreto de acrilóila, cloreto de

metacrilolila, ácido metacrílico, ácido acrílico, 2-bromoetilmetacrilato ou anidrido metacrílico.

## RESUMO

Patente de Invenção: **"TINTA PARA PRODUÇÃO DE LENTES DE CONTATO COLORIDAS"**.

A presente invenção fornece uma tinta que pode ser curada actinicamente ou termicamente para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas. A tinta da invenção compreende pelo menos um corante, um solvente e um polímero aglutinante incluindo grupos insaturados de forma etilênica e segmentos derivados de pelo menos um monômero ou macrômero vinílico contendo silicone. A tinta da invenção é caracterizada por ter a capacidade de ser curada actinicamente ou termicamente para formar um revestimento colorido sobre uma lente de contato de hidrogel de silicone, em que o revestimento colorido possui boa adesão à lente de contato de hidrogel de silicone sem estar ligado covalentemente ao material de lente da lente de contato. A invenção fornece ainda processos para a produção de lentes de contato de hidrogel de silicone coloridas.