

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公表特許公報(A)

(11) 特許出願公表番号

特表2005-508432

(P2005-508432A)

(43) 公表日 平成17年3月31日(2005.3.31)

(51) Int.Cl. ⁷	F I	テーマコード (参考)
C09D 11/00	C09D 11/00	2C056
B41J 2/01	B41M 5/00	2H006
B41M 5/00	G02C 7/04	2H086
G02C 7/04	B41J 3/04 1O1Y	4J039

審査請求 未請求 予備審査請求 未請求 (全 83 頁)

(21) 出願番号	特願2003-542284 (P2003-542284)	(71) 出願人	597011463
(86) (22) 出願日	平成14年11月6日 (2002.11.6)		ノバルティス アクチエンゲゼルシャフト
(85) 翻訳文提出日	平成16年5月7日 (2004.5.7)		スイス国、4056 バーゼル、リヒトシ
(86) 国際出願番号	PCT/EP2002/012402		ユトラーセ 35
(87) 国際公開番号	W02003/040242	(74) 代理人	100078662
(87) 国際公開日	平成15年5月15日 (2003.5.15)		弁理士 津国 肇
(31) 優先権主張番号	60/348,257	(74) 代理人	100075225
(32) 優先日	平成13年11月7日 (2001.11.7)		弁理士 篠田 文雄
(33) 優先権主張国	米国 (US)	(74) 代理人	100113653
			弁理士 東田 幸四郎
		(72) 発明者	タッカー, ロバート・キャリー
			アメリカ合衆国、イリノイ 60004、
			アーリントン・ハイツ、ノース・カスパー
			・アベニュー 719
			最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 インキ配合物およびその使用

(57) 【要約】

本発明は、溶媒、バインダーポリマー、着色剤、および場合により架橋剤を含む化学インキを提供する。本発明のインキは、以下の特性の1つ以上を有する：粘度が約50センチポアズ未満、；表面張力が約20mN/m～約60mN/m；粒径が約5μm未満；延長された安定性；適切な色レベル（視認可能）；均一な液滴形成；ジェット安定性；コンタクトレンズへの良好な接着性；型から型内で形成されるレンズへの良好な転写性；およびインクジェットノズル内におけるインキの安定性。本発明のインキは、着色コンタクトレンズの製造をするために、コンタクトレンズまたは成形型上への高品質着色像のインクジェット印刷に有用である。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

溶媒、着色剤、およびバインダーポリマーを含むインキであって、約 20 ~ 約 60 mN/m の表面張力、50 センチポアズ未満の粘度、および医療装置に対する良好な接着性を有することを特徴とするインキ。

【請求項 2】

前記インキを用いて医療装置上に印刷した着色像が滅菌残存試験に合格する、請求項 1 記載のインキ。

【請求項 3】

滅菌処理試験がオートクレーブ残存試験である、請求項 2 記載のインキ。

10

【請求項 4】

溶媒の量が約 60 ~ 99 重量%、好ましくは約 70 ~ 95 重量%、より好ましくは約 84 ~ 94 重量%であり、バインダーポリマーの量が約 1 ~ 約 30 重量%、好ましくは約 1 ~ 約 15 重量%、より好ましくは約 5 ~ 約 10 重量%であり、そして着色剤の量が約 0 ~ 約 15 重量%、好ましくは約 0.5 ~ 約 8 重量%、より好ましくは約 0.5 ~ 5 重量%である、請求項 2 記載のインキ。

【請求項 5】

インクジェット印刷システムを用いて医療装置上への着色像の印刷に使用できる、請求項 4 記載のインキ。

【請求項 6】

医療装置が眼用レンズである、請求項 4 記載のインキ。

20

【請求項 7】

眼用レンズがコンタクトレンズである、請求項 6 記載のインキ。

【請求項 8】

着色剤が、少なくとも 1 種類の顔料、および / または溶媒に難溶性もしくは不溶性の染料を少なくとも 1 種類含む、請求項 6 記載のインキ。

【請求項 9】

着色剤が、少なくとも 1 種類の顔料、および場合により 1 種類の染料を含む、請求項 8 記載のインキ。

【請求項 10】

顔料が、PY1、PY3、PY34、PY35、PY37、PY40、PY53、PY65、PY83、PY95、PY97、PY108、PY110、PY120、PY138、PY139、PY150、PY151、PY153、PY154、PY175、PY184、PR60、PR83、PR88、PR122、PR171、PR176、PR177、PR202、PR264、NR4、NR9、PV11、PV19、PV42、PB15:1、PB15:3、PB15:6、PB16、PB17、PB27、PB28、PB29、PB33、PB35、PB36、PB60、PB72、PB73、PB74、PBk1、PBk6、PBk7、PBk8、PBk9、PBk10、PBk11、PBk19、PBk31、PW4、PW6、D&CブルーNo.6、D&CグリーンNo.6、D&CバイオレットNo.2、カルバゾールバイオレット、フタロシアニングリーン、銅錯体類、ある種の酸化クロム類、種々の酸化鉄類、フタロシアニンブルー、二酸化チタン類、コバルトブルー、トナーシアンBG、パーマジェットブルーB2G、三二酸化クロム、モノリスブラックC-K、レッド122、およびイエロー154 からなる群より選ばれる、請求項 8 記載のインキ。

30

【請求項 11】

溶媒が、1 種類以上の有機溶媒である、請求項 8 記載のインキ。

【請求項 12】

有機溶媒が、アセトン、アルコール類（たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール）、グリコール類、ケトン類、エステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチル-2-ピロリドン、ジメチルホル

50

ムアミド、アセトフェノン、二塩化メチレン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、二塩化エチレン、イソホロン、*o*-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジアセトンアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、2-ニトロプロパン、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンカルボナート、シクロヘキサノール、クロロホルム、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテル、クロロベンゼン、ニトロエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル、1-ブタノール、メチルイソブチルケトン、ニトロメタン、トルエン、エタノール、ジエチレングリコール、ベンゼン、ジエチルエーテル、エタノールアミン、四塩化炭素、プロピレングリコール、ヘキサン、エチレングリコール、およびホルムアミドからなる群より選ばれる、請求項1記載のインキ。

10

【請求項13】

溶媒が、メチルエチルケトン、シクロヘキサノンまたはシクロペンタノン、またはそれらの混合物である、請求項1記載のインキ。

【請求項14】

バインダーポリマーが、多数の架橋性基を含む架橋性ポリマーである、請求項1記載のインキ。

【請求項15】

架橋可能基のそれぞれが新しい共有結合または連鎖を形成できる、請求項14記載のインキ。

【請求項16】

形成される新しい共有結合または連鎖が、アルカン（炭素-炭素単結合）、アルケン（炭素-炭素二重結合）、エステル、エーテル、アセタール、ケタール、ビニルエーテル、カルバマート、尿素、アミン、アミド、エナミン、イミン、オキシム、アミジン、イミノエステル、カルボナート、オルトエステル、ホスホナート、ホスフィナート、スルホナート、スルフィナート、スルフィド、スルファート、ジスルフィド、スルフィンアミド、スルホンアミド、チオエステル、アリール、シラン、シロキサン、ヘテロ環類、チオカルボナート、チオカルバマート、およびホスホンアミドからなる群より選ばれる、請求項15記載のインキ。

20

【請求項17】

架橋性ポリマーの多数の架橋可能基が、顔料をコンタクトレンズ上に結合または捕捉するための巨大分子マトリックスを形成できるように、同じタイプまたは異なるタイプの他の架橋可能基と分子間または分子内架橋を形成することのできる、請求項14記載のインキ。

30

【請求項18】

インクジェット印刷システムを用いて医療装置上の着色像の印刷に使用できる、請求項17記載のインキ。

【請求項19】

架橋性ポリマーが、(1)セルロース樹脂、ポリエステル、ポリウレタン、ポリ尿素、もしくはポリアミドであるか；または(2)ビニルアルコール、ビニルブチラール、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸およびメタクリル酸のヒドロキシ $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸のアミノ $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸のグリセロールエステル、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ヒドロキシエチルメタクリレート、およびジメチルアクリルアミドを含有するモノマー類の重合によって製造されるものである、請求項14記載のインキ。

40

【請求項20】

バインダーポリマーが、以下のモノマー対：ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）/エトキシエチルメタクリレート（EOEMA）；ビニルアルコール/ビニルブチラール；ビニルアルコール/酢酸ビニル；メチルメタクリレート（MMA）/HEMA；MMA/N,N-ジメチルアクリルアミド（DMA）；およびMMA/N-ビニル-2-ピロリドン（NVP）；のうちの一对から製造される架橋性ポリマーである、請求項19記載

50

のインキ。

【請求項 2 1】

さらに架橋剤を含む、請求項 1 4 記載のインキ。

【請求項 2 2】

架橋剤が、ヘキサメチレンジイソシアナート、2, 4 - トルエンジイソシアナート、ビス（イソシアナトフェニル）メタン、エポキシド基含有化合物類、ジアジリジン含有化合物類、エチレングリコールジメタクリラート（EGDMA）、ジエチレングリコールジメタクリラート、エチレングリコールジアクリラート、アリルメタクリラート、アリルアクリラート、1, 3 - プロパンジオールジメタクリラート、1, 6 - ヘキサジオールジメタクリラート、1, 4 - ブタンジオールジメタクリラート、ポリエチレンオキシドモノ - およびジアクリラート、および 1, 4 - ブタンジオールジアクリラート（BDMA）からなる群より選ばれる、請求項 2 1 記載のインキ。

10

【請求項 2 3】

架橋剤の量が 0 ~ 約 10 重量%、好ましくは約 0.5 ~ 約 5 重量%、より好ましくは約 0.5 ~ 2 重量%である、請求項 2 1 記載のインキ。

【請求項 2 4】

インキが、眼用レンズ製造用の型から眼用レンズへの良好な転写性を有する、請求項 2 1 記載のインキ。

【請求項 2 5】

溶媒が、水、または水と 1 種類以上の有機溶媒の混合物である、請求項 8 記載のインキ。

20

【請求項 2 6】

バインダーポリマーが、多数の架橋性基を含む架橋性ポリマーである、請求項 2 5 記載のインキ。

【請求項 2 7】

架橋性基のそれぞれが新しい共有結合または連鎖を形成できる、請求項 2 6 記載のインキ。

【請求項 2 8】

形成される新しい共有結合または連鎖が、アルカン（炭素 - 炭素単結合）、アルケン（炭素 - 炭素二重結合）、エステル、エーテル、アセタール、ケタール、ビニルエーテル、カルバマート、尿素、アミン、アミド、エナミン、イミン、オキシム、アミジン、イミノエステル、カルボナート、オルトエステル、ホスホナート、ホスフィナート、スルホナート、スルフィナート、スルフィド、スルファート、ジスルフィド、スルフィンアミド、スルホンアミド、チオエステル、アリール、シラン、シロキサン、ヘテロ環類、チオカルボナート、チオカルバマート、およびホスホンアミドからなる群より選ばれる、請求項 2 7 記載のインキ。

30

【請求項 2 9】

架橋性ポリマーの多数の架橋性基が、顔料をコンタクトレンズ上に結合または捕捉するための巨大分子マトリックスを形成できるように、同じタイプまたは異なるタイプの他の架橋可能基と分子間または分子内架橋を形成することのできる、請求項 2 6 記載のインキ。

【請求項 3 0】

インクジェット印刷システムを用いて医療装置上の着色像の印刷に使用できる、請求項 2 9 記載のインキ。

40

【請求項 3 1】

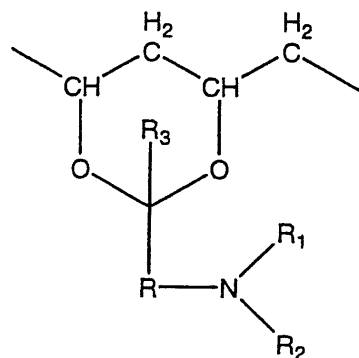
架橋性ポリマーが、ポリ（ビニルアルコール）またはその誘導体である、請求項 2 6 記載のインキ。

【請求項 3 2】

バインダーポリマーが、少なくとも約 2000 の分子量を有するポリ（ビニルアルコール）の誘導体であるポリヒドロキシル化合物に基づいた架橋性ポリマーであって、該ポリマーが、ポリ（ビニルアルコール）中のヒドロキシル基の数を基準にして約 0.5 ~ 約 80 % の、式 I、I および II、I および III、または I および II および III の単位：

50

【化 1】

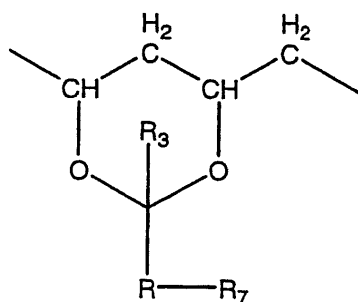


I

10

(式中、Rは12個までの炭素原子を有するアルキレンであり、R₁は水素または低級アルキルであり、R₂はオレフィン性不飽和の、好ましくは25個までの炭素原子を有する電子吸引性の架橋性基であり、R₃は水素、C₁~C₆アルキル基またはシクロアルキル基である)；

【化 2】



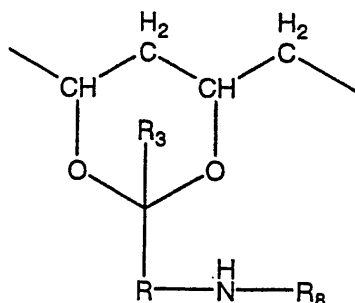
II

20

(式中、RおよびR₃は前記定義のとおりであり、そしてR₇は第一級、第二級もしくは第三級アミノ基、または式N⁺(R)₃X⁻(ここで、Rは、それぞれ互いに独立に、水素またはC₁~C₄アルキル基であり、そしてXは対イオン、たとえばHSO₄⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CH₃COO⁻、OH⁻、BF⁻、またはH₂PO₄⁻である)の第四級アミノ基である)；

30

【化 3】



III

40

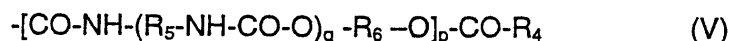
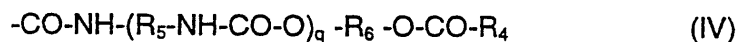
(式中、RおよびR₃は前記定義のとおりであり、そしてR₈は一塩基性、二塩基性もしくは三塩基性の、飽和もしくは不飽和の、脂肪族もしくは芳香族有機酸またはスルホン酸である)；

を含む、請求項31記載のインキ。

【請求項 33】

R₂が、式IV、好ましくは式V：

【化 4】



(式中、p および q は、互いに独立に、0 または 1 であり、そして R₅ および R₆ は、互いに独立に、2 ~ 8 個の炭素原子を有する低級アルキレン、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリーレン、6 ~ 10 個の炭素原子を有する飽和の二価環状脂肪族基、7 ~ 14 個の炭素原子を有するアリーレンアルキレンもしくはアルキレンアリーレン、または 13 ~ 16 10
個の炭素原子を有するアリーレンアルキレンアリーレンであり、そして式中、R₄ は、2 ~ 24 個の炭素原子を有する、好ましくは 2 ~ 8 個の炭素原子を有する、より好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和の共重合性基である) の基である、請求項 32 記載のインキ。

【請求項 34】

さらに、架橋剤、界面活性剤、湿潤剤、重合開始剤、抗菌剤、抗酸化剤、および抗こげつき剤からなる群より選ばれる成分の 1 種類以上を含む、請求項 32 記載のインキ。

【請求項 35】

少なくとも 1 種類の界面活性剤を、約 0 ~ 約 2 重量%、好ましくは約 0.1 ~ 約 0.5 重量%、より好ましくは約 0.2 ~ 約 0.4 重量%の量で含む、請求項 34 記載のインキ。 20

【請求項 36】

界面活性剤が、サーフィノール 420、サーフィノール 104、プルロニック F 109、またはプルロニック F 38 である、請求項 35 記載のインキ。

【請求項 37】

湿潤剤を、約 0 ~ 約 30 重量%、好ましくは約 1 ~ 約 15 重量%、より好ましくは約 1 ~ 約 7 重量%の量で含む、請求項 35 記載のインキ。

【請求項 38】

湿潤剤が、グリセロール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、または 1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノール、またはそれらの混合物である、請求項 37 記載のインキ。 30

【請求項 39】

湿潤剤が、グリセロールおよび / またはジエチレングリコールである、請求項 38 記載のインキ。

【請求項 40】

架橋剤を、0 ~ 約 10 重量%、好ましくは約 0.5 ~ 約 5 重量%、より好ましくは約 0.5 ~ 2 重量%の量で含む、請求項 34 記載のインキ。

【請求項 41】

架橋剤が、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、ビス(イソシアナトフェニル)メタン、エポキシド基含有化合物類、ジアジリジン含有化合物類、エチレングリコールジメタクリラート(EGDMA)、ジエチレングリコールジメタ 40
クリラート、エチレングリコールジアクリラート、アリルメタクリラート、アリルアクリラート、1,3-プロパンジオールジメタクリラート、1,6-ヘキサンジオールジメタクリラート、1,4-ブタンジオールジメタクリラート、ポリエチレンオキシドモノ-およびジアクリラート、および 1,4-ブタンジオールジアクリラート(BDDA)からなる群より選ばれる、請求項 40 記載のインキ。

【請求項 42】

インキが、コンタクトレンズ成形用の型からコンタクトレンズへの良好な転写性を有する、請求項 32 記載のインキ。

【請求項 43】

インキが、少なくとも 4 時間安定である、請求項 42 記載のインキ。 50

【請求項 4 4】

インキが、少なくとも 8 時間安定である、請求項 4 3 記載のインキ。

【請求項 4 5】

インキが、少なくとも 2 4 時間安定である、請求項 4 4 記載のインキ。

【請求項 4 6】

インキが、少なくとも 7 日間安定である、請求項 4 5 記載のインキ。

【請求項 4 7】

インキが、少なくとも 3 週間安定である、請求項 4 6 記載のインキ。

【請求項 4 8】

水およびバインダーポリマーを含む液状混合物中で顔料を磨砕することを含み、このバインダーポリマーが、ポリ(ビニルアルコール)またはポリ(ビニルアルコール)の誘導体である、請求項 3 2 記載のインクジェット用インキの製造方法。 10

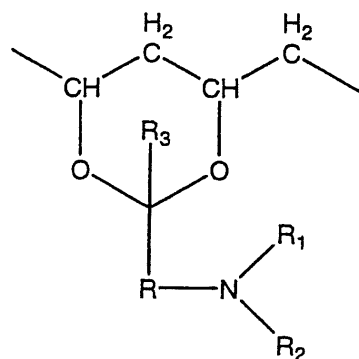
【請求項 4 9】

有機溶媒およびバインダーポリマーを含む液状混合物中で顔料を磨砕することを含み、インクジェット用インキの製造方法。

【請求項 5 0】

バインダーポリマーが、少なくとも約 2 0 0 0 の分子量を有するポリ(ビニルアルコール)の誘導体であるポリヒドロキシ化合物に基づいた架橋性ポリマーであって、該ポリマーが、ポリ(ビニルアルコール)中のヒドロキシ基の数を基準にして約 0 . 5 ~ 約 8 0 % の、式 I、I および II、I および III、または I および II および III の単位： 20

【化 5】

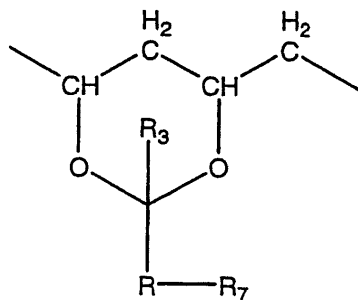


I

30

(式中、R は 1 2 個までの炭素原子を有するアルキレンであり、R₁ は水素または低級アルキルであり、R₂ はオレフィン性不飽和の、好ましくは 2 5 個までの炭素原子を有する電子吸引性の架橋性基であり、R₃ は水素、C₁ ~ C₆ アルキル基またはシクロアルキル基である)；

【化 6】



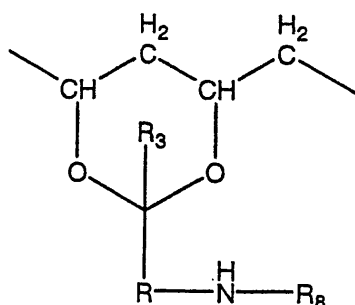
II

40

(式中、R および R₃ は前記定義のとおりであり、そして R₇ は第一級、第二級もしくは第三級アミノ基、または式 N⁺(R)₃X⁻ (ここで、R はそれぞれ、互いに独立に、水素または C₁ ~ C₄ アルキル基であり、そして X は対イオン、たとえば HSO₄⁻、F⁻、Cl⁻、Br⁻、I⁻、CH₃COO⁻、OH⁻、BF⁻、または H₂PO₄⁻ で 50

ある)の第四級アミノ基である) ;

【化 7】



III

10

(式中、RおよびR₃は前記定義のとおりであり、そしてR₈は一塩基性、二塩基性もしくは三塩基性の、飽和もしくは不飽和の、脂肪族もしくは芳香族有機酸またはスルホン酸である) ;

を含むものである、請求項48記載の方法。

【請求項51】

磨砕工程を、高速ミキサー、カディミル (Kady mill)、コロイドミル、ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、ソナレーター、超音波ミル、ロールミル、ボールミル、ローラーミル、振動ボールミル、アトリター、サンドミル、バリカインエティックディスペンサー、三本ロールミル、パンバリーミキサー、および縦型ミルよりなる群から選ばれる技法を用いて実施する、請求項50記載の方法。

20

【発明の詳細な説明】

【技術分野】

【0001】

本発明は、コンタクトレンズ、またはコンタクトレンズの成形に使用する型に、インクジェット印刷システムによって通用されうるインキに関する。後者の場合、型の表面上に印刷されたインキは、その後この型にコンタクトレンズの成分モノマーを加えて重合させる際に、コンタクトレンズに組み込まれるであろう。いずれの場合でも、得られた生成物は、着色インキが通用されたコンタクトレンズになるであろう。それに加えて、本発明は、本発明のインキの製造方法を提供する。さらに、本発明は、着色コンタクトレンズの製造方法に関する。

30

【0002】

背景

レンズ中に分散された、またはレンズ上に印刷された1種類以上の着色剤を有するコンタクトレンズには、化粧目的で高い需要がある。これらの着色コンタクトレンズは、目生来の美を増強し、または装用者の虹彩上に独特のパターンを提供し、あるいは化粧目的ではないパターンもしくはマークで装用者、眼科医および製造業者にとって有益なもの、たとえば回転マーク、逆位マーク、製品/ブランドコード、ロット番号、“デモ”レンズなどを提供する。

40

【0003】

現在、コンタクトレンズ上にインキを印刷する方法には、クラッチ版を用いるインキ転写印刷が関与している。この印刷の典型的な例は以下のとおりである。像影を金属をエッチングしてクラッチ版を形成させる。このクラッチ版を印刷機に装着する。印刷機に装着されると、クラッチ版には、開放インキ溜め塗布系によるか、または像面をすべて横切る閉鎖式インキカップによるかのいずれかで、インキが塗布される。その後、シリコーンパッドがそのインキ像をクラッチ版から拾い上げ、そしてその像をコンタクトレンズに転写する。このシリコーンパッドは、弾性率を種々変化させてつくれるシリコーンを含む材料からできている。シリコーン材料の性質は、インキが一時的にパッドに粘着し、コンタクトレンズと接触したときパッドから完全に離れることを可能とする。

50

【0004】

着色コンタクトレンズにクラッチ版インキ転写印刷を使用することに関連する不利益がいくつかある。この方法は一貫性を欠いている。シリコンパッドにおけるわずかな差違が、像の品質での大幅な変動を引起し、ドット分解能および色再現性に影響を与えることがある。

【0005】

そのうえ、多色層化は困難で、時間の浪費になる。さらにまた、この方法を用いる場合の設計および印刷工程には時間がかかる。像を完全に設計した後、クラッチ版上にその像をエッチングするまでには約2週間かかる可能性がある。この方法を用いて1種類を超える色をレンズに印刷しようとする、その準備を整えることは骨が折れるほど細かく、そして時間のかかるものになる。この印刷方法の難しさおよび遅さによって事業の戦略が妨げられ、消費者に対して、購買時点で彼ら自身のコンタクトレンズを設計して印刷するような機会を提供することが困難になる。

10

【0006】

コンタクトレンズ上に高品質の着色像を印刷するために、前述の方法に換えてインクジェット印刷方法を用いてもよい。しかしながら、当該技術において既知のインクジェット用インキは、たとえば高不透明性でいかなる有害残留物のしみ出しもないこと、耐摩擦性、平滑性、および健康安全性といった、いくつかの基本的な必要条件に適合しない可能性がある。コンタクトレンズ上に着色像を印刷する目的には適していない。

【0007】

コンタクトレンズ上への着色像のクラッチ版インキ転写印刷用として、数多くのインキが当該技術において知られている。この種のインキの例は、米国特許第4,668,240号、4,857,072号、5,272,010号、および5,414,477号に開示されているものを包含する。当該技術において既知のこの種のインキは、現在利用可能なインクジェット印刷システムには不適合であるか、またはインクジェット印刷システムを用いた場合に、コンタクトレンズ上に高品質の着色像を形成させることが不可能であるかのいずれかである。

20

【0008】

したがって、インクジェット印刷システムを用いて、コンタクトレンズ上に高品質の着色像を印刷するのに適したインキに対する必要性がある。また、このようなインキの製造方法に対する必要性もある。

30

【0009】

発明の概要

本発明のインキは、先行技術の少なくともいくつかの難点に対して解決策を提案している。

【0010】

本発明のひとつの態様において、インキは、溶媒、バインダーポリマー、着色剤、および場合により架橋剤を含む。本発明のインキは、以下の特性の1つ以上を有する：粘度約50 cPs (センチポアズ) 未満、好ましくは15 cPs 未満；表面張力が、約20 mN/m ~ 約60 mN/m；粒径約5 μm 未満；延長された安定性（すなわち、少なくとも4時間、好ましくは少なくとも8時間、より好ましくは少なくとも24時間、さらに一層好ましくは少なくとも7日間、もっとも好ましくは少なくとも3週間安定であること）；適切な色レベル（視認可能）；均一な液滴形成（すなわち、“コーヒーしみ”または“ドーナツ”現象のないこと）；ジェット安定性（すなわち、個々の液滴形成の容易さ）；医療装置への良好な接着性；型から型内で形成される医療装置への良好な転写性；およびインクジェットノズル内におけるインキの安定性（乾燥または皮張り現象が最小であること）。

40

【0011】

本発明の別の態様において、本発明のインキの製造方法は、水およびバインダーポリマーを含む液状混合物中で顔料を磨砕することを含む。このバインダーポリマーは、ポリ(ビニルアルコール)またはポリ(ビニルアルコール)の誘導体であってよい。

50

【 0 0 1 2 】

本発明は、前述の特徴、および他の特徴を提供しており、そして本発明の有利な点は、本発明の好ましい実施態様に関する以下の詳細な記述を、付随する数値と一緒に参照することによってさらに明白になるであろう。詳細な記述および数値は、単に本発明を例示するものであって発明の範囲を限定するものではなく、本発明そのものは、添付の請求項およびその均等物によって定義されているものである。

【 0 0 1 3 】

好ましい実施態様の説明

一般に、本発明は、医療装置上に着色像を印刷するための、好ましくは着色眼用レンズの製造のための、より好ましくは着色コンタクトレンズを製造するための有用なインキを指向している。 10

【 0 0 1 4 】

“医療装置”とは、手術の過程で患者の組織、血液、または他の体液と接触する表面を有する装置を示す。例示的な医療装置は、以下を包含する：(1)外科において使用される体外装置類、たとえば血液酸素化装置(人工肺)、血液ポンプ、血液センサー、血液輸送に用いられるチューブ、などであってこれらは患者に戻される血液に接触する；(2)ヒトまたは動物の体内に埋め込まれるプロテーゼ、たとえば血管グラフト、ステント、ペースメーカーのリード線、心臓弁、などであってこれらは血管内または心臓内に埋入される同類装置；一時的に血管内で使用される装置類、たとえばカテーテル、ガイドワイヤーなど、これらはモニタリングまたは修復の目的で血管内または心臓内に置かれる；および(4)眼用レンズ。 20

【 0 0 1 5 】

本明細書で用いている“眼用レンズ”とは、コンタクトレンズ(ハードもしくはソフト)、または眼内レンズをいう。

【 0 0 1 6 】

“着色眼用レンズ”とは、それ自体の上に着色像を有する眼用レンズをいう。“着色コンタクトレンズ”とは、それ自体の上に印刷された着色像を有するコンタクトレンズ(ハードまたはソフト)をいう。着色像は、化粧用パターン、たとえば虹彩様パターン、WILD EYE(商標)パターン、オーダーメイド(MTO)パターンなど；コンタクトレンズの取り扱いおよび挿入を、使用者が容易にできるようにする逆位マーク、たとえばFRESHLOOK(商標)コンタクトレンズ(CIBA Vision社)；またはコンタクトレンズの在庫管理用の単位(SKU)で、たとえば数字の形態またはバーコードのいずれかであり得る。着色像は、単色像または多色像であってよい。着色像は、好ましくはデジタル像であるが、アナログ像であってもよい。 30

【 0 0 1 7 】

着色コンタクトレンズの製造方法は、当該技術において周知のものである。典型的には、コンタクトレンズ上に色を直接印刷して、着色コンタクトレンズとすることができる。あるいはまた、まず着色像をコンタクトレンズ成形用の型の上に印刷し、ついで型内の重合性液状混合物を硬化させることにより、その着色像が型から転写された着色コンタクトレンズを形成できる。型の上に着色像を印刷することを含む方法が、着色コンタクトレンズ製造のための好ましい取組み方であり、この取組み方には、装用者により快適さを与えることのできる平滑な表面をもった着色コンタクトレンズを製造し得るからである。 40

【 0 0 1 8 】

本発明は、より具体的には、眼用レンズ、好ましくはコンタクトレンズ上に、またはコンタクトレンズ成形用の型の上に、着色像をインクジェット印刷するためのインキに関する。

【 0 0 1 9 】

本発明のインキは、約20～60 mN/mの表面張力を有する。インキの表面張力は、液滴の広がり具合についての良好な指標である。このインキは、コンタクトレンズまたはコンタクトレンズ成形用の型に当たると、必然的にその表面に広がり、拡散する。滴がより広が 50

れば、ドットの色はより淡い外観になる。好ましくは、広がりほとんど起こらず、色強度が最大になり、そして複数ドットの合体が最小になるのがよい。

【0020】

インキの表面張力は、印刷しようとする与えられた表面に対して最適化する必要がある。広がりを最小にするために、疎水性の表面は高い表面張力を有するインキを必要とするが、親水性の表面は低い表面張力を有するインキを必要とする。表面張力はまた、噴射性にも影響する。高い表面張力を有するインキは、噴射性の点で困難さを経験する可能性があり、インキ滴、特に200ピコリットル以下の容積をもつインキ滴を形成させるのはより困難であろう（ジェット安定性）。低い表面張力を有するインキは、ノズルから“ぼたぼた”と出てしまう傾向を有する可能性がある。さらにまた、低い表面張力を有するインキは、コンタクトレンズまたは型の上に、コーヒーしみ様の、ドーナツ様の、または他の不均一な外観を有する着色ドットを形成する可能性がある。

10

【0021】

本明細書で用いている“コーヒーしみ外観”または“コーヒーしみ作用”とは、コンタクトレンズまたは型の上の着色ドットが、暗色の外縁と淡色の内域を有することを意味している。

【0022】

本明細書で用いている“ドーナツ外観”または“ドーナツ作用”とは、コンタクトレンズまたは型の上の着色ドットが、暗色の環状域によって囲まれた淡色または無色の中央域を有することを意味している。

20

【0023】

約20～60 mN/mの表面張力を有するインキが、良好な品質の印刷（すなわち、均一なインキ滴の形成、良好なジェット安定性、および適切な色強度を有する着色ドット）を生成しうることを見出した。より良好な印刷品質のためには、インキは、好ましくは約25～60 mN/mの表面張力を有すること、そしてより好ましくは約30～55 mN/mの表面張力を有する。

【0024】

インキの表面張力は、既知のあらゆる適した手段によって調節することができる。たとえば水性インキの場合、その表面張力は界面活性剤または水混和性共溶媒の添加によって低下させることができる。当業者は、インキの表面張力を調節する方法が分かるであろう。

30

【0025】

本発明のインキはまた、50センチポアズ以下の粘度を有している。インクジェットプリンターがインキを噴射するためには、インキの粘度は50センチポアズ未満であることが必要である。インキ粘度の好ましい実施態様は、30センチポアズまたはそれ以下である。インキ粘度のより好ましい実施態様は、15センチポアズまたはそれ以下である。

【0026】

本発明のインキはまた、医療装置、好ましくは眼用レンズ、より好ましくはコンタクトレンズへの良好な接着性を有する。本明細書で用いられているように、インキに関連する“医療装置への良好な接着性”とは、医療装置の上にそのインキで印刷した着色像が、少なくとも指摩擦試験に合格、好ましくは指摩擦試験および滅菌残存試験に合格できることを意味する。

40

【0027】

指摩擦試験は、含水コンタクトレンズを包装液、たとえば塩の溶液から取り出し、そのレンズを2本の指の間、または1本の指と手のひらの間で、約10秒間、指摩擦することによって実施する。着色剤のしみ出し、かすれ、または剥離が目視または顕微鏡（～10×）で観察されたら、この摩擦試験には不合格であったことを示している。

【0028】

コンタクトレンズを含む医療装置の製造には、常に滅菌の工程、たとえばオートクレーブ処理、またはUV光はX線などの照射が関与している。“滅菌残存試験に合格”とは、滅菌処理後に有意な変色または剥離などが視認できないことを意味する。たとえば、オート

50

クレーブ残存試験は、滅菌してあるコンタクトレンズを包装液、たとえば塩の溶液から取り出し、そしてそれをメタノール入りガラスびん中に浸漬することによって実施できる。含水コンタクトレンズおよびメタノールの入ったガラスびんを、標準型実験室用音波処理装置を使用してにより30秒間音波処理する。その後、レンズをメタノールから取り出し、包装液中に戻す。このレンズについて指摩擦試験を実施する。しみ出し、かすれ、または剥離が観察されたら、この試験には不合格であったことを示している。

【0029】

好ましい一実施態様において、本発明のインキは、型から医療装置への良好な転写性を有する。インキに関連した“型から医療装置への良好な転写性”とは、そのインキで型の上に印刷された着色像が、その型の中で硬化される医療装置の上に完全に転写され得ることを意味する。 10

【0030】

別の好ましい一実施態様において、本発明のインキは、少なくとも4時間安定である。より好ましくは、インキは、少なくとも8時間安定である。なお一層好ましくは、インキは、少なくとも2日間安定である。もっとも好ましくは、インキは、少なくとも1週間、または少なくとも3週間安定である。

【0031】

本明細書で用いている、インキに関連した“安定”とは、ある特定の時間にわたって、液相の分離および/または顔料の沈降および/または粘度の上昇が起こらないことを意味する。安定なインキは、着色眼用レンズの製造において、より多くの融通性を提供し得る。 20

【0032】

本発明のインキは、典型的には、溶媒、着色剤、およびバインダーポリマーを含む。

【0033】

溶媒は、水、または適切な有機もしくは無機溶媒のいずれかであってよい。本発明のインキ中のバインダーを溶解でき、着色剤の安定性に役立ち得るかぎり、既知の適した溶媒ならいずれでも使用可能である。例示の溶媒は、水、アセトン、アルコール類（たとえばメタノール、エタノール、プロパノール、イソプロパノール等）、グリコール類、ケトン類、エステル類、シクロペンタノン、シクロヘキサノン、テトラヒドロフラン、アセトン、メチル-2-ピロリドン、ジメチルホルムアミド、アセトフェノン、二塩化メチレン、ジメチルスルホキシド、 γ -ブチロラクトン、二塩化エチレン、イソホロン、*o*-ジクロロベンゼン、テトラヒドロフラン、ジアセトンアルコール、メチルエチルケトン、アセトン、2-ニトロプロパン、エチレングリコールモノエチルエーテル、プロピレンカルボナート、シクロヘキサノール、クロロホルム、トリクロロエチレン、1,4-ジオキサン、酢酸エチル、エチレングリコールモノブチルエーテル、クロロベンゼン、ニトロエタン、エチレングリコールモノメチルエーテル、酢酸ブチル、1-ブタノール、メチルイソブチルケトン、ニトロメタン、トルエン、エタノール、ジエチレングリコール、ベンゼン、ジエチルエーテル、エタノールアミン、四塩化炭素、プロピレングリコール、ヘキサン、エチレングリコール、およびホルムアミドを包含するが、これらに限定されない。 30

【0034】

本発明のインキ中の溶媒は、さらに、数種の有機溶媒の混合物、または水と1種類以上の水溶性もしくは水混和性有機成分、たとえばエチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、グリセロール、ジプロピレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリプロピレングリコール、アミド類、エーテル類、尿素、置換尿素類、カルボン酸類およびその塩類、エステル類、アルコール類、有機スルフィド類、有機スルホキシド類、スルホン類（たとえば、スルホラン）、アルコール誘導体類、カルピトール、ブチルカルピトール、セロソルブ、トリプロピレングリコールモノメチルエーテル、エーテル誘導体類、アミノアルコール類、ケトン類、*N*-メチルピロリジノン、2-ピロリジノン、シクロヘキシルピロリドン、ヒドロキシエーテル類、スルホキシド類、ラクトン類、高分子電解質類、メチルスルホニルエタノール、イミダゾール、ペタイン、および他の水溶性もしくは水混和性材料、ならびにこれらの混合物、との混合物であってもよい。 40 50

【 0 0 3 5 】

溶媒の好ましい実施態様は、水、１種類以上の共溶媒と混合した水、アルコール類、グリコール類、ケトン類、エステル類、メチルエチルケトン、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノンである。溶媒のより好ましい実施態様は、水、水ノエタノール、水ノイソプロパノール、水ノグリセロール、水ノジエチレングリコール、シクロペンタノン、およびシクロヘキサノンである。

【 0 0 3 6 】

“着色剤”は、物品上に着色像を印刷するのに使用される染料または顔料、またはそれらの混合物のいずれかを意味する。

【 0 0 3 7 】

“染料”とは、溶媒に可溶であって、そして色の付与に使用される物質を意味する。染料は、典型的には半透明であり、光を吸収するが散乱はしない。染料は、コンタクトレンズの光学領域とコンタクトレンズの非光学領域の両方を覆うことができる。以下に記載の装置に使用できるものであれば、ほとんどすべての染料が本発明に使用可能である。これらの染料は、蛍光染料、りん光染料、真珠光沢染料、および通常の染料を包含する。

【 0 0 3 8 】

“蛍光”とは、ある波長の可視光またはＵＶ線を吸収した後、ほとんど直ちにより長い波長で光を放出することによって引き起こされる発光を意味する。蛍光発光は、光または入射ＵＶ線が停止すると、ほとんど直ちに停止する。

【 0 0 3 9 】

“りん光”は、ある波長の光線を吸収した後、異なる波長における遅延した光放出によって引き起こされる発光を意味する。りん光発光は、入射光線が停止した後も、長時間継続する。

【 0 0 4 0 】

“真珠光沢”とは、真珠の輝きを有するか、物理的外観が真珠に類似しているか、またはほとんど中性色でわずかに青みがかった中間の灰色を有していることを意味する。

【 0 0 4 1 】

“顔料”とは、溶解しない液体中に懸濁している粉状物質を意味する。顔料は、色を付与するために使用される。一般に顔料は、染料よりも不透明である。このため顔料は、コンタクトレンズの非光学領域に置かれるのが好ましい。

【 0 0 4 2 】

顔料は、蛍光顔料、りん光顔料、真珠光沢顔料、または通常の顔料であってよい。適した顔料ならいずれも使用可能であるが、本発明では顔料が耐熱性、無毒性、そして水性溶液に不溶性であることが好ましい。顔料は、限定するものではないが、以下（カラーインデックス名に基づく）を包含してよい：PY 1、PY 3、PY 3 4、PY 3 5、PY 3 7、PY 4 0、PY 5 3、PY 6 5、PY 8 3、PY 9 5、PY 9 7、PY 1 0 8、PY 1 1 0、PY 1 2 0、PY 1 3 8、PY 1 3 9、PY 1 5 0、PY 1 5 1、PY 1 5 3、PY 1 5 4、PY 1 7 5、PY 1 8 4、PR 6 0、PR 8 3、PR 8 8、PR 1 2 2、PR 1 7 1、PR 1 7 6、PR 1 7 7、PR 2 0 2、PR 2 6 4、NR 4、NR 9、PV 1 1、PV 1 9、PV 4 2、PB 1 5 : 1、PB 1 5 : 3、PB 1 5 : 6、PB 1 6、PB 1 7、PB 2 7、PB 2 8、PB 2 9、PB 3 3、PB 3 5、PB 3 6、PB 6 0、PB 7 2、PB 7 3、PB 7 4、PB k 1、PB k 6、PB k 7、PB k 8、PB k 9、PB k 1 0、PB k 1 1、PB k 1 9、PB k 3 1、PW 4、PW 6、D & C ブルー No. 6、D & C グリーン No. 6、D & C バイオレット No. 2、カルバゾールバイオレット、フタロシアニングリーン、ある種の銅錯体類、ある種の酸化クロム類、種々の酸化鉄類。好ましい顔料の例は、医療装置への使用が許容され、FDAにより認可された着色剤、たとえばD & C ブルー No. 6、D & C グリーン No. 6、D & C バイオレット No. 2、カルバゾールバイオレット、ある種の銅錯体類、ある種の酸化クロム類、種々の酸化鉄類、フタロシアニングリーン、フタロシアニンブルー、二酸化チタン類など、のいずれをも包含する。本発明で使用してよい着色剤の一覧表については、Marmiom DM Handbook of U.S.C

10

20

30

40

50

olorantsを参照されたい。顔料のより好ましい実施態様は、限定するものではないが、以下（C．I．はカラーインデックス番号である）を包含する：青色用：フタロシアニンブルー（ピグメントブルー１５：３、C．I．７４１６０）、コバルトブルー（ピグメントブルー３６、C．I．７７３４３）、トナーシアンＢＧ（Clariant社）、パーマジェットブルーＢ２Ｇ（Clariant社）；緑色用：フタロシアニングリーン（ピグメントグリーン７、C．I．７４２６０）、および三酸化クロム；黄色、赤色、褐色および黒色の各色用：種々の酸化鉄類、PR１２２、PY１５４；紫色用：カルバゾールバイオレット；黒色用：モノリスブラックＣ－Ｋ（CIBA Specialty Chemicals社）。

【００４３】

インクジェット印刷システムに使用できるのであれば、ほとんどいかなる顔料も使用可能である。顔料は、印刷工程中のノズル詰まりを予防するために、プリンターヘッドのノズル径よりもはるかに小さくしなければならない。一般にこのことは、好ましい顔料は粒径が $3\mu\text{m}$ 以下のものであることを意味する。より好ましくは、顔料は粒径が $1\mu\text{m}$ 未満のものである。より大きい顔料は、ノズル詰まりの可能性を減少させるために、より小さい粒子に粉碎することができる。顔料の粒径を減少させる好ましい方法は、高速ミキサー、カディミル（Kady mill）、コロイドミル、ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、ソナレーター、超音波ミル、ロールミル、ボールミル、ローラーミル、振動ボールミル、アトリター、サンドミル、バリカインティックディスペンサー、三本ロールミル、パンバリーミキサー、または当業者に周知の他の方法を包含する。

【００４４】

一般に染料は、顔料が提供できるような高度に不透明な印刷を与えることはできない。好ましくは、本発明のインキ中の着色剤は、少なくとも１種類の顔料を含む。着色剤は２種類以上の顔料の混合物であってもよく、そしていかなる色も２種類以上の原色の単なる混合によって得られるので、所望する色はこれらが組み合わさって提供される。ここで定義している“原色”とは、シアン、イエロー、マゼンタ、ホワイト、およびブラックを意味する。着色剤は、少なくとも１種類の顔料と少なくとも１種類の染料の混合物であってもよい。当業者は、着色剤をいかにして選ぶかを知っているであろう。

【００４５】

“バインダーポリマー”とは、この用語が当該技術において既知であるように、架橋剤によって、または化学的もしくは物理的手段（たとえば、湿気、加熱、UV照射など）による開始反応によって架橋し、着色剤を医療装置（好ましくはコンタクトレンズ）の上もしくは内部に捕捉もしくは結合することのできる架橋性ポリマーをいう。

【００４６】

典型的なバインダーポリマーは、架橋性基を有する。架橋性基という用語は、本明細書において広範な意味で用いられ、そして、たとえば当業者には周知の官能基、および光架橋性または熱架橋性の基を包含するように意図されている。組み合わせが互いに適合する架橋性基の一对が、既知の反応条件、たとえば酸化－還元条件、脱水縮合条件、付加条件、置換（または置き換え）条件、フリーラジカル重合条件、 $2+2$ 付加環化条件、ディールス－アルダー反応条件、ROMP（開環複分解重合）条件、加硫条件、カチオン架橋条件、およびエポキシ硬化条件、の下で共有結合または連鎖を形成できることは当該技術において周知である。たとえば、アミノ基は、アルデヒドと共有結合することが可能である（アルデヒド基とアミノ基から形成されるシッフ塩基は、さらに還元され得る）；ヒドロキシル基およびアミノ基は、カルボキシル基と共有結合し得る；カルボキシル基およびスルホ基は、ヒドロキシル基と共有結合し得る；メルカプト基は、アミノ基と共有結合し得る；または炭素－炭素二重結合は、別の炭素－炭素二重結合と共有結合し得る。

【００４７】

架橋性基の対の間で形成される例示的な共有結合または連鎖は、限定するものではないが、アルカン（炭素－炭素単結合）、アルケン（炭素－炭素二重結合）、エステル、エーテル、アセタール、ケタール、ビニルエーテル、カルバマート、尿素、アミン、アミド、エナミン、イミン、オキシム、アミジン、イミノエステル、カルボナート、オルトエステル

10

20

30

40

50

、ホスホナート、ホスフィナート、スルホナート、スルフィナート、スルフィド、スルファート、ジスルフィド、スルフィンアミド、スルホンアミド、チオエステル、アリアル、シラン、シロキサン、ヘテロ環類、チオカルボナート、チオカルバマート、およびホスホンアミドを包含する。

【0048】

例示的な架橋性基は、限定するものではないが、ヒドロキシル基、アミン基、アミド基、スルフヒドリル基、 $-COOR$ (R および R は、水素または $C_1 \sim C_8$ アルキル基である)、ハロゲン化物(塩化物、臭化物、ヨウ化物)、塩化アシル、イソチオシアナート、イソシアナート、モノクロロトリアジン、ジクロロトリアジン、モノ-もしくはジハロゲン置換ピリジン、モノ-もしくはジハロゲン置換ジアジン、アミドリン酸塩、マレイミド、アジリジン、ハロゲン化スルホニル、ヒドロキシスクシンイミドエステル、ヒドロキシスルホスクシンイミドエステル、イミドエステル、ヒドラジン、アクシドニトロフェニル基、アジド、3-(2-ピリジルジチオ)プロピオンアミド、グリオキサール、アルデヒド、エポキシ、オレフィン性不飽和基を包含する。

10

【0049】

用語“オレフィン性不飽和基”は、本明細書において広範な意味で用いられ、そして、たとえばビニル化合物類、アクリル化合物類、およびメタクリル化合物類を包含するように意図されている。遊離基は、光または熱開始剤のような標準の開始剤を用いることで、オレフィン性不飽和基含有化合物中に導入することができる。

【0050】

本発明のインキ中のバインダーポリマーは、レンズ材料、たとえばソフトコンタクトレンズ用のヒドロゲルと適合性のあるものならばいかなるポリマーであってもよい。バインダーポリマーは、ビニルアルコール、ビニルブチラール、酢酸ビニル、アクリル酸、メタクリル酸、アクリル酸およびメタクリル酸のヒドロキシ $C_1 \sim C_6$ アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸のアミノ $C_1 \sim C_8$ アルキルエステル、アクリル酸およびメタクリル酸のグリセロールエステル類、ビニルピロリドン、塩化ビニル、ヒドロキシエチルメタクリレート、ジメチルアクリルアミドなどを含有するモノマー類の重合によって製造することができる。これらの異なるモノマー類の混合物から、様々なコポリマーを形成させることができる。他のポリマー類としては、少なくとも1個の架橋性基を有する種々のセルロース樹脂類、ポリエステル類、ポリウレタン類、ポリ尿素類、またはポリアミド類

20

30

【0051】

“ヒドロゲル”とは、約10～90%の平衡含水量を有する架橋ポリマーを意味する。

【0052】

“モノマー”とは、重合することのできる低分子量化合物を意味する。低分子量とは、典型的には平均分子量が700ドルトン未満であることを意味する。用語“モノマー”はまた、さらに重合可能な官能基を含有していて、ときとしてマクロモノマー(すなわち、典型的には700を超える数平均分子量を有する)と呼称される、中および高分子量化合物またはポリマーをも意味する。

【0053】

“ポリマー”とは、1種類以上のモノマーの重合によって形成される材料を意味する。

40

【0054】

多種類のバインダーポリマーを使用することができる。しかしながら、バインダーポリマーは、インキ配合物に使用される溶媒または溶媒混合物に溶解しなければならない。

【0055】

好ましい一実施態様において、バインダーポリマーは多数の架橋性基を含み、そしてこの架橋性基は、顔料を医療装置上に結合または捕捉するための巨大分子マトリックスを形成することができるように同じタイプまたは異なるタイプの他の架橋可能基と分子間または分子内架橋を形成することができる。

【0056】

50

本明細書で用いられている“分子内架橋”とは、同一のバインダーポリマー分子に属している一対の架橋性基の間に形成された分子内の共有結合または架橋剤を介した連鎖をいう。

【0057】

本明細書で用いられている“分子間架橋”とは、2個のバインダーポリマー分子の一方にそれぞれ属している一対の架橋性基の間に形成された分子間の共有結合または架橋剤を介した連鎖をいう。

【0058】

“巨大分子マトリックス”とは、メッシュまたは網状構造を有する高分子量ポリマーをいう。

10

【0059】

本発明のインキが、有機溶媒、たとえばメチルエチルケトン、シクロヘキサノンまたはシクロペンタノン、またはそれらの混合物を含む場合、好ましいバインダーポリマーの例は、限定するものではないが、以下のモノマー対のうちの二対から製造される架橋性コポリマーを包含する：ヒドロキシエチルメタクリレート（HEMA）/エトキシエチルメタクリレート（EOEMA）；ビニルアルコール/ビニルブチラール；ビニルアルコール/酢酸ビニル；メチルメタクリレート（MMA）/HEMA；MMA/N,N-ジメチルアクリルアミド（DMA）；およびMMA/N-ビニル-2-ピロリドン（NVP）。より好ましくは、バインダーポリマーは、50 cps以下の粘度を有するインキの調製が可能な、低い平均分子量を有する架橋性ポリマーである。当業者は、ポリマーの分子量を制御する方法、たとえば重合反応条件の変更、または連鎖移動剤（たとえば、2-メルカプトエタノール）のような添加剤を付け加えることによる方法を知っている。

20

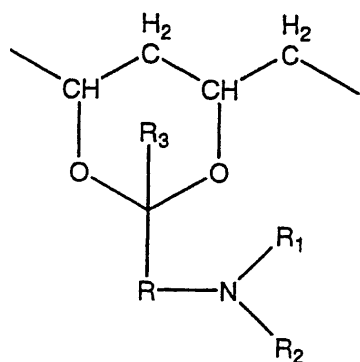
【0060】

本発明のインキが、水、または水と1種類以上の水溶性もしくは水混和性有機溶媒との混合物を含む場合、バインダーポリマーは、好ましくは架橋性の水溶性ポリ（ビニルアルコール）である。より好ましくは、バインダーポリマーは、少なくとも約2,000の分子量を有するポリ（ビニルアルコール）の誘導体であるポリヒドロキシル化合物に基づいた架橋性ポリマーであって、該ポリマーが、ポリ（ビニルアルコール）中のヒドロキシル基の数を基準にして約0.5～約80%の、式I、IおよびII、IおよびIII、またはIおよびIIおよびIIIの単位：

30

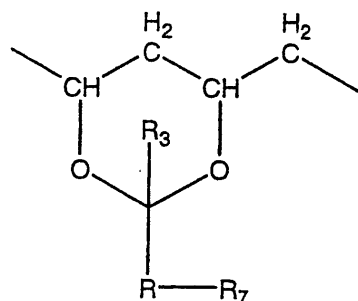
【0061】

【化8】



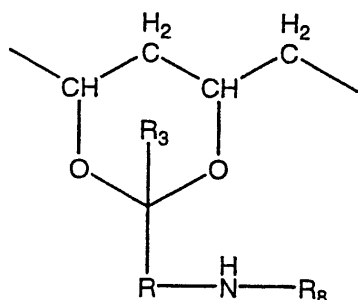
I

10



II

20



III

【 0 0 6 2 】

を含む。

30

【 0 0 6 3 】

式I、IIおよびIII中において、 R_3 は、水素、 $C_1 \sim C_6$ アルキル基またはシクロアルキル基である。

【 0 0 6 4 】

式I、IIおよびIII中において、 R は、12個までの炭素原子を有するアルキレンであり、好ましくは8個までの炭素原子を有するアルキレンであり、そして直鎖状または分枝状であってよい。適した例は、オクチレン、ヘキシレン、ペンチレン、ブチレン、プロピレン、エチレン、メチレン、2-プロピレン、2-ブチレン、および3-ペンチレンを包含する。低級アルキレンとしての R は、好ましくは6個まで、特に好ましくは4個までの炭素原子を有する。メチレンおよびブチレンが、特に好ましい。

40

【 0 0 6 5 】

式Iにおいて、 R_1 は、水素、または7個まで、特に4個までの炭素原子を有する低級アルキルである。もっとも好ましくは、 R_1 が水素である。

【 0 0 6 6 】

式Iにおいて、 R_2 は、オレフィン性不飽和で、好ましくは25個までの炭素原子を有する電子吸引性の架橋可能基である。一実施態様において、 R_2 は、式 $R_4 - CO -$ のオレフィン性不飽和アシル基であり、ここで R_4 は、2~24個の炭素原子を有する、好ましくは2~8個の炭素原子を有する、特に好ましくは2~4個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和の架橋可能基である。

【 0 0 6 7 】

50

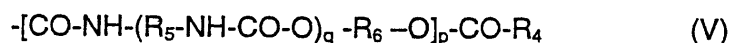
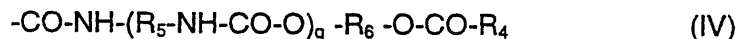
2 ~ 24 個の炭素原子を有するオレフィン性不飽和の架橋性基 R_4 は、好ましくは 2 ~ 24 個の炭素原子を有するアルケニル、特に 2 ~ 8 個の炭素原子を有するアルケニル、特に好ましくは 2 ~ 4 個の炭素原子を有するアルケニル、たとえばエテニル、2 - プロペニル、3 - プロペニル、2 - ブテニル、ヘキセニル、オクテニル、またはドデセニルである。エテニルおよび 2 - プロペニルが好ましく、したがって -CO- R_4 基は、アクリル酸またはメタクリル酸のアシル基である。

【0068】

別の実施態様において、 R_2 は、式 IV、好ましくは式 V：

【0069】

【化9】



10

【0070】

(式中、 p および q は、互いに独立に、0 または 1 であり、そして R_5 および R_6 は、互いに独立に、2 ~ 8 個の炭素原子を有する低級アルキレン、6 ~ 12 個の炭素原子を有するアリーレン、6 ~ 10 個の炭素原子を有する飽和の二価環状脂肪族基、7 ~ 14 個の炭素原子を有するアリーレンアルキレンもしくはアルキレンアリーレン、または 13 ~ 16 20 個の炭素原子を有するアリーレンアルキレンアリーレンであり、そして式中、 R_4 は、前記定義のとおりである)

の基である。

【0071】

低級アルキレンとしての R_5 または R_6 は、好ましくは 2 ~ 6 個の炭素原子を有し、そして特に直鎖状のものである。適切な例は、プロピレン、ブチレン、ヘキシレン、ジメチルエチレン、そして特に好ましくはエチレンである。

【0072】

アリーレンとしての R_5 または R_6 は、好ましくはフェニレンであって、非置換か、または低級アルキルもしくは低級アルコキシ、特に 1, 3 - フェニレンもしくは 1, 4 - フェ 30 ニレン、もしくはメチル - 1, 4 - フェニレンにより置換されたものである。

【0073】

飽和の二価環状脂肪族基としての R_5 または R_6 は、好ましくはシクロヘキシレンまたはシクロヘキシレン (低級アルキレン)、たとえばシクロヘキシレンメチレンであって、非置換か、または 1 個以上のメチル基により置換されたもの、たとえばトリメチルシクロヘキシレンメチレン、たとえば二価のイソホロン基である。

【0074】

アルキレンアリーレンまたはアリーレンアルキレンとしての R_5 または R_6 のアリーレン単位は、好ましくはフェニレンであって、非置換か、または低級アルキルもしくは低級アルコキシにより置換されたものであり、そしてこの R_5 または R_6 のアルキレン単位は、 40 好ましくは低級アルキレン、たとえばメチレンまたはエチレン、特にメチレンである。したがって、このタイプの R_5 または R_6 基は、好ましくはフェニレンメチレンまたはメチレンフェニレンである。

【0075】

アリーレンアルキレンアリーレンとしての R_5 または R_6 は、好ましくはフェニレン (低級アルキレン) フェニレンであって、アルキレン単位中に 4 個までの炭素原子を有するもの、たとえばフェニレンエチレンフェニレンである。

【0076】

R_5 および R_6 基は、好ましくは、互いに独立に、2 ~ 6 個の炭素原子を有する低級アルキレン、非置換もしくは低級アルキル置換のフェニレン、非置換もしくは低級アルキル置 50

換のシクロヘキシレンもしくはシクロヘキシレン（低級アルキレン）、フェニレン（低級アルキレン）、（低級アルキレン）フェニレン、またはフェニレン（低級アルキレン）フェニレンである。

【0077】

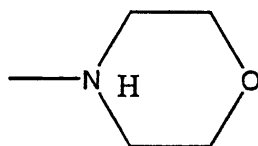
式IIにおいて、 R_7 は、第一級、第二級もしくは第三級アミノ基、または式 $N^+(R_3)_3 X^-$ （ここで、 R_3 は、それぞれ互いに独立に、水素または $C_1 \sim C_4$ アルキル基であり、そして X は対イオン、たとえば HSO_4^- 、 F^- 、 Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 CH_3COO^- 、 OH^- 、 BF_4^- 、または $H_2PO_4^-$ である）の第四級アミノ基である。

【0078】

R_7 基は、特に、アミノ、モノ - もしくはジ（低級アルキル）アミノ、モノ - もしくはジフェニルアミノ、（低級アルキル）フェニルアミノ、またはヘテロ環に組み込まれた第三級アミノ、たとえば $-NH_2$ 、 $-NH-CH_3$ 、 $-NH(CH_3)_2$ 、 $-NH(C_2H_5)$ 、 $-N(C_2H_5)_2$ 、 $-NH$ フェニル、 $-N(C_2H_5)$ フェニル、または

【0079】

【化10】



20

【0080】

である。

【0081】

式IIIにおいて、 R_8 は、一塩基性、二塩基性もしくは三塩基性の、飽和もしくは不飽和の、脂肪族もしくは芳香族有機酸またはスルホン酸の基である。好ましい R_8 基は、たとえばクロロ酢酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ピメリン酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸、シトラコン酸、アクリル酸、メタクリル酸、フタル酸、およびトリメリト酸から誘導される。

【0082】

本発明の目的のために、基および化合物に関連した用語“低級”とは、特に定義されていないかぎり、7個までの炭素原子を有する、好ましくは4個までの炭素原子を有する基または化合物を意味する。

【0083】

低級アルキルは、特に7個までの炭素原子、好ましくは4個までの炭素原子を有するもので、そして、たとえばメチル、エチル、プロピル、ブチル、または t -ブチルである。

【0084】

低級アルコキシは、特に7個までの炭素原子、好ましくは4個までの炭素原子を有するもので、そして、たとえばメトキシ、エトキシ、プロポキシ、ブトキシ、または t -ブトキシである。

【0085】

二価の基としての $-R_5-NH-CO-O-$ は、 q が1のとき存在し、 q が0のときは存在しない。 q が0である架橋性基を含有するポリマーが好ましい。

【0086】

二価の基としての $-CO-NH-(R_5-NH-CO-O-)_q-R_6-O-$ は、 p が1のとき存在し、 p が0のときは存在しない。 p が0である架橋可能基を含有するポリマーが好ましい。

【0087】

p が1である架橋性基を含有する単位を含むポリマーにおいては、指数 q は、好ましくは0である。特に好ましいのは、 p が1であり、指数 q が0であり、そして R_5 が低級アル

50

キレンである架橋可能基を含むポリマーである。

【0088】

$N^+(R)_3 X^-$ の式において、 R は、好ましくは水素または $C_1 \sim C_3$ アルキルであり、そして X は、ハロゲン化物、アセタート、またはホスファイトであり、たとえば前式は、 $-N^+(C_2H_5)_3 CH_3COO^-$ 、 $-N^+(C_2H_5)_3 Cl^-$ 、および $-N^+(C_2H_5)_3 H_2PO_4^-$ である。

【0089】

式 I、I および II、I および III、または I および II および III の単位を含む該架橋性ポリマーは、それ自体既知の方法で製造することができる。たとえば、米国特許第 5,583,163 号および 6,303,687 号が、式 I、I および II、I および III、または I および II および III の単位を含む架橋性ポリマーの製造方法を開示し、教示している。

【0090】

バインダーポリマーとしてポリ(ビニルアルコール)または上記のポリ(ビニルアルコール)の誘導体を使用する利点は、これらのバインダーポリマーが、広範囲の粘度にわたって多種類の顔料を懸濁させる分散助剤のようにも機能し得ることである。“分散助剤”または“分散剤”とは、粒子の分離を改善し、沈降および凝集を防ぐために懸濁液に添加される界面活性物質をいう。

【0091】

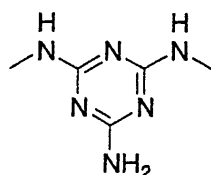
本発明のインキは、場合により架橋剤を含むことができる。“架橋剤”とは、当該技術において既知の、官能基を 2 個以上含む化合物をいう。架橋剤分子は、2 個以上のモノマーまたはポリマー分子を架橋するのに用いることができる。

【0092】

着色粒子を閉じ込めるために、異なるバインダー分子の間の化学結合を起こすために、多種類の架橋反応を用いることができる。大部分の架橋剤は、二官能または多官能の反応基によって特徴づけられている。たとえば、ジフェノール - 、ジエポキシド - 、ジメラミン - 、ジイソシアナート - 、ジアクリラート - 、またはジアルデヒド樹脂類が使用できるであろう。多官能フェノール系のものは、以下の構造を有する： $(HOH_2CPh)_n - R_9$ (ここで、 Ph はフェノール基である)。多官能エポキシドは、以下の構造を有する： $(CH_2OCH)_n - R_9$ 。多官能アルデヒドは、以下の構造を有する： $(HCO)_n - R_9$ または $(CH_3CO)_n - R_9$ 。多官能ジアクリラートは、以下を包含する： $(H_2CCR_{10}COO)_n - R_9$ (ここで、 R_{10} は $-H$ または $-CH_3$ である)。多官能イソシアナートは、以下の構造を有する： $(OCN)_n - R_9$ 。ジアゾニウムおよびテトラゾニウム塩は、架橋性化合物として使用できよう。メラミン樹脂は以下の構造を有する： $(HOH_2C - Mel)_n - R_9$ (ここで、 Mel は、

【0093】

【化 11】



【0094】

である)。

【0095】

これらの例について、 R_9 は、脂肪族、脂環式、脂肪族 - 脂環式、芳香族、脂肪族 - 芳香族の各炭化水素、ビニルアルコール、ビニルブチラール、または酢酸ビニルであってよく、そして n は 1 より大きい数である。混合官能基が使用できよう (すなわち、エポキシドとイソシアナート)。

【0096】

10

20

30

40

50

例示的なイソシアナート化合物は、ヘキサメチレンジイソシアナート、2,4-トルエンジイソシアナート、およびビス(イソシアナトフェニル)メタンを包含する。

【0097】

例示的なエポキシド含有基は、ビスフェノールジエポキシド、およびエピクロロヒドリンを包含する。

【0098】

他の官能基で、2個以上の $-CH_2-O-R_{11}$ (ここで R_{11} は、水素または $C_1 \sim C_{16}$ アルキルであり、そして該 $-CH_2-O-R_{11}$ 基は、芳香族環の部分である炭素原子に結合しているか、または窒素もしくは酸素原子に結合している)を含有するものが使用できよう。

10

【0099】

例示の好ましい架橋剤は、限定するものではないが、ヘキサメチルジイソシアナート(HMDI)、エチレングリコールジメタクリラート(EGDMA)、ジエチレングリコールジメタクリラート、エチレングリコールジアクリラート、アリルメタクリラート、アリルアクリラート、1,3-プロパンジオールジメタクリラート、1,6-ヘキサジオールジメタクリラート、1,4-ブタンジオールジメタクリラート、ポリエチレンエポキシドモノ-およびジアクリラート、および1,4-ブタンジオールジアクリラート(BDDA)を包含する。

【0100】

好ましい一実施態様において、本発明のインキは、さらに界面活性剤を含む。本明細書で用いられているように用語“界面活性剤”は、当該技術における既知の用語と同じ意味であって、界面活性を有する化合物、たとえばサーフィノール(Surfynol)420およびサーフィノール104(Air Products社製)、プルロニック(Pluronic)F108およびプルロニックF38(BASF社製)のものを意味する。界面活性剤は、以下の機能の1個以上を有することができる：インキの表面張力の調節、消泡、顔料粒子の分離の改善、および顔料粒子の沈降または凝集の防止。

20

【0101】

好ましくは、界面活性剤はサーフィノール420である。本発明のインキ配合物中のサーフィノール420の量は、好ましくは約0.02~約0.5重量%、より好ましくは0.07~約0.3重量%の範囲である。濃度が0.02~0.3重量%の範囲にある場合、サーフィノール420は、バインダーポリマーとしてのポリ(ビニルアルコール)を含む水性インキの表面張力を、インキ粘度を増大させずに低下させることができる。

30

【0102】

別の一実施態様において、本発明のインキは、さらに1種類以上の湿潤剤を含む。“湿潤剤”とは、当該技術における既知の用語と同じように、インキから水分(または湿分)を自身の方に移行させる化合物をいう。湿潤剤の例は、グリセロール、エチレングリコール、ジエチレングリコール、および1,3-ジオキサン-5,5-ジメタノールを包含する。1種類以上の湿潤剤(たとえば、グリセロールおよびジエチレングリコール)を添加することにより、プリンターヘッドのノズル詰まりを最小にすることができる。

【0103】

本発明の水性インキにおいて、グリセロールの添加(0~4%)が、乾燥時間を増大することによってジェット形成を改善できることが見出されている。しかしながら、量が多すぎると、最初に型に印刷して、その後、型からレンズへと転写することを含む方法では、問題が起こる可能性がある。インキは、型にレンズ成形用重合性液状混合物を充てんし、型を閉じる前には乾燥していなければならない。多すぎる量のグリセロールを含むインキが、型の充てんおよび閉鎖の前にまだ乾燥していないと、充てんおよび閉鎖の間に、インキが流されて不鮮明になったり、しみ出たりしがちである。ジエチレングリコールを添加すると、コーヒーしみ現象の最小化によって印刷品質を改善することができる。

40

【0104】

好ましい一実施態様において、本発明のインキは、さらに以下を含む：グリセロール0~

50

4重量%、好ましくは0～2重量%；およびジエチレングリコール0～15重量%、好ましくは2～5重量%。より好ましくは、インキ中の湿潤剤の総量は、5重量%を超えるべきではない。

【0105】

本発明のインキは、さらに、重合開始剤、抗菌剤、抗酸化剤、抗こげつき剤、および当該技術において既知の他の添加剤からなる群より選ばれる成分の1種類以上を含む。

【0106】

“重合開始剤”とは、重合反応を開始させることのできる化学薬品をいう。重合開始剤は、光開始剤または熱開始剤であってよい。光開始剤は、光の使用により重合反応を開始させる化学薬品である。適切な光開始剤は、ベンゾインメチルエーテル、ジエトキシアセトフェノン、ベンゾイルホスフィンオキシド、1-ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、およびダロキュア(Darocur)やイルガキュア(Irgacur)タイプのもの、好ましくは、ダロキュア1173・RTM、ダロキュア2959・RTM、およびCIBAイルガキュア2959である。熱開始剤は、熱エネルギーの使用により重合反応を開始させる化学薬品である。適切な熱開始剤の例は、限定するものではないが、2,2-アゾビス(2,4-ジメチルペンタンニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルプロパンニトリル)、2,2-アゾビス(2-メチルブタンニトリル)、ベンゾイルペルオキシドなどのような過酸化物など、を包含する。熱開始剤は、好ましくはアゾビスイソブチロニトリル(AIBN)である。

10

【0107】

“抗こげつき剤”とは、サーマルインクジェットプリンター内部の加熱器素子(抵抗体素子)の露出した表面上に形成される、“こげつき”として知られる付着物を減少させることのできる化学薬品をいう。“こげつき”は、通常、抵抗体表面上の残渣(こげ)の形成として定義される。

20

【0108】

いくつかの適切な抗菌剤は、ポリ第四級アンモニウム化合物、たとえばGreenらの米国特許第3,931,319号に記載されているもの(たとえば、“POLYQUAT”)を包含する。本発明で利用することのできる他の抗菌剤または抗細菌剤は、ペプチド類、他のポリ第四級アンモニウム化合物類、ムチン、ムチン模倣体、グリコペプチド類、グリコタンパク質、絹タンパク質、セルロース、デキストラン、または他の抗菌性または抗細菌性物質類である。さらなるこの種の抗細菌剤または抗菌剤の例は、米国特許第No.5,866,113号(Hendriksら)および5,891,506号(Keogh)に開示されている。

30

【0109】

本発明の一実施態様において、インキ配合物は以下を含む：溶媒約60～99重量%、好ましくは約70～95重量%、より好ましくは約84～94重量%の量；バインダーポリマー約1～約30重量%、好ましくは約1～約15重量%、より好ましくは約5～約10重量%の量；および着色剤約0～約15重量%、好ましくは約0.5～約8重量%、より好ましくは約0.5～5重量%の量。

【0110】

本発明の好ましい一実施態様において、インキ配合物は以下を含む：溶媒約60～99重量%、好ましくは約70～95重量%、より好ましくは約84～94重量%の量；バインダーポリマー約1～約30重量%、好ましくは約1～約15重量%、より好ましくは約5～約10重量%の量；着色剤約0～約15重量%、好ましくは約0.5～約8重量%、より好ましくは約0.5～5重量%の量；および架橋剤約0～約10重量%、好ましくは約0.5～約5重量%、より好ましくは約0.5～2重量%の量。

40

【0111】

本発明のもう一つの好ましい実施態様において、インキ配合物は以下を含む：溶媒約60～99重量%、好ましくは約70～95重量%、より好ましくは約84～94重量%の量；バインダーポリマー約1～約30重量%、好ましくは約1～約15重量%、より好ましくは約5～約10重量%の量；着色剤約0～約15重量%、好ましくは約0.5～約8重

50

量%、より好ましくは約0.5~5重量%の量；架橋剤約0~約10重量%、好ましくは約0.5~約5重量%、より好ましくは約0.5~2重量%の量；および界面活性剤約0~約2重量%、好ましくは約0.1~約0.5重量%、より好ましくは約0.2~約0.4重量%の量。

【0112】

本発明のもう一つの好ましい実施態様において、インキ配合物は以下を含む：溶媒約60~99重量%、好ましくは約70~95重量%、より好ましくは約84~94重量%の量；バインダーポリマー約1~約30重量%、好ましくは約1~約15重量%、より好ましくは約5~約10重量%の量；着色剤約0~約15重量%、好ましくは約0.5~約8重量%、より好ましくは約0.5~5重量%の量；架橋剤約0~約10重量%、好ましくは約0.5~約5重量%、より好ましくは約0.5~2重量%の量；界面活性剤約0~約2重量%、好ましくは約0.1~約0.5重量%、より好ましくは約0.2~約0.4重量%の量；および湿潤剤約0~約30重量%、好ましくは約1~約15重量%、より好ましくは約1~約7重量%の量。

10

【0113】

別の局面において、本発明は、インクジェット用インキの製造方法を提供する。本発明の方法は、水およびバインダーポリマーを含む液状混合物中で顔料を磨砕することを含む。このバインダーポリマーは、ポリ(ビニルアルコール)またはその誘導体、好ましくは、少なくとも約2000の分子量を有するポリ(ビニルアルコール)の誘導体である架橋性ポリマーであってよく、そして該ポリマーは、ポリ(ビニルアルコール)中のヒドロキシル基の数を基準にして、約0.5~約80%の、式I、IおよびII、IおよびIII、またはIおよびIIおよびIIIの単位を含む。

20

【0114】

“顔料の磨砕”とは、顔料の粒径を減少させる工程をいう。顔料の磨砕は、顔料の粒径を減少させる標準の粉砕技法によって達成できる。好ましい方法は以下を包含する：高速ミキサー、カディミル、コロイドミル、ホモジナイザー、マイクロフルイダイザー、ソナレーター、超音波ミル、ロールミル、ボールミル、ローラーミル、振動ボールミル、アトリター、サンドミル、パリカインエティックディスペンサー、三本ロールミル、パンバリーミキサー、または当業者に既知の他の技法(Ross SおよびMorrison ID, Colloidal Systems and Interfaces, New York: John Wiley & Sons, 1988を参照のこと)。より好ましくは、顔料は縦型ボールミルを用いて磨砕する。縦型ボールミルは、せん断力と衝撃力の両方を加えるので、効果的な粒径減少方法である。縦型ボールミルの好ましい実施態様は、磨砕インペラー、シャフト、ドライブミキサー、および約1.6~2.5mmの直径を有するビーズを充てんした容器を含むアトリター磨砕システムである。

30

【0115】

ここまでの開示により、通常の当業者には本発明を実施することが可能になるはずである。特定の実施態様およびその有利性について、読者がよりよく理解できるように、以下の非限定的な例を参照することが推奨される。しかしながら、以下の例を、本発明の範囲を限定するものと解釈してはならない。

【実施例】

40

【0116】

例1

この例では、インキのマスタバッチの製造方法を具体的に説明する。ブラックインキのマスタバッチは、酸化鉄ブラック(顔料)87g(30重量%)、ネルフィルコン(アクリル化ポリ(ビニルアルコール))40.9g(14%)、および水162.1g(56%)を、アトリター磨砕システムで磨砕することによって調製した。アトリター磨砕システムは、9.52mm{3/8in}径のステンレス鋼シャフトに取り付けたソリッドテフロン製の単翼磨砕インペラー(EMS T60、BYK Gardner社)を用いて構成した。シャフトは、Arrow 6000 74W{1/10HP}直結駆動ミキサーにより駆動した。ジルコニア製ビーズ(直径1.6~2.5mm、BYK Gardner社)約200mL

50

を、500 mLの水冷ジャケット付きステンレス鋼容器（容量500 mL、B Y K Gardner社）中に、テフロンインペラーヘッドと一緒に装てんした。典型的なインペラー回転速度は2,200 rpmであった。顔料（酸化鉄ブラック）を加え、続いてネルフィルコンおよび水を加えた。インペラー回転速度を1,000 rpmに設定し、そして72時間にわたって磨砕させた。生成した液状物を、ふるいに注ぎ通すことによってピーズを取り除いた。

【0117】

ホワイトインキのマスターバッチは、二酸化チタン43.5 g（15%）、ネルフィルコン49.6 g（17%）、および水196.9 g（68%）を、前述のアトリター磨砕システムを用い、前述の磨砕手順に従うことによって調製した。

【0118】

P C Nブルーインキのマスターバッチは、P C Nブルー32 g（11.7%）、ネルフィルコン51.5 g（18.9%）、および水189.3 g（69.4%）を、前述のアトリター磨砕システムを用い、前述の磨砕手順に従うことによって製造した。

【0119】

さらに、ブラックインキのマスターバッチ、ホワイトインキのマスターバッチ、およびP C Nブルーインキのマスターバッチは、乳酸エチルまたはI P A（イソプロパノール）中の各顔料を、ボールミル（セラミックボール）を用いて72時間磨砕することによって調製した。その後、各スラリーにネルフィルコンを加え、1時間混合した。

【0120】

粒径分析は、ウィンドウズのプラットフォーム上で堀場L A - 920型粒度分析装置を用いて実施した。用いた屈折率は、P C Nブルー／水について1.04、酸化鉄ブラック／水について1.82、そして二酸化チタン／水について1.49であった。

【0121】

粘度測定は、ブルックフィールドL V T D V - II型を使用して、25℃、スピンドル16を用いて、60 rpmで実施した。

【0122】

ネルフィルコン／水の媒体は、前述の縦型ミル設定（アトリター磨砕システム）を用いたときに、P C Nブルー、酸化鉄ブラック、および二酸化チタンに対し、良好な磨砕媒体として役立ったことが分かった。アトリターでは、3種類の顔料すべてに、効率が異なりはしたものの、粒径の減少が認められた。

【0123】

縦型ミルで得られたP C Nブルー顔料の約96%は、粒径1 μm未満のものであった。混合物を超音波処理しても、粒径が目立って減少するという結果にはならず、このことは懸濁液が比較的安定であることを示していた。

【0124】

乳酸エチルまたはI P A中のP C Nブルー顔料を磨砕するのにボールミルを使用し、ついでネルフィルコン中に懸濁させた場合には、より幅広い粒度分布になっており、その混合物を超音波処理した後では粒径が減少していた。このインキペースト（P C Nブルーが1.5%）の粘度は1030 cpsであった。

【0125】

縦型ミルで72時間磨砕した後では、酸化鉄ブラックの粒径が平均約3.4 μmから2.6 μmへと減少していた。しかし凝集物があった。その混合物を超音波処理した後は、粒径が平均約0.5 μm（粒子の75%が1 μm未満）へと減少していた。このことは、その懸濁液がP C Nインキにくらべて安定性の低いことを示している。最終混合物（酸化鉄が30%）の粘度は1740 cpsであった。

【0126】

ボールミルを用いて乳酸エチル中で磨砕し、ついでネルフィルコン中に懸濁させた後では、酸化鉄ブラックの粒径は、平均約3.7 μmであった。この混合物の超音波処理は、粒径を平均1.2 μm（粒子の約33%が1 μm未満）に減少させた。酸化鉄ブラックをI P A中で磨砕し、ネルフィルコン中に懸濁させた場合、粒径はより小さくて、平均約1.8

10

20

30

40

50

μm であった。音波処理後には、粒径は平均 $0.6 \mu\text{m}$ (粒子の 71% が $1 \mu\text{m}$ 未満) に減少していた。

【0127】

縦型ミルを用いて、ネルフィルコン / 水の媒体中で 72 時間磨砕した後は、二酸化チタンの粒径は、平均約 $1.9 \mu\text{m}$ であった。超音波処理で、粒径を平均 $1 \mu\text{m}$ (粒子のわずか 43% が $1 \mu\text{m}$ 未満) に減少できた。ボールミルを用いて、乳酸エチル中で二酸化チタンを磨砕した後は、粒径が平均 $3.1 \mu\text{m}$ に減少していた。超音波処理は、粒径を平均 $1.2 \mu\text{m}$ (粒子の 34% が $1 \mu\text{m}$ 未満) に減少させた。ボールミルを用いて二酸化チタンを IPA 中で磨砕する場合には、粒径は平均 $1.7 \mu\text{m}$ であった。超音波処理で粒径を約 $1 \mu\text{m}$ まで (粒子の 44% が $1 \mu\text{m}$ 未満) 減少させた。縦型ミルを用いて二酸化チタンをネルフィ
10

【0128】

ネルフィルコン / 水の媒体中で調製したインキは泡立ちを示したが、24 時間静置後には消泡した。泡成りは、少量の界面活性剤、たとえばサーフィノール 420、IPA、または乳酸エチルの添加によって減少させることができた。

【0129】

PCN ブルー顔料は、1 週間を超えても、すべてのインキ試料中 (ネルフィルコン / 水 ; ネルフィルコン / 水 / 乳酸エチル ; ネルフィルコン / 水 / IPA) で、そして 3 週間を超
20

【0130】

2 種類の無機顔料の酸化鉄および二酸化チタンは、微細な粒子に磨砕するのがより困難なように見え、そしてその懸濁液はより不安定であった。沈降は、酸化鉄および二酸化チタンとも、高い粘度 ($\sim 1,000 \text{ cps}$) では 2 ~ 3 日の間に、一方、低い粘度 ($\sim 100 \sim 300 \text{ cps}$) では数時間のうちに起こった。

【0131】

例 2

水性のシアンインクジェットインキ (A1) を、例 1 で調製した PCN インキマスターバッチ (PCN ブルー 11.7%、ネルフィルコン 18.9%、および水 69.4%) から
30

【0132】

インキ A1 を、 $50 \mu\text{m}$ MicroFab インクジェットヘッドを用いて噴射した。矩形パルス (1100 Hz 、 60 Vpp 、 $32.8 \mu\text{s}$ パルス幅) を用いて連続噴射が可能であった。糸引き (ligaments)、液はね (satellites)、および他の噴射不安定性が観察された。このような噴射不安定性は、典型的に、劣悪な印刷品質を与え、結果として迷走線、滴点、または汚れを生じた。
40

【0133】

表面張力がポリプロピレン型上の着色パターンの印刷品質に及ぼす影響を調べる目的で、表面張力を、シアンインクジェットインキ中の水量を変えながら、種々の量の IPA を添加することによって調節した。

表 1 に示すように、インキ中の IPA 量が増加すると、表面張力は低下し、その一方で粘度が上昇する。IPA の量が 70% に達すると沈降が観察された。

【0134】

粘度測定は、ブルックフィールド LVT DV-II 型を使用して、25、スピンドル 18 を用いて、 60 rpm で実施した。動的表面張力測定は、動的接触角解析装置 (Dynamic Contact Angle Analyzer) (CAHN model DCA-322) を用いて実施した。この装置を、水で検証
50

した (7 2 dynes/cm)。

【 0 1 3 5 】

【 表 1 】

表 1 : 添加物として IPA を用いた配合物および実験データ

配合物 #	初フィルコン %	PCN プール %	水 %	IPA %	粘度	表面張力
A1	7.8	1.00	91.20	0.00	11.90 cps	43.50 mN/m
A2	7.8	1.00	72.95	18.25	27.90 cps	32.20 mN/m
A3	7.8	1.00	54.70	36.50	39.70 cps	26.51 mN/m
A3	7.8	1.00	36.45	54.75	34.90 cps	25.01 mN/m
A5	7.8	1.00	21.20	70.00	沈 降	//

10

【 0 1 3 6 】

界面活性剤サーフィノール 4 2 0 を、泡立ち低減の目的でシアンインクジェットインキに使用した。表 2 に示すとおり、サーフィノール 4 2 0 がインキ中に 0 . 0 7 ~ 0 . 3 % (重量で) 存在した場合に泡立ちを排除することができるが、インキの表面張力が低下し、そして粘度は比較的一定に保たれていた。

【 0 1 3 7 】

【 表 2 】

表 2 : 添加物としてサーフィノール 4 2 0 を用いた配合物および実験データ

配合物 #	初フィルコン %	PCN プール %	水 %	サーフィノール 420 %	粘度	表面張力
B1	6.00	1.00	93.00	0.00	7.01 cps	56.45 mN/m
B2	6.00	1.00	92.92	0.07	7.61 cps	37.54 mN/m
B3	6.00	1.00	92.85	0.15	6.85 cps	33.57 mN/m
B4	6.00	1.00	92.77	0.22	7.01 cps	31.58 mN/m
B5	6.00	1.00	92.70	0.30	7.60 cps	30.44 mN/m

20

30

【 0 1 3 8 】

カラーパターンを、前述のインキ (インキ A 2 ~ A 5 および B 1 ~ B 5) で、50 μ m MicroFab インクジェットヘッドを用い、FreshLook レンズ成形用のポリプロピレン製オス型の上に印刷した。より低い表面張力を有するインキは、より容易なジェット制御を可能にする反面、“ コーヒーしみ ” 現象が認め得ることを観察した。この “ コーヒーしみ ” 現象は、多分滴点内のインキの不均一な分布が原因であろう ; 滴点の中央部分は、周縁部よりも明るく見えた (ドーナツ形)。低い表面張力を有するインキは、線の印刷に用いることはできるが、インキ乾燥の速いことが原因してノズル詰まりを起こすため、多数のセグメントからなる像を印刷するには適さない可能性がある。

40

【 0 1 3 9 】

ノズル詰まりを避けるため、グリセロールおよびジエチレングリコールのような高沸点溶媒をこのシアンインキに添加した。表 3 に示すように、グリセロールおよびジエチレングリコールの存在下で表面張力の値は比較的一定に保たれ、そしてインキ中の含水量の減少に伴って粘度が上昇した。

【 0 1 4 0 】

【 表 3 】

表3：添加物としてグリセロールとジエチレングリコールを用いた配合物および実験データ

配合物 #	ネルフイルコン %	PCNブルー %	水 %	サーフィノール 420 %	グリセロール %	ジエチレ ングリコール %	粘度 cps	表面張力 dynes/cm
C1	6.00	1.00	92.85	0.15	0.00	0.00	7.10	30.82
C2	6.00	1.00	90.85	0.15	2.00	0.00	7.57	30.67
C3	6.00	1.00	85.35	0.15	0.00	7.50	8.42	31.20
C4	6.00	1.00	83.35	0.15	2.00	7.50	9.57	31.04
C5	6.00	1.00	88.10	0.15	1.00	3.75	8.52	31.07

10

【0141】

より多量のグリセロールまたはジエチレングリコールを含有するインキは、型上での乾燥により長い時間がかかった。これらのインキは、型を重合性溶液で充てんする前に、より長い乾燥時間を必要とした。適切な待ち時間なしで型を重合性溶液（ネルフイルコン）で充てんした場合、流されて不鮮明化するのが観察されるかもしれない。そして印刷したカラーパターンの、型からレンズへの転写が完成しない可能性がある。実験結果では、表3記載のすべてのインキのなかで、インキC5（ネルフイルコン6.00%、PCNブルー1.00%、水88.10%、サーフィノール420 0.15%、グリセロール1.00%、ジエチレングリコール3.75%）が最良の噴射性を有しており、そして最良の品質と最良の転写性（型からレンズへの）を有する印刷を生成させることが示された。C5では、滴点は型上で鮮明に形成されており、そして“コーヒーしみ”現象は観察されなかった。重ね印刷では滴点の混合はなく、ほとんど積層効果を示した。型を他の位置に動かす一方、セグメントの印刷が噴射により可能である。噴射を中止すると、一時的なノズル詰まりを起こす可能性がある。このような問題発生の可能性は、同時係属米国出願（U.S. 出願番号）および米国特許第4,266,232号記載の、第二波形によりプリントヘッド内のメニスカスの振動を維持する方法によって阻止することができる。

20

【0142】

さらに、インキの噴射安定性は、プリントヘッドの噴射制御信号のような噴射パラメータを変えることによって、改善が可能であることが見出された。たとえば、これらのインキの噴射は、制御信号の変更、すなわち波形を、 $\sim 1,000$ Hzおよび80 Vppにおいて、単一矩形パルスから双極パルス（パルス幅38 μ s、エコー38 μ s）に変更することによって改善された。このタイプのパルスは、糸引きおよび液はねを排除することによって噴射品質を改善した。

30

【0143】

表4は、より高い色強度を有し（PCNブルー2%）、そしてグリセロールを0～2%の異なる量およびジエチレングリコールを1～3.75%の異なる量で含有する、9種類のインキ配合物を示す。これらのインキは、例1記載のようにして調製したインキマスターバッチ（PCNブルー11.7%、ネルフイルコン18.9%、および水69.4%）を、水またはネルフイルコンによって希釈し、そして他の添加剤（サーフィノール420、グリセロール、およびジエチレングリコール）の添加によって調製した。すべてのパーセント値は重量パーセントで表現してある。

40

【0144】

これら9種類のインキのノズル詰まり性は、65 Hzにおける双極パルス（パルス幅38 μ s/+50 V、エコー38 μ s/-20 V）を用いて、単一ノズルヘッド（50 μ m MicroFab インクジェットヘッド）上で試験した。“停止時間”試験を実施するため、プリンターを、5分間、10分間、および15分間運転停止させた。プリンターを再起動した後、直ちにジェットの最初の1滴を得るのに要した時間をモニターした。試験は、少なくとも3回繰り返した：個々の実験の後、インキをひと吹き噴射させてノズルを清浄化し、メニスカ

50

スを最初の状態に戻した。

【 0 1 4 5 】

【 表 4 】

表 4 : インキ配合物

重量%						
実験	ネルフィルコン	PCN ブルー	サーフィノール 420	グリセロール	ジエチレングリコール	水
D1	6.00	2.00	0.15	0.00	1.00	90.85
D2	6.00	2.00	0.15	1.00	1.00	89.85
D3	6.00	2.00	0.15	2.00	1.00	88.85
D4	6.00	2.00	0.15	0.00	2.00	89.85
D5	6.00	2.00	0.15	1.00	2.00	88.85
D6	6.00	2.00	0.15	2.00	2.00	87.85
D7	6.00	2.00	0.15	0.00	3.75	88.10
D8	6.00	2.00	0.15	1.00	3.75	88.10
D9	6.00	2.00	0.15	2.00	3.75	87.10

10

【 0 1 4 6 】

実験結果は、より高い含水量を有するインキ配合物が、より短い再始動時間を有することを示した。総量で3重量%を超える湿潤剤（ジエチレングリコール＋グリセロール）を含有する配合物が、もっとも早くノズル詰まりを起こした。しかしながら、ある程度のジエチレングリコールは、“コーヒーしみ”現象を排除するために必要であった。“停止時間”の間に高周波の第一波形を利用すると、全体としてノズル詰まりの問題を排除することができた。

20

【 0 1 4 7 】

すべてのインキを、コンタクトレンズに接着する能力、およびカラーパターンを型からレンズへと転写する能力につき、一連の摩擦試験で検査した。すべてのレンズは、標準の - 3 . 0 0 D FreshLookの型（ポリプロピレン製）の中で、ネルフィルコンを重合させることによって作製した。メス型に、エッペンドルフマルチピペッターを用いて、ネルフィルコン 1 0 0 μ Lを充てんした。メス型の上にオス型を圧接し、そして ~ 165 kPa { ~ 24 psi } に加圧した。レンズは、ドクターグレイベル光源（UV - LQ 400 / C、高圧水銀アークランプ）を用い、 ~ 0.5 cmの距離で7秒間硬化させた。ドクターグレイベル光源には、その光源の前面に集光レンズおよび305 nmカットフィルターを設置した。

30

【 0 1 4 8 】

硬化後、型を開き、レンズを水和溶液中に約30秒間浸した。レンズをオス側からはがし取り、そして包装液中に保存した。卓上形加熱滅菌装置を用いてオートクレーブ処理を実施した（典型的なサイクルタイムは、125 で45分）。

【 0 1 4 9 】

初期の摩擦試験は、含水レンズを包装液から取り出し、そして2本の指の間、または1本の指と手のひらの間のいずれかで、約10秒間、指摩擦することによって実施した。着色剤のしみ出し、かすれ、または剥離が目視または顕微鏡（ $\sim 10\times$ ）で観察されると、その摩擦試験に不合格であったことを示す。

40

【 0 1 5 0 】

それに続く摩擦試験は、含水レンズを包装液から取り出し、そしてメタノール入りガラスびん中に浸漬することによって実施した。そのガラスびんに、標準の実験室用音波処理装置を用いて30秒間音波処理を加えた。レンズをメタノールから取り出し、そして包装液中に戻し入れた。摩擦試験を実施した。剥離が観察されると、この試験には不合格であったことを示す。

【 0 1 5 1 】

50

すべてのインキは、水和、包装、オートクレーブ処理、および激しい指摩擦処理の後、硬化コンタクトレンズへの接着は維持されていた。

【0152】

例3

FreshLookのプロピレン製オス型を、PCNインキ（バインダーとしてネルフィルコン6%、着色剤としてPCNブルー1%、界面活性剤としてサーフィノール420 0.15%、湿潤剤としてグリセロール1%とジエチレングリコール3.75%、水88.10%）を用いて印刷した。

インクジェット印刷系を使用して、それぞれのオス型上にFreshLookのカラーパターンを生成させた。このインクジェット印刷系は、コンピューター制御で、オス型を3軸に沿って動かすことにより、予め決められた場所に正確に位置させることのできる、50 μ m MicroFabプリントヘッドを含む。オス型は、直線方向の移動、すなわち移動軸に沿いプリントヘッドに向かうか、または離れる方向への移動が、またはオス型曲面の正規方向における頂上中心を通っている回転軸のまわりでの回転が、または傾斜軸のまわりでの傾斜が可能である。

10

【0153】

コロナ処理が、印刷品質、および型からレンズへのインキ転写に影響を与えるかどうかを調べるために、印刷の前後に型をコロナ処理した。コロナ放電装置は、32~34 mN/m {dyn/cm} の表面張力が得られるように設定した。印刷したカップのコロナ処理は、その印刷品質、またはレンズへのインキ転写に影響しなかった。しかしながら、印刷前のカップのコロナ処理は、印刷品質に影響する可能性があり、より大きなインキ滴の広がりを示した。

20

【0154】

すべてのレンズは、重合性組成物（HEMA 50.450%；EOEMA 4.970%；DEMA 1.200%；MAA 1.000%；VAZO-64 0.280%；IPA 42.100%）をポリプロピレン型の中で重合することによって作製した。VAZO-64（2,2-アゾビスイソブチロニトリル）は、Aldrich社から入手した。組成物中の量は、最終配合物中に存在する重量%である。重合性組成物250 μ Lをメス型中に加え、その後、上にFreshLookのパターンが印刷されているオス型を各メス型の上に圧接し、そして約165 kPa {約24 psi} に加圧した。インキは、重合性組成物（溶液）が存在するなか、その充てん後そして硬化前のまま24時間を超えても、流れて汚れを発生することはなかった。型中の重合性組成物は、炉の中で熱硬化させてレンズに成形した。熱硬化処理サイクルを、窒素下において65 で45分間、ついで100 で30分間実施した。型を開き、そしてレンズを85 で45分間乾燥し、ついで前述で説明した脱型、水和およびオートクレーブ処理を実施した。インキの転写は完全であり、そしてパターンの鮮明さは保持されていた。これらのレンズに表面の欠陥は認められなかった。

30

【0155】

接着試験（摩擦試験）は、例2に記載の手順に従って実施した。すべてのレンズが、オートクレーブ処理の前後において接着試験に合格した。

【0156】

2倍量の着色剤（PCNブルー2%）を含有するインキ配合物を用いて、同様な結果を得た。このインキは、前述の接着試験に合格した。

40

【0157】

例4

レッド122（Sun Chemical社から入手）34.8g（12%）、ネルフィルコン26.1g（9%）、および水229.1g（79%）を、例1記載のアトリター磨砕システムを用いて、約24時間磨砕して、マゼンタインキのマスターバッチを調製した。レッド122を最初に加え、その後、ネルフィルコンおよび水を加えた。このマスターバッチは、必要時までナルゲンボトル中に室温で貯蔵した。このマスターバッチは、実験期間中、液状を保っていた。

50

【0158】

粒径分析は、ウィンドウズのプラットフォーム上で堀場 LA-920 型粒度分析装置を用いて実施した。用いた屈折率は、レッド 122 / 水について 1.53 であった。粘度測定は、ブルックフィールド LVT DV-II 型を使用して、25、スピンドル 18、を用いて 60 rpm で実施した。動的表面張力測定は、動的接触角解析装置 (Dynamic Contact Angle Analyzer) (CAHN model DCA-322) を用いて実施した。この装置は水 (表面張力: 72 mN/m { dyn/cm }) を用いて検証した。

【0159】

すべての実験に、50 μ m MicroFab ヘッドを使用した。双極機能 (パルス幅 38 μ s、エコー 38 μ s) を、電圧 ~ 3.8 Vpp および周波数 ~ 1000 Hz とともに、すべての噴射実験に使用した。FreshLook ポリプロピレン型は、ノズルの前を 150 mm/s の速さですばらせることによって、印刷に使用した。噴射の映像は、ストロボ LED 光に連結したカメラを用いて撮影した。印刷した型の映像は、拡大レンズを装着してソフトウェア系に接続したカメラを用いて撮影した。

10

【0160】

すべてのレンズは、FreshLook 型中で重合性ネルフィルコンを重合することにより作製した。メス型に、エッペンドルフマルチピペッターを用い、ネルフィルコン ~ 100 μ L を充てんした。印刷してあるオス型をメス型の上に圧接し、そして ~ 165 kPa { ~ 24 psi } に加圧した。レンズは、ドクターグレイベル光源 (UV-LQ400/C、高圧水銀アークランプ) を用いて硬化させた。照射時間は、各実験の前に測定した UV 強度 ($\sim 2 \sim 2.5$ mW/cm²) で、UV 線量が 22 mJ/cm² になるように調節した。硬化後、型を開き、レンズをオス側からはがし取り、そして包装液中に貯蔵した。卓上形加熱滅菌装置を用いてオートクレーブ処理を実施した (典型的なサイクルタイムは、125 で 45 分)。

20

【0161】

原試料の粒径分析では、0.2 \sim 20 μ m の幅広い粒度分布を示した。わずか数時間の磨砕後に、粒子の 96% 超が 0.6 μ m 径未満になった。このインキを超音波処理しても、粒径が目立って減少するという結果にはならず、懸濁液が比較的安定であることを示していた。マスターバッチでは磨砕後に泡立ちが発生したが、数時間の静置で消滅した。

【0162】

マスターバッチ配合物 (レッド 122 12%、ネルフィルコン 9%、水 79%) は、粘度 43.8 cps を有していた。インキは、このマスターバッチにネルフィルコン (または水) およびサーフィノール 420 を加えることによって調製し、表 5 ~ 6 に記載した。すべてのインキが、少なくとも 3 週間は安定であった。

30

【0163】

表 5 記載のインキのすべては、糸引きおよび液はねを起こさずに、プリントヘッドによる噴射が可能であった。大部分のインキは、型からレンズへの乏しい転写性および水和の際に乏しい接着性を示した。インキ E7 (ネルフィルコン 7.8%、顔料 2.8% を含有) は、良好な転写性、およびオートクレーブ処理後にも良好な接着性を示した。

【0164】

【表 5】

40

表5：転写性および接着性を試験したマゼンタインキ

配合物 #	ネルフイルコン 重量%	レッド 122 重量%	粘度 cps	転写性	接着性
E1	5.70	7.62	8.02	部分的	なし
E2	5.52	4.80	7.67	部分的	なし
E3	5.70	1.00	5.66	全 体	部分的
E4	6.30	5.00	9.10	部分的	部分的
E5	9.00	4.50	19.9	部分的	なし
E6	7.80	6.30	16.3	部分的	なし
E7	7.80	2.80	11.6	全 体	有り
E8	7.50	5.00	14.1	部分的	なし

10

【 0 1 6 5 】

界面活性剤サーフィノール 4 2 0 の添加は、ジェット品質（泡のないこと）および型からレンズへの転写性を改善した。表 6 記載のインキは、オートクレーブ処理の前後ともにレンズに完全に接着していた。

【 0 1 6 6 】

【表 6】

20

表 6：添加剤としてサーフィノール 4 2 0 を用いた配合物

配合物 #	ネルフイルコン %	レッド 122 %	水 %	サーフィノール %	粘度 cps	表面張力 dynes/cm
F1	7.80	2.80	89.40	0.00	13.00	49.94
F2	7.80	2.80	89.33	0.07	13.20	37.35
F3	7.80	2.80	89.35	0.15	13.40	34.10
F4	7.80	2.80	89.27	0.22	13.10	30.65
F5	7.80	2.80	89.20	0.30	13.30	29.22

30

【 0 1 6 7 】

例 5

イエロー 1 5 4（Sun Chemical社からのイエロー 1 5 4（Symular Fast Yellow 4192））3 4 . 8 g（1 2 %）、ネルフイルコン 2 6 . 1 g（9 %）、および水 2 2 9 . 1 g（7 9 %）を、例 1 に記載のアトリター磨砕システムを用いて、約 2 4 時間磨砕して、イエローインキのマスターバッチを調製した。イエロー 1 5 4 を最初に加え、その後、ネルフイルコンおよび水を加えた。このマスターバッチは、必要時までナルゲンボトル中に室温で貯蔵した。このマスターバッチは、実験期間中、液状を保っていた。

40

【 0 1 6 8 】

粒径分析は、ウィンドウズのプラットフォーム上で堀場 LA - 9 2 0 型粒度分析装置を用いて実施した。用いた屈折率は、イエロー 1 5 4 / 水について 1 . 5 3 であった。粘度測定は、ブルックフィールド L V T D V - II 型を使用して、2 5 、スピンドル 1 8、を用いて 6 0 rpm で実施した。動的表面張力測定は、動的接触角解析装置（Dynamic Contact Angle Analyzer）（CAHN model DCA-322）を用いて実施した。試験に先立って、水の表面張力が 7 2 mN/m { dyn/cm } になることを検証した。

【 0 1 6 9 】

すべての実験に、5 0 μm MicroFabヘッドを使用した。双極機能（波形）（3 8 μs 幅、3 8 μs エコー）を、電圧 ~ 3 . 2 Vpp および周波数 ~ 1 0 0 0 Hz を用いて、すべての噴

50

射実験に使用した。FreshLookのポリプロピレン型は、ノズルの前を150 mm/sの速さですばらせることによって印刷に使用した。噴射の映像は、ストロボLED光に連結したカメラを用いて撮影した。印刷した型の映像は、拡大レンズを装着してソフトウェア系に接続したカメラを用いて撮影した。

【0170】

すべてのレンズは、FreshLook型の中でネルフィルコンを重合することにより作製した。メス型に、エッペンドルフマルチピペッターを用い、ネルフィルコン $\sim 100\ \mu\text{L}$ を充てんした。印刷してあるオス型をメス型の上に圧接し、そして $\sim 165\ \text{kPa}$ { $\sim 24\ \text{psi}$ } に加圧した。レンズは、ドクターグレーベル光源 (UV-LQ400/C、高圧水銀アークランプ) を用いて硬化させた。照射時間は、各実験の前に測定したUV強度 ($\sim 2 \sim 2.5\ \text{mW}/\text{cm}^2$) で、UV線量が $22\ \text{mJ}/\text{cm}^2$ になるように調節した。硬化後、型を開き、レンズをオス側からはがし取り、そしてPBS包装液中に保存した。卓上形加熱滅菌装置を用いてオートクレーブ処理を実施した (典型的なサイクルタイムは、125 で45分)。

10

【0171】

原試料の粒径は、 $0.5 \sim 100\ \mu\text{m}$ の範囲に分布していた。この試料の超音波処理後には、粒径が $1\ \mu\text{m}$ 未満の粒子を70%含有する狭い分布範囲の中にあると決定された。3時間の磨砕後には、粒子の96%超が $1\ \mu\text{m}$ 径未満のものであった。このマスターバッチインキを超音波処理しても、粒径が減少するという結果にはならず、懸濁液が安定であることを示していた。イエロー154粒子は、多週間にわたって懸濁状態を保っていた。マスターバッチでは磨砕工程後に泡立ちが発生したが、数時間の静置で泡が消滅した。

20

【0172】

このマスターバッチ配合物 (イエロー154 12%、ネルフィルコン 9%、水 79%) は、粘度33.5 cpsを有していた。種々のインキ配合物を、このイエローインキマスターバッチから調製した。これらのインキは、粘度が8 \sim 11 cpsの間にあり、顔料の量が約1 \sim 8%の範囲にあった。すべてのインキ配合物は、 $50\ \mu\text{m}$ MicroFabヘッドにより、インキの噴射を制御するための双極波形を用いて噴射することが可能であった。系引きおよび液はねは起こさなかった。イエロー154を約4.5 \sim 約8%含有する配合物では色強度が高かった。顔料を1 \sim 2.75%含有するインキは、明るすぎる色を示した。ネルフィルコン5.7%および顔料4.5%を含有するインキは、型からレンズへの転写性が乏しかった。ネルフィルコン6.3%超を含有する他の配合物はすべて、完全に転写された。より少ない量の顔料 (1 \sim 4.5%) を含有するインキは、オートクレーブ処理の前後ともレンズへの良好な接着性を示した。顔料の含有量がより多い (8%)、またはネルフィルコンの量がより少ない (4.8%) インキは、レンズに接着しなかった。いくつかのインキのついての結果を表7に示す。

30

【0173】

【表7】

表7：色強度、転写性および接着性を試験したインキ配合物

配合物 #	ネルフィルコン 重量%	イエロー154 重量%	粘度 cps	転写性	接着性
G1	7.50	1.00	10.50	全体	合格
G2	6.60	2.75	9.30	全体	合格
G3	5.70	4.50	7.80	不足	不合格
G4	6.60	4.50	9.90	全体	合格
G5	6.60	8.00	11.40	部分的	不合格

40

【0174】

表8および9に、界面活性剤サーフィノール420を含有するインキ組成物、およびそれらのインキの性質を示した。サーフィノール420は、イエローインキの表面張力を低下させ、そして泡立ちを排除した。しかし、サーフィノール420の量が0.07%より多

50

い場合は、サーフィノール 420 の CMC に到達してしまうので、インキの表面張力は比較的一定（～30dyn/cm）に保たれていた。粘度はサーフィノール 420 の濃度によって変化しなかった。

【 0 1 7 5 】

【 表 8 】

表 8：サーフィノール 420 を含有するイエローインキ配合物の性質

配合物 #	ルフィルコン %	イエロ-154 %	水 %	サーフィノール %	粘度 cps	表面張力 dynes/cm
H1	6.6	4.5	88.90	0.00	8.32	50.71
H2	6.6	4.5	88.83	0.07	8.02	34.10
H3	6.6	4.5	88.75	0.15	8.42	30.78
H4	6.6	4.5	88.78	0.22	9.02	30.03
H5	6.6	4.5	88.70	0.30	8.60	30.16

10

【 0 1 7 6 】

【 表 9 】

表 9：サーフィノール 420 を含有するイエローインキ配合物の性質

配合物 #	ルフィルコン %	イエロ-154 %	水 %	サーフィノール %	粘度 cps	表面張力 dynes/cm
J1	6.6	6.5	87.00	0.00	9.60	50.86
J2	6.6	6.5	86.93	0.07	9.72	35.19
J3	6.6	6.5	86.85	0.15	9.72	30.65
J4	6.6	6.5	86.78	0.22	9.67	30.41
J5	6.6	6.5	86.70	0.30	10.00	30.35

30

【国際公開パンフレット】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040242 A2

- (51) International Patent Classification: C09D Heights, IL 60004 (US). **CORTI, Sandra** [IT/US]; 1703 Forrest Cove, Apt. 107, Mt. Prospect, IL 60056 (US).
- (21) International Application Number: PCT/JP02/13402
- (22) International Filing Date: 6 November 2002 (06.11.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data: 60/348,257 7 November 2001 (07.11.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except AT, US): **NOVARTIS AG** [CH/CH]; Lichtstrasse 35, CH-4056 Basel (CH).
- (72) Inventors; and
- (75) Inventors/Applicants (for US only): **TUCKER, Robert, Carey** [US/US]; 719 North Kaspar Avenue, Arlington
- (74) Agent: **GROS, Florent**; Novartis AG, Corporate Intellectual Property, Patent and Trademark Department, CH-4002 Basel (CH).
- (81) Designated States (national): AI, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, HK, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LT, LU, LV, MA, MD, ME, MK, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SI, SG, SK, TJ, TM, TN, TR, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM); European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Published:**
— without international search report and to be republished upon receipt of that report
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/040242 A2

(54) Title: INK FORMULATIONS AND USES THEREOF

(57) Abstract: The present invention provides a chemical ink comprises a solvent, a binder polymer, a colorant and optionally a crosslinker. The ink of the invention has one or more of the following characteristics: a viscosity lower than about 50 centipoises; a surface tension of from about 20 mN/m to about 60 mN/m; a particle size of less than about 5 µm; prolonged stability; an appropriate color level (visible by eye); uniform drop formation; jet stability; good adhesion to contact lenses; good transfer from a mold to a lens made in the mold; and stability of ink in inkjet nozzles. The ink of the invention is useful for inkjet printing of a high-quality color image on a contact lens or a mold so as to produce a colored contact lens.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 1 -

Ink Formulations and Uses Thereof

The present invention relates to an ink that can be applied by inkjet printing systems to contact lenses or to the molds that will be used to make contact lenses. In the latter case, the ink printed on the mold surface would be incorporated into the contact lens as constituent monomers of contact lens are then added to the mold and polymerized. In either case, the resultant product will be a contact lens to which colored ink has been applied. In addition, the present invention provides a method for making the ink of the present invention. Furthermore, the present invention is related to a method for making a colored contact lens.

BACKGROUND

For cosmetic purposes, contact lenses having one or more colorants dispersed in the lens or printed on the lens are in high demand. These colored contact lenses enhance the natural beauty of the eye, or provide unique patterns on the iris of the wearer, or provide non cosmetic patterns or marks, such as rotation marks, inversion marks, product/brand codes, lot numbers, "DEMO" lenses, and the like, which are of benefits to wearers, eye-care practitioners and manufacturers.

Presently, methods of printing inks onto contact lenses involve cliché ink transfer printing. A typical example of this printing follows. An image is etched into metal to form a cliché. The cliché is placed in a printer. Once in the printer, the cliché is inked by either an open inkwell doctoring system or by a closed ink cup sliding across the image. Then, a silicone pad picks up the inked image from the cliché and transfers the image to the contact lens. The silicone pads are made of a material comprising silicone that can vary in elasticity. The properties of the silicone material permit the inks to stick to the pad temporarily and fully release from the pad when it contacts the contact lens.

There are several disadvantages associated with using cliché ink transfer printing to color contact lenses. This method lacks consistency. Slight differences in the silicone pad can cause wide variation in image quality, effecting dot resolution and color reproducibility.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 2 -

Further, multiple color layering is difficult and time consuming. Further still, the design and printing process using this method is slow. After an image is fully designed, it can take about two weeks before that image is etched onto a cliché. The set-up is painstakingly detailed and lengthy when more than one color is going to be printed on the lens using this method. The difficulty and slowness of this printing method inhibits business strategies, making it difficult to offer consumers a chance to design and print their own contact lenses at the point of purchase.

Ink-jet printing method may be used to replace the above-mentioned methods for printing colored images with high quality on a contact lens. However, inkjet inks known in the art are not suitable for printing colored images on a contact lens because they may not meet some basic requirements, such as highly opaque without leaching of any harmful residuals, rub-resistant, smooth, and health safety.

A number of inks is known in the art for cliché ink transfer printing of color images on a contact lens. Examples of such inks include those disclosed in U.S. Pat. Nos. 4,668,240, 4,857,072, 5,272,010, and 5,414,477. Such inks known in the art are either incompatible with currently-available inkjet printing systems or incapable of producing a high quality color image on a contact lens when using an inkjet printing system.

Therefore, there are needs for inks suitable for printing a high-quality color image on a contact lens using an inkjet printing system. There are also needs for methods for making such inks.

SUMMARY OF THE INVENTION

The inks of the present invention address at least some of the difficulties in the prior art.

In one aspect of the invention, an ink comprises a solvent, a binder polymer, a colorant and optionally a crosslinker. The ink of the invention has one or more of the following characteristics: a viscosity lower than about 50 centipoise (cps), preferably lower than about 15 cps; a surface tension of from about 20 mN/m to about 60 mN/m; a particle size of less than about 5 μm ; prolonged stability (i.e., stable for at least 4 hours, preferably at least 8

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 3 -

hours, more preferably at least 24 hours, even more preferably at least 7 days, most preferably at least three weeks); an appropriate color level (visible by eye); uniform drop formation (i.e., no "coffee stain" or "donut" effects); jet stability (i.e., ease of formation of individual drops); good adhesion to medical devices; good transfer from a mold to a medical device made in the mold; and stability of ink in inkjet nozzles (minimal drying or crusting effects).

In another aspect of the invention, a method for making an ink of the invention comprises grinding a pigment in a liquid mixture comprising water and a binder polymer. The binder polymer can be a poly(vinyl alcohol) or a derivative of poly(vinyl alcohol).

The present invention provides the foregoing and other features, and the advantages of the invention will become further apparent from the following detailed description of the presently preferred embodiments, read in conjunction with the accompanying figures. The detailed description and figures are merely illustrative of the invention and do not limit the scope of the invention, which is defined by the appended claims and equivalents thereof.

DESCRIPTION OF THE PREFERRED EMBODIMENTS

In general, the present invention is directed to an ink useful for printing a color image on a medical device, preferably for producing colored ophthalmic lenses, more preferably for producing colored contact lenses.

A "medical device" refers to a device having surfaces that contact tissue, blood, or other bodily fluids of patients in the course of their operation. Exemplary medical devices include: (1) extracorporeal devices for use in surgery such as blood oxygenators, blood pumps, blood sensors, tubing used to carry blood and the like which contact blood which is then returned to the patient; (2) prostheses implanted in a human or animal body such as vascular grafts, stents, pacemaker leads, heart valves, and the like that are implanted in blood vessels or in the heart; (3) devices for temporary intravascular use such as catheters, guide wires, and the like which are placed into blood vessels or the heart for purposes of monitoring or repair; and (4) ophthalmic lenses.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 4 -

"An ophthalmic lens", as used herein, refers to a contact lens (hard or soft), or an intraocular lens.

An "colored ophthalmic lens" refers to an ophthalmic lens having a color image thereon. A "colored contact lens" refers to a contact lens (hard or soft) having a color image printed thereon. A color image can be a cosmetic pattern, for example, iris-like patterns, WILD EYE™ patterns, made-to-order (MTO) patterns, and the like; an inversion mark that allows a user to handle and insert easily a contact lens, for example, a FRESHLOOK™ contact lens (CIBA Vision); or contact lenses stock keeping units (SKUs), for example, either in forms of numbers or as bar codes. A color image can be a single color image or a multi-color image. A color image is preferably a digital image, but it can also be an analog image.

Methods for making colored contact lenses are well known in the art. Typically, a color can be printed directly on a contact lens to produce a color contact lens. Alternatively, a color image can be printed first on a mold for making a contact lens and then a polymerizable liquid mixture in the mold is cured to form a color contact lens onto which the color image is transferred from the mold. The method involving printing a color image on a mold is a preferred approach for making a color contact lens, since this approach may produce a colored contact lens with smooth surface that may provide more comfort to a wearer.

The present invention is related more specifically to an ink for inkjet printing of a color image on an ophthalmic lens, preferably a contact lens, or a mold for making a contact lens.

The ink of the present invention has a surface tension of from about 20 mN/m to 60 mN/m. The surface tension of an ink is a good indicator of drop spreading. The ink must spread and diffuse into the surface when it hits a contact lens or a mold for making a contact lens. The more a drop spreads, the lighter the dot color appears. Preferably, little spreading should occur to maximize color intensity and minimize multi-drop coalescence.

The surface tension of an ink needs to be optimized for a given surface to be printed thereon. To minimize spreading, a hydrophobic surface needs an ink with a high surface tension, while a hydrophilic surface needs an ink with a low surface tension. The surface tension also affects jetting properties. An ink having a high surface tension can have a hard time jetting properly and would be more difficult to form drops (jet stability), especially drops

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 5 -

having a volume of 200 picoliters or less. An ink with a low surface tension can have a propensity to "dribble" out of the nozzle. Furthermore, an ink with low surface tension can produce a color dot having a coffee stain, donut-like or other non-uniform appearance on a contact lens or mold.

"Coffee stain appearance" or "coffee stain effect", as used herein, means that a color dot on a contact lens or a mold has a peripheral edge having a dark color and the interior area having light color.

"Donut appearance" or "donut effect", as used herein, means that a color dot on a contact lens or a mold has a light-colored or colorless central zone surrounded by a dark-colored annular zone.

It is discovered that an ink having a surface tension of from about 20 mN/m to 60 mN/m can produce a print with good quality (i.e., uniform drop formation, good jet stability, and color dots with adequate color intensity). For better print quality, an ink preferably has a surface tension of from about 25 mN/m to 60 mN/m and more preferably has a surface tension of from about 30 mN/m to 55 mN/m.

The surface tension of an ink can be adjusted by any known suitable means. For example, for an aqueous-based ink, the surface tension can be decreased by adding surfactants or a water miscible co-solvent. A person skilled in the art will know how to adjust the surface tension of an ink.

The ink of the present invention also has a viscosity of 50 centipoise or less. In order for an inkjet printer to jet an ink, the viscosity of the ink is required to be less than 50 centipoise. A preferred embodiment of the ink viscosity is 30 centipoise or less. A more preferred embodiment of the ink viscosity is 15 centipoise or less.

The ink of the present invention also has good adhesion to a medical device, preferably an ophthalmic lens, more preferably a contact lens. As used herein, "good adhesion to a medical device" in reference to an ink means that a color image printed with the ink on a medical device can pass at least a finger rubbing test, preferably pass the finger rubbing test and a sterilization-surviving test.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 6 -

The finger rubbing test is performed by removing the hydrated contact lens from a packaging solution, e.g., saline, and digitally rubbing the lens between either two fingers or a finger and a palm for approximately 10 seconds. Visible and microscopic (~10X) observation of colorant bleeding, smearing, or delamination indicates failure of the rub test.

Production of medical devices including contact lenses always involve a step of sterilization, such as autoclave, or irradiation with UV light, x-ray, or the like. "Passing a sterilization-surviving test" means that no significant decoloring or delamination or the like can be observed after sterilization. For example, an autoclave-surviving test can be performed by removing a sterilized contact lens from a packaging solution, e.g., saline, and immersing it into a vial of methanol. The vial containing the hydrated contact lens and methanol is sonicated for 30 seconds using a standard laboratory sonicator. The lens is then removed from the methanol and placed back into the packaging solution. A finger rubbing test is performed on this lens. Observation of bleeding, smearing, or delamination indicates failure of this test.

In a preferred embodiment, the ink of the present invention has a good transferability from a mold to a medical device. A "good transferability from a mold to a medical device" in reference to an ink means that a color image printed on a mold with the ink can be transferred completely onto a medical device cured in that mold.

In another preferred embodiment, the ink of the present invention is stable for at least 4 hours. More preferably, the ink is stable for at least eight hours. Even more preferably, the ink is stable for at least two days. Most preferably, the ink is stable for at least one week or for at least three weeks.

"Stable" in reference to an ink, as used herein, means that no liquid phase separation and/or pigment precipitation and/or increase of viscosity occurs over a specific time period. A stable ink can provide more flexibility in producing colored ophthalmic lenses.

The ink of the present invention typically comprises a solvent, a colorant, and a binder polymer.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 7 -

A solvent can be water or any appropriate organic or inorganic solvent. Any known suitable solvents can be used, so long as they can dissolve the binder in the ink of the invention and aid in the stability of the colorant. Exemplary solvents include, without limitation, water, acetone, alcohols (e.g., methanol, ethanol, propanol, isopropanol, etc.), glycols, ketones, esters, cyclopentanone, cyclohexanone, tetrahydrofuran, acetone, methyl-2-pyrrolidone, dimethyl formamide, acetophenone, methylene dichloride, dimethyl sulfoxide, gamma-butyrolactone, ethylene dichloride, isophorone, o-dichlorobenzene, tetrahydrofuran, diacetone alcohol, methyl ethyl ketone, acetone, 2-nitropropane, ethylene glycol monoethyl ether, propylene carbonate, cyclohexanol, chloroform, trichloroethylene, 1,4-dioxane, ethyl acetate, ethylene glycol monobutyl ether, chlorobenzene, nitroethane, ethylene glycol monomethyl ether, butyl acetate, 1-butanol, methyl isobutyl ketone, nitromethane, toluene, ethanol, diethylene glycol, benzene, diethyl ether, ethanalamine, carbon tetrachloride, propylene glycol, hexane, ethylene glycol, and formamide.

A solvent in the ink of the invention can also be a mixture of several organic solvents or a mixture of water and one or more water soluble or water miscible organic components, such as ethylene glycol, propylene glycol, diethylene glycol, glycerine, dipropylene glycol, polyethylene glycol, polypropylene glycol, amides, ethers, urea, substituted ureas, carboxylic acids and their salts, esters, alcohols, organosulfides, organosulfoxides, sulfones (such as sulfolane), alcohol derivatives, carbitol, butyl carbitol, cellosolve, tripropylene glycol monomethyl ether, ether derivatives, amino alcohols, ketones, N-methylpyrrolidinone, 2-pyrrolidinone, cyclohexylpyrrolidone, hydroxyethers, sulfoxides, lactones, polyelectrolytes, methyl sulfonylethanol, imidazole, betaine, and other water soluble or water miscible materials, as well as mixtures thereof.

A preferred embodiment of the solvent is water, water mixed with one or more co-solvent, alcohols, glycols, ketones, esters, methyl ethyl ketone, cyclopentanone, and cyclohexanone. A more preferred embodiment of the solvent is water, water/ethanol, water/isopropanol, water/glycerol, water/diethylene glycol, cyclopentanone, and cyclohexanone.

A "colorant" means either a dye or a pigment or a mixture thereof that is used to print a color image on an article.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 8 -

"Dye" means a substance that is soluble in a solvent and that is used to impart color. Dyes are typically translucent and absorb but do not scatter light. Dyes can cover both optical regions of contact lenses and non-optical regions of contact lenses. Nearly any dye can be used in the present invention, so long as it can be used in an apparatus as described below. These dyes include fluorescent dyes, phosphorescent dyes, pearlescent dyes, and conventional dyes.

"Fluorescence" means luminescence caused by absorption of visible light or ultraviolet radiation at one wavelength followed by nearly immediate emission at a longer wavelength. Fluorescent emission ceases almost immediately when the light or incident ultraviolet radiation stops.

"Phosphorescence" is luminescence caused by the absorption of radiation at one wavelength followed by delayed emission at a different wavelength. Phosphorescent emission continues for a prolonged time after the incident radiation stops.

"Pearlescence" means having a pearly luster; resembling a pearl in physical appearance; or having a nearly neutral slightly bluish medium gray color.

A "Pigment" means a powdered substance that is suspended in a liquid in which it is insoluble. Pigments are used to impart color. Pigments, in general, are more opaque than dyes. For this reason, it is preferred that pigments are located in non-optical regions of a contact lens.

A pigment can be a fluorescent pigment, phosphorescent pigment, pearlescent pigment, or conventional pigment. While any suitable pigment may be employed, it is presently preferred that the pigment be heat resistant, non-toxic and insoluble in aqueous solutions. Pigments may include (based upon the color index name), without limitations: PY1, PY3, PY34, PY35, PY37, PY40, PY53, PY 65, PY83, PY95, PY97, PY108, PY110, PY120, PY138, PY 139, PY150, PY151, PY153, PY154, PY175, PY184, PR60, PR83, PR88, PR122, PR171, PR176, PR177, PR202, PR264, NR4, NR9, PV11, PV19, PV42, PB15:1, PB15:3, PB15:6, PB16, PB17, PB27, PB28, PB29, PB33, PB35, PB36, PB60, PB72, PB73, PB74, PBk1, PBk6, PBk7, PBk8, PBk9, PBk10, PBk11, PBk19, PBk31, PW4, PW6, D&C Blue No. 6, D&C Green No. 6, D&C Violet No. 2, carbazole violet, phthalocyanine

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 9 -

green, certain copper complexes, certain chromium oxides, and various iron oxides. Examples of preferred pigments include any colorant permitted in medical devices and approved by the FDA, such as D&C Blue No. 6, D&C Green No. 6, D&C Violet No. 2, carbazole violet, certain copper complexes, certain chromium oxides, various iron oxides, phthalocyanine green, phthalocyanine blue, titanium dioxides, etc. See Marmion DM Handbook of U.S. Colorants for a list of colorants that may be used with the present invention. A more preferred embodiment of a pigment include (C.I. is the color index no.), without limitation, for a blue color, phthalocyanine blue (pigment blue 15:3, C.I. 74160), cobalt blue (pigment blue 36, C.I. 77343), Toner cyan BG (Clariant), Permajet blue B2G (Clariant); for a green color, phthalocyanine green (Pigment green 7, C.I. 74260) and chromium sesquioxide; for yellow, red, brown and black colors, various iron oxides; PR122, PY154, for violet, carbazole violet; for black, Monolith black C-K (CIBA Specialty Chemicals).

Nearly any pigment can be used in the present invention, so long as it can be used in an inkjet printing system. Pigment(s) should be much smaller than a nozzle of a printer head to prevent clogging during the printing process. Generally, this means that preferred pigments are 3 microns or smaller. More preferably, a pigment is less than one micron. Larger pigments can be ground into smaller particles to reduce potential clogging. Preferred methods of reducing a pigment's particle size include high speed mixers, Kady Mills, colloid mills, homogenizers, microfluidizers, sonalators, ultrasonic mills, roll mills, ball mills, roller mills, vibrating ball mills, attritors, sand mills, varikinetic dispensers, three-roll mills, Banbury mixers, or other methods well known to those of skill in the art.

In general, dyes may not provide a highly opaque print that pigment can provide. Preferably, a colorant in an ink of the invention comprises at least one pigment. A colorant also may be a mixture of two or more pigments, which in combination provides a desired color, since any color can be obtained by merely mixing two or more primary colors together. As defined herein, "primary colors" mean cyan, yellow, magenta, white, and black. A colorant may also be a mixture of at least one pigment and at least one dye. A person skill in the art will know how to select colorants.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 10 -

"A binder polymer" refers to a crosslinkable polymer that can be crosslinked by a crosslinker or upon initiation by a chemical or physical means (e.g., moisture, heating, UV irradiation or the like) to trap or bind colorants onto or into a medical device (preferably a contact lens) such as that term is known in the art.

Typical binder polymers have crosslinkable groups. The term crosslinkable groups is employed herein in a broad sense and is intended to encompass, for example, functional groups and photo crosslinkable or thermally crosslinkable groups, which are well-known to a person skilled in the art. It is well known in the art that a pair of matching crosslinkable groups can form a covalent bond or linkage under known reaction conditions, such as, oxidation-reduction conditions, dehydration condensation conditions, addition conditions, substitution (or displacement) conditions, free radical polymerization conditions, 2+2 cyclo-addition conditions, Diels-Alder reaction conditions, ROMP (Ring Opening Metathesis Polymerization) conditions, vulcanization conditions, cationic crosslinking conditions, and epoxy hardening conditions. For example, an amino group is covalently bondable with aldehyde (Schiff base which is formed from aldehyde group and amino group may further be reduced); an hydroxyl group and an amino group are covalently bondable with carboxyl group; carboxyl group and a sulfo group are covalently bondable with hydroxyl group; a mercapto group is covalently bondable with amino group; or a carbon-carbon double bond is covalently bondable with another carbon-carbon double bond.

Exemplary covalent bonds or linkages, which are formed between pairs of crosslinkable groups, include without limitation, alkane (carbon-carbon single bond), alkene (carbon-carbon double bond), ester, ether, acetal, ketal, vinyl ether, carbamate, urea, amine, amide, enamine, imine, oxime, amidine, iminoester, carbonate, orthoester, phosphonate, phosphinate, sulfonate, sulfinate, sulfide, sulfate, disulfide, sulfinamide, sulfonamide, thioester, aryl, silane, siloxane, heterocycles, thiocarbonate, thiocarbamate, and phosphonamide.

Exemplary crosslinkable groups include, without limitation, hydroxyl group, amine group, amide group, sulfhydryl group, $-\text{COOR}$ (R and R' are hydrogen or C_1 to C_8 alkyl groups), halide (chloride, bromide, iodide), acyl chloride, isothiocyanate, isocyanate, monochlorotriazine, dichlorotriazine, mono- or di-halogen substituted pyridine, mono- or di-halogen substituted diazine, phosphoramidite, maleimide, aziridine, sulfonyl halide,

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 11 -

hydroxysuccinimide ester, hydroxysulfosuccinimide ester, imido ester, hydrazine, axidonitrophenyl group, azide, 3-(2-pyridyl dithio)propionamide, glyoxal, aldehyde, epoxy, olefinically unsaturated radicals.

The term "olefinically unsaturated radicals" is employed herein in a broad sense and is intended to encompass, for example, vinyl compounds, acrylic compounds, and methacrylic compounds. A free radical can be introduced into the olefinically unsaturated group-containing compounds using standard initiating agents, such as a photo or thermal initiator.

A binder polymer in the ink of the invention can be any polymer which is compatible with lens material, for example, hydrogels for soft contact lenses. A binder polymer can be prepared by polymerization of monomers containing vinyl alcohol, vinyl butyral, vinyl acetate, acrylic acid, methacrylic acid, hydroxy C₁ to C₈ alkyl ester of acrylic acid and methacrylic acid, amino C₁ to C₈ alkyl ester of acrylic and methacrylic acid, glycerol esters of acrylic and methacrylic acid, vinylpyrrolidone, vinylchloride, hydroxyethyl methacrylate, dimethylacrylamide, and the like. Mixtures of these different monomers could be made to form various copolymers. Other polymers could include various cellulosic resins, polyesters, polyurethanes, polyureas, or polyamides that have at least one crosslinkable group.

"Hydrogel" means a cross-linked polymer having an equilibrium content between about 10 and 90 percent water.

A "monomer" means a low molecular weight compound that can be polymerized. Low molecular weight typically means average molecular weights less than 700 Daltons. The term "monomer" also refers to medium and high molecular weight compounds or polymers, sometimes referred to as macromonomers (that is, typically having number average molecular weights greater than 700) containing functional groups capable of further polymerization.

"Polymer" means a material formed by polymerizing one or more monomers.

A large number of binder polymers can be used. However, a binder polymer should be soluble in a solvent or a mixture of solvents used in an ink formulation.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 12 -

In a preferred embodiment, a binder polymer comprises multiple crosslinkable groups, which are capable of forming inter- and intra crosslinkages with other crosslinkable groups of the same type or different type so that a macromolecular matrix can be formed to bind or trap pigments onto a medical device.

A "intra-crosslinkage" as used herein refers to an intramolecular covalent bond or linkage via a crosslinker, which is formed between a pair of crosslinkable groups which belong to the same binder polymer molecule.

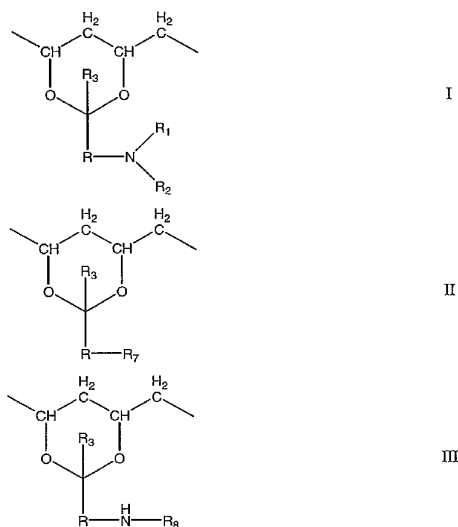
"Inter-crosslinkage" as used herein refers to an intermolecular covalent bond or linkage via a crosslinker, which is formed between a pair of crosslinkable groups each belonging to one of two binder polymer molecules.

A "macromolecular matrix" refers to a high-molecular weight polymer having a mesh or network structure.

Where the ink of the invention comprises an organic solvent, such as methyl ethyl ketone, cyclohexanone or cyclopentanone or a mixture of thereof, examples of a preferred binder polymer include, without limitation, crosslinkable copolymers prepared from one of the following pairs of monomers: hydroxyethyl methacrylate (HEMA)/ethoxyethyl methacrylate (EOEMA); vinyl alcohol/vinyl butyral; vinyl alcohol/vinyl acetate; methyl methacrylate (MMA)/HEMA; MMA/N,N-dimethylacrylamide (DMA); and MMA/N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP). More preferably, a binder polymer is a crosslinkable copolymer having a low average molecular weight, which can make an ink having a viscosity of 50 cps or less. A person skilled in the art knows how to control a molecular weight of a polymer, for example, by varying polymerization reaction conditions or adding additives such as chain transfer agents (e.g., 2-mercaptoethanol).

Where the ink of the invention comprises water or a mixture of water and one or more water soluble or miscible organic solvents, a binder polymer is preferably a crosslinkable, water-soluble poly(vinyl alcohol). More preferably, a binder polymer is a crosslinkable polymer based on a polyhydroxyl compound which is a derivative of a poly(vinyl alcohol) having a molecular weight of at least about 2000 which comprises from about 0.5 to about 80%,

- 13 -



In formula I, II and III, R₃ is hydrogen, a C₁-C₆ alkyl group or a cycloalkyl group.

In formula I, II and III, R is alkylene having up to 12 carbon atoms, preferably up to 8 carbon atoms, and can be linear or branched. Suitable examples include octylene, hexylene, pentylene, butylene, propylene, ethylene, methylene, 2-propylene, 2-butylene and 3-pentylene. Lower alkylene R preferably has up to 6, particularly preferably up to 4 carbon atoms. Methylene and butylene are particularly preferred.

In the formula I, R₁ is hydrogen or lower alkyl having up to seven, in particular up to four, carbon atoms. Most preferably, R₁ is hydrogen.

WO 03/040242

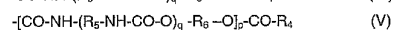
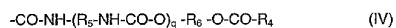
PCT/EP02/12402

- 14 -

In the formula I, R_2 is an olefinically unsaturated, electron-withdrawing, crosslinkable radical, preferably having up to 25 carbon atoms. In one embodiment, R_2 is an olefinically unsaturated acyl radical of the formula R_4 -CO-, in which R_4 is an olefinically unsaturated, crosslinkable radical having 2 to 24 carbon atoms, preferably having 2 to 8 carbon atoms, particularly preferably having 2 to 4 carbon atoms.

The olefinically unsaturated, crosslinkable radical R_4 having 2 to 24 carbon atoms is preferably alkenyl having 2 to 24 carbon atoms, in particular alkenyl having 2 to 8 carbon atoms, particularly preferably alkenyl having 2 to 4 carbon atoms, for example ethenyl, 2-propenyl, 3-propenyl, 2-butenyl, hexenyl, octenyl or dodecenyl. Ethenyl and 2-propenyl are preferred, so that the -CO- R_4 group is the acyl radical of acrylic acid or methacrylic acid.

In another embodiment, the radical R_2 is a radical of the formula IV, preferably of the formula V



in which p and q, independently of one another, are zero or one, and R_5 and R_6 , independently of one another, are lower alkylene having 2 to 8 carbon atoms, arylene having 6 to 12 carbon atoms, a saturated bivalent cycloaliphatic group having 6 to 10 carbon atoms, arylenealkylene or alkylenearylene having 7 to 14 carbon atoms or arylenealkylenearylene having 13 to 16 carbon atoms, and in which R_4 is as defined above.

Lower alkylene R_5 or R_6 preferably has 2 to 6 carbon atoms and is, in particular, linear. Suitable examples include propylene, butylene, hexylene, dimethylethylene and, particularly preferably, ethylene.

Arylene R_5 or R_6 is preferably phenylene, which is unsubstituted or substituted by lower alkyl or lower alkoxy, in particular 1,3-phenylene or 1,4-phenylene or methyl-1,4-phenylene.

A saturated bivalent cycloaliphatic group R_5 or R_6 is preferably cyclohexylene or cyclohexylene(lower alkylene), for example cyclohexylenemethylene, which is unsubstituted

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 15 -

or substituted by one or more methyl groups, for example trimethylcyclohexylenemethylene, for example the bivalent isophorone radical.

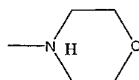
The arylene unit of alkylenearylene or arylenealkylene R_5 or R_6 is preferably phenylene, unsubstituted or substituted by lower alkyl or lower alkoxy, and the alkylene unit thereof is preferably lower alkylene, such as methylene or ethylene, in particular methylene. Radicals R_5 or R_6 of this type are therefore preferably phenylenemethylene or methylenephénylene.

Arylenealkylenearylene R_5 or R_6 is preferably phenylene(lower alkylene)phenylene having up to 4 carbon atoms in the alkylene unit, for example phenyleneethylenephénylene.

The radicals R_5 and R_6 are preferably, independently of one another, lower alkylene having 2 to 6 carbon atoms, phenylene, unsubstituted or substituted by lower alkyl, cyclohexylene or cyclohexylene(lower alkylene), unsubstituted or substituted by lower alkyl, phenylene(lower alkylene), (lower alkylene)phenylene or phenylene(lower alkylene)phenylene.

In the formula II, R_7 is a primary, secondary or tertiary amino group or a quaternary amino group of the formula $N^+(R')_3X^-$, in which each R' , independently of the others, is hydrogen or a C_1 - C_4 alkyl radical and X is a counterion, for example HSO_4^- , F^- , Cl^- , Br^- , I^- , CH_3COO^- , OH^- , BF_4^- or $H_2PO_4^-$.

The radicals R_7 are, in particular, amino, mono- or di(lower alkyl)amino, mono- or diphenylamino, (lower alkyl)phenylamino or tertiary amino incorporated into a heterocyclic ring, for example $-NH_2$, $-NH-CH_3$, $-N(CH_3)_2$, $-NH(C_2H_5)$, $-N(C_2H_5)_2$, $-NH(phenyl)$, $-N(C_2H_5)phenyl$ or



In the formula III, R_8 is the radical of a monobasic, dibasic or tribasic, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic organic acid or sulfonic acid. Preferred radicals R_8 are derived, for example, from chloroacetic acid, succinic acid, glutaric acid, adipic acid, pimelic

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 16 -

acid, maleic acid, fumaric acid, itaconic acid, citraconic acid, acrylic acid, methacrylic acid, phthalic acid and trimellitic acid.

For the purposes of this invention, the term "lower" in connection with radicals and compounds denotes, unless defined otherwise, radicals or compounds having up to 7 carbon atoms, preferably having up to 4 carbon atoms.

Lower alkyl has, in particular, up to 7 carbon atoms, preferably up to 4 carbon atoms, and is, for example, methyl, ethyl, propyl, butyl or tert-butyl.

Lower alkoxy has, in particular, up to 7 carbon atoms, preferably up to 4 carbon atoms, and is, for example, methoxy, ethoxy, propoxy, butoxy or tert-butoxy.

The bivalent group $-R_5-NH-CO-O-$ is present if q is one and absent if q is zero. Polymers containing a crosslinkable group in which q is zero are preferred.

The bivalent group $-CO-NH-(R_5-NH-CO-O)_q-R_6-O-$ is present if p is one and absent if p is zero. Polymers containing a crosslinkable group in which p is zero are preferred.

In the polymers comprising units containing a crosslinkable group in which p is one, the index q is preferably zero. Particular preference is given to polymers comprising a crosslinkable group in which p is one, the index q is zero and R_5 is lower alkylene.

In the formula $N^+(R')_3X^-$, R' is preferably hydrogen or C_1-C_3 alkyl, and X is halide, acetate or phosphite, for example $-N^+(C_2H_5)_3CH_3COO^-$, $-N^+(C_2H_5)_3Cl^-$, and $-N^+(C_2H_5)_3H_2PO_4^-$.

Such crosslinkable polymers comprising units of the formula I, I and II, I and III, or I and II and III can be prepared in a manner known per se. For example, U.S. pat. Nos. 5,583,163 and 6,303,687 disclose and teach how to prepare crosslinkable polymers comprising units of the formula I, I and II, I and III, or I and II and III.

Advantage of using poly(vinyl alcohol)s or above-described derivatives of poly(vinyl alcohol)s as binder polymers is that these binder polymers can also function like a dispersing agent to suspend many pigments over a wide range of viscosities. A "dispersing

WO 03/040242

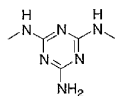
PCT/EP02/12402

- 17 -

agent" or "dispersant" refers to a surface-active substance added to a suspension to improve the separation of particles and to prevent settling or clumping.

The ink of the invention can optionally include a crosslinker. A "crosslinker" refers to a compound comprising two or more functional groups as they are known in the art. A crosslinker molecule can be used to crosslink two or more monomers or polymer molecules.

Many different crosslinking reactions could be used to cause chemical bonding between different binder molecules to entrap the pigmented particles. Most crosslinkers are identified by bi- or multi-functional reactive groups. For example, diphenolic, diepoxide, dimelamine, diisocyanate, diacrylate, or dialdehyde resins could be used. Multi-functional phenolics have structures as follows: $(\text{HOH}_2\text{CPh})_n\text{-R}_9$, where Ph is a phenol group. Multi-functional epoxides have structures as follows: $(\text{CH}_2\text{OCH})_n\text{-R}_9$. Multi-functional aldehydes have the following structure: $(\text{HCO})_n\text{-R}_9$ or $(\text{CH}_3\text{CO})_n\text{-R}_9$. Multi-functional diacrylates include the following: $(\text{H}_2\text{CCR}_{10}\text{COO})_n\text{-R}_9$, where R_{10} is a $-\text{H}$ or $-\text{CH}_3$. Multi-functional isocyanates have the following structure: $(\text{OCN})_n\text{-R}_9$. Diazonium and tetrazonium salts could be used as crosslinking compounds. Melamine resins have the following structure: $(\text{HOH}_2\text{C-Mel})_n\text{-R}_9$, where Mel is



For these examples, R_9 may be a aliphatic, alicyclic, aliphatic-alicyclic, aromatic, aliphatic-aromatic hydrocarbon, vinyl alcohol, vinyl butyral, or vinyl acetate, and n is a number greater than 1. Mixed functional groups could be used (i.e. an epoxide with an isocyanate).

Exemplary isocyanate compounds include hexamethylene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate and bis(isocyanato phenyl)methane.

Exemplary epoxide-containing groups include bisphenol, diepoxide, and epichlorhydrin.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 18 -

Other functional groups could be used containing two or more $-\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{11}$, wherein R_{11} is hydrogen or C_1 to C_{16} alkyl, and said $\text{CH}_2-\text{O}-\text{R}_{11}$ groups are attached to a carbon atom that is part of an aromatic ring, or attached to a nitrogen or oxygen atom.

Exemplary preferred crosslinkers include, without limitation, hexamethyl diisocyanate (HMDI), ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), diethylene glycol dimethacrylate, ethyleneglycol diacrylate, allyl methacrylates, allyl acrylates, 1,3-propanediol dimethacrylate, 1,6-hexanediol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, polyethyleneoxide mono- and diacrylates, and 1,4-butanediol diacrylate (BDDA).

In a preferred embodiment, the ink of the invention further comprises a surfactant. The term "surfactant", as used herein, refers to a surface-active compound as that term is known in the art, such as, for example, Surfynol 420 and Surfynol 104 (from Air Products), Pluronic F108 and F38 (from BASF). A surfactant can have one or more of the following functions: to adjust the surface tension of an ink, to defoam, to improve the separation of pigment particles, and to prevent settling or clumping of pigment particles.

Preferably, the surfactant is Surfynol 420. The amount of Surfynol 420 presently in an ink formulation is preferably in a range from about 0.02% by weight to about 0.5% by weight, more preferably from 0.07% by weight to about 0.3% by weight. Where the concentration is in the range between 0.02% by weight to 0.3% by weight, Surfynol 420 can lower the surface tension of an aqueous-based ink comprising poly(vinyl alcohol) as binder polymer without increasing the viscosity of the ink.

In another preferred embodiment, the ink of the invention further comprises one or more humectants. A "humectant" refers to a compound that removes water (or humidity) from ink such as that term is known in the art. Examples of humectant include glycerol, ethylene glycol, diethylene glycol, and 1,3-dioxane-5,5-dimethanol. By adding one or more humectants (e.g., glycerol and diethylene glycol), clogging of the nozzles of a printer head can be minimized.

It is discovered that in an aqueous based ink of the invention, addition of glycerol (between 0 and 4%) can improve jet formation by increasing drying time. However, too much can cause problems with the method involving first printing on a mold and then transferring from

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 19 -

the mold to a lens. The ink must dry before filling the mold with the lens-forming polymerizable liquid mixture and closing the mold. If an ink comprising too much glycerol is not dried before filling and closing, the ink tends to smear and bleed during the filling and closing. Addition of diethylene glycol can improve the print quality by minimizing coffee stain effect.

In a preferred embodiment, the ink of the invention further comprises: 0 to 4%, preferably 0 to 2% by weight glycerol; and 0 to 15%, preferably 2% to 5% by weight diethylene glycol. More preferably, the total amount of humectants in an ink should not exceed 5% by weight.

The ink of the invention can further comprise one or more components selected from the group consisting of polymerization initiators, antimicrobial agents, antioxidant agents, anti-kogating agents, and other additives known in the art.

"A polymerization initiator" refers to a chemical that can start a polymerization reaction. A polymerization initiator can be a photoinitiator or a thermal initiator. A photoinitiator is a chemical that initiates polymerization reaction by the use of light. Suitable photoinitiators are benzoin methyl ether, diethoxyacetophenone, a benzoylphosphine oxide, 1-hydroxycyclohexyl phenyl ketone and Darocur and Irgacur types, preferably Darocur 1173.RTM., Darocur 2959.RTM., and CIBA IRGACURE 2959. A thermal initiator is a chemical that initiates polymerization reaction by the use of heat energy. Examples of suitable thermal initiators include, but are not limited to, 2,2'-azobis (2,4-dimethylpentanenitrile), 2,2'-azobis (2-methylpropanenitrile), 2,2'-azobis (2-methylbutanenitrile), peroxides such as benzoyl peroxide, and the like. Preferably, the thermal initiator is azobisisobutyronitrile (AIBN).

"A anti-kogating agent" refers to a chemical that can reduce deposits known as "kogation" being formed on the exposed surface of the heater element (resistor element) in thermal ink-jet printers. "Kogation" is commonly defined as the build-up of residue (koga) on the resistor surface.

Some suitable antimicrobial materials include polyquaternary ammonium compounds, such as those described in U.S. Patent No. 3,931,319 to Green et al. (e.g. "POLYQUAT"). Other antimicrobial or antibacterials that can be utilized in the present invention are peptides,

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 20 -

other polyquats, mucin, mucin mimics, glycopeptides, glycoproteins, silk proteins, cellulose, dextran or other anti-microbial or anti-bacterial entities.

Still other examples of such anti-bacterials or anti-microbials are disclosed in U.S. Patent Nos. 5,866,113 to Hendriks et al. and 5,891,506 to Keogh.

In one embodiment of the invention, an ink formulation comprises: a solvent in an amount of from about 60% and 99% by weight, preferably from about 70% and 95% by weight, more preferably from about 84% and 94% by weight; a binder polymer in an amount of from about 1% to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 5% to about 10% by weight; and a colorant in an amount of from about 0 to about 15% by weight, preferably from about 0.5% to about 8% by weight, more preferably from about 0.5% to 5% by weight.

In a preferred embodiment of the invention, an ink formulation comprises: a solvent in an amount of from about 60% and 99% by weight, preferably from about 70% and 95% by weight, more preferably from about 84% and 94% by weight; a binder polymer in an amount of from about 1% to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 5% to about 10% by weight; a colorant in an amount of from about 0 to about 15% by weight, preferably from about 0.5% to about 8% by weight, more preferably from about 0.5% to 5% by weight; and a crosslinker in an amount of from about 0 to about 10% by weight, preferably from about 0.5% to about 5% by weight, more preferably from about 0.5% to 2% by weight.

In another preferred embodiment of the invention, an ink formulation comprises: a solvent in an amount of from about 60% and 99% by weight, preferably from about 70% and 95% by weight, more preferably from about 84% and 94% by weight; a binder polymer in an amount of from about 1% to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 5% to about 10% by weight; a colorant in an amount of from about 0 to about 15% by weight, preferably from about 0.5% to about 8% by weight, more preferably from about 0.5% to 5% by weight; a crosslinker in an amount of from about 0 to about 10% by weight, preferably from about 0.5% to about 5% by weight, more preferably from about 0.5% to 2% by weight; and a surfactant in an amount of from about 0 to about 2% by weight, preferably from about 0.1% to about 0.5% by weight, more preferably from about 0.2% to about 0.4% by weight.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 21 -

In another preferred embodiment of the invention, an ink formulation comprises: an ink formulation comprises: a solvent in an amount of from about 60% and 99% by weight, preferably from about 70% and 95% by weight, more preferably from about 84% and 94% by weight; a binder polymer in an amount of from about 1% to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 5% to about 10% by weight; a colorant in an amount of from about 0 to about 15% by weight, preferably from about 0.5% to about 8% by weight, more preferably from about 0.5% to 5% by weight; a crosslinker in an amount of from about 0 to about 10% by weight, preferably from about 0.5% to about 5% by weight, more preferably from about 0.5% to 2% by weight; a surfactant in an amount of from about 0 to about 2% by weight, preferably from about 0.1% to about 0.5% by weight, more preferably from about 0.2% to about 0.4% by weight; and a humectant in an amount of from about 0 to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 1% to about 7% by weight.

In another aspect, the present invention provides a method of preparing an inkjet ink. The method of the invention comprises grinding a pigment in a liquid mixture comprising water and a binder polymer. The binder polymer can be a poly(vinyl alcohol) or a derivative thereof, preferably a crosslinkable polymer which is a derivative of a poly(vinyl alcohol) having a molecular weight of at least about 2000 which comprises from about 0.5 to about 80%, based on the number of hydroxyl groups in the poly(vinyl alcohol), of units of the formula I, I and II, I and III, or I and II and III.

"Grinding of pigments" refers to a process in which the size of the pigments are reduced. Grinding of pigments can be carried out according to a standard grinding technique to reduce the pigment's particle size. Preferred methods include: high speed mixers, Kady Mills, colloid mills, homogenizers, microfluidizers, sonalators, ultrasonic mills, roll mills, ball mills, roller mills, vibrating ball mills, attritors, sand mills, varikinetic dispensers, three-roll mills, Banbury mixers, or other techniques known to those skilled in the art (see Ross S and Morrison ID, *Colloidal Systems and Interfaces*. New York: John Wiley & Sons, 1988.) More preferably, pigments are grounded using a vertical ball mill. Vertical ball mill is an efficient particle size reduction method, since it applies both shearing and impact forces. A preferred embodiment of the vertical ball mill is an attritor grinding system comprising a milling impeller, a shaft, a drive mixer and a container comprising beads having a diameter of about 1.6-2.5 mm.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 22 -

The previous disclosure will enable one having ordinary skill in the art to practice the invention. In order to better enable the reader to understand specific embodiments and the advantages thereof, reference to the following non-limiting examples is suggested. However, the following examples should not be read to limit the scope of the invention.

Example 1

This example illustrates how to prepare a master batch of an ink.

A master batch of black ink is prepared by grinding 87g (30% by weight) iron oxide black (pigment), 40.9g (14%) nelfilcon (acrylated- poly(vinyl alcohol) and 162.1g (56%) water with an attritor grinding system. The attritor grinding system is developed using a solid Teflon single milling impeller (EMS T60, BYK Gardner) connected to 3/8" stainless steel shaft. The shaft is driven by an Arrow 6000 1/10 hp direct drive mixer. Approximately 200 ml Zirconia beads (1.6-2.5 mm diameter, BYK Gardner) are placed in a 500 ml stainless steel water-jacketed container (500 ml capacity, BYK Gardner) along with the Teflon impeller head. Typical impelling speed is 2200 rpm. The pigment (iron oxide black) is added, followed by the nelfilcon and the water. The impeller speed is set at 1000 rpm and allowed to grind over a 72 hours period. The beads are removed by pouring the resulting liquid through a mesh.

A master batch of white ink is prepared by grinding 43.5g (15%) titanium dioxide, 49.6g (17%) nelfilcon and 196.9g (68%) water using the above-described attritor grinding system according to the above-described grinding procedure.

A master batch of PCN blue ink is prepared by grinding 32 g (11.7%) PCN blue, 51.5g (18.9%) nelfilcon and 189.3g (69.4%) water using the above-described attritor grinding system according to the above-described grinding procedure.

A master batch of black ink, a master batch of white ink and a master batch of PCN blue ink are also prepared by grinding pigments in ethyl lactate or IPA (isopropanol) for 72 hours with a ball mill (ceramic balls). Nelfilcon is then added and mixed to the slurries for 1 hour.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 23 -

Particle size analysis is carried out using the Horiba LA-920 particle analyzer on a Windows platform. The refractive ratio index used was 1.04 for PCN blue/water, 1.82 for iron oxide black/water and 1.49 for titanium dioxide/water.

Viscosity measurements are performed using the Brookfield LVTDV-II at 25°C, 60 rpm with a spindle 16.

It has been discovered that a nelfilcon/water medium provided a good grinding medium for the PCN blue, iron oxide black and titanium dioxide using the vertical mill set up (the attritor grinding system). The attritor did show a reduction in the particle size for all three pigments, but with different efficiencies.

About 96% of PCN blue pigment particles obtained with the vertical mill are less than 1 micron. Ultrasonication of the mixture does not result in a noticeable reduction in particle size, indicating that the suspension is relatively stable.

When using ball mill to grind PCN blue pigment in ethyl lactate or in IPA and then suspending in nelfilcon, there is a larger distribution of particle size and reduction in size after ultrasonication of the mixture. Viscosity of this ink paste (1.5% PCN blue) is 1030 cps.

After grinding with the vertical mill for 72 hours, the size of Iron oxide black particles decreases from an average of about 3.4 microns to 2.6 microns. But, there is aggregation. After ultrasonication of the mixture, the particle size decreases to an average of about 0.5 micron (with 75% of particles less than 1 micron). This indicates that the suspension is less stable than the PCN ink. The viscosity of the final mixture (30% iron oxide) is 1740 cps.

After grinding with the ball mill in ethyl lactate and then suspending in nelfilcon, the size of Iron oxide black particles is about 3.7 microns in average. Ultrasonication of the mixture reduces the particle size to an average of 1.2 microns (33% of the particles less than 1 micron). When the iron oxide black is ground in IPA and then suspended in nelfilcon, the particle size is smaller, about 1.8 micron in average. After sonication the particle size is reduced to an average of 0.6 micron (71% of the particles less than 1 micron).

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 24 -

After grinding in a nelfilcon/water medium with the vertical mill for 72 hours, the size of titanium dioxide particles is about 1.9 microns in average. Ultrasonication can reduce the particle size to an average of 1 micron (only 43% of the particles are less than 1 micron). After grinding titanium dioxide in ethyl lactate with a ball mill, the particle size is decreased to an average of 3.1 microns. Ultrasonication reduces the particle size to an average of 1.2 microns (34% of the particles less than 1 micron). When grinding titanium dioxide in IPA with a ball mill, the particle size is about 1.7 microns in average. Ultrasonication reduces the particle size to about 1 micron (44% of the particles less than 1 micron). When time for grinding titanium dioxide in nelfilcon/water media with the vertical mill is increased from 1 day to 6 days, the particle size is decreased from an average of 5.2 micron to an average of 1.8 micron (before sonication). The particle size can not be decreased any further after the sixth day.

The ink prepared in nelfilcon/water media shows foaming, but defoaming occurs after standing for 24 hours. Foaming can be reduced by addition of a small amount of surfactant, such as Surfynol 420, IPA or ethyl lactate.

The PCN blue pigment remains in suspension for more than a week in every ink sample (nelfilcon/water; nelfilcon/water/ethyl lactate; nelfilcon/water/IPA) and for more than three weeks in the nelfilcon/water medium.

The two inorganic pigments, iron oxide and titanium dioxide, appear more difficult to grind to small particles and their suspensions were less stable. At high viscosity (~1000 cps), precipitation of both iron oxide and titanium dioxide occurs in a couple of days, while at lower viscosity (~100-300 cps) in a few hours.

Example 2

A water-based cyan inkjet ink (A1) is prepared from a master batch of PCN ink as prepared in Example 1 (11.7% PCN blue, 18.9% nelfilcon and 69.4% water). The cyan inkjet ink having a composition of 7.8% nelfilcon, 1% PCN blue, and 90.2% water is prepared by dilution the maser batch of PCN ink with water or nelfilcon prepolymer. This inkjet ink has a surface tension of 43.5 mN/m and a viscosity of 11.90 cPs.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 25 -

Ink A1 is jetted using a 50 μm MicroFab inkjet head. Continuous jetting is possible using a square pulse, 1100 Hz, 60 V pp, 32.8 μsec pulse width. Ligaments, satellites and other jetting instabilities are observed. Such jetting instability typically provides poor print quality, resulting in stray lines, drops, or smears.

To study effects of surface tension on the printing quality of a color pattern on a polypropylene mold, surface tension is adjusted by adding different amounts of IPA while varying the amount of water in cyan inkjet inks.

As shown in Table 1, as the amount of IPA in an ink increases, surface tension decreases while the viscosity increases. When the amount of IPA reaches 70%, precipitation is observed.

Viscosity measurements are done using the Brookfield LVTDV-II at 25° C, 60 rpm with the spindle 18. Dynamic surface tension measurements are done using the Dynamic Contact Angle Analyzer (CAHN model DCA-322) The instrument is verified with water (72 dynes/cm).

Table 1: Ink formulations and experimental data for IPA as additive.

Formulation #	% nelfilcon	% PCN blue	% water	% IPA	Viscosity	Surface tension
A1	7.8	1.00	91.20	0.00	11.90 cps	43.50 mN/m
A2	7.8	1.00	72.95	18.25	27.90 cps	32.20 mN/m
A3	7.8	1.00	54.70	36.50	39.70 cps	26.51 mN/m
A3	7.8	1.00	36.45	54.75	34.90 cps	25.01 mN/m
A5	7.8	1.00	21.20	70.00	Precipitates	//

The surfactant Surfynol 420 is used to reduce foaming in cyan inkjet inks. As shown in Table 2, when Surfynol 420 is present in the inks at a concentration from 0.07% to 0.3% (by weight), foaming can be eliminated while the surface tension of the ink is decreased and the viscosity remains relatively constant.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 26 -

Table 2: ink formulations and experimental data for Surfynol 420 as additive.

Formulation #	% nelfilcon	% PCN blue	% water	% Surfynol 420	Viscosity	Surface tension
B1	6.00	1.00	93.00	0.00	7.01 cps	56.45 mN/m
B2	6.00	1.00	92.92	0.07	7.61 cps	37.54 mN/m
B3	6.00	1.00	92.85	0.15	6.85 cps	33.57 mN/m
B4	6.00	1.00	92.77	0.22	7.01 cps	31.58 mN/m
B5	6.00	1.00	92.70	0.30	7.60 cps	30.44 mN/m

Color patterns are printed on polypropylene male mold for making FreshLook lenses with the above inks (inks A2 to A5 and B1 to B5) using a 50 μ m MicroFab inkjet head. It is observed that the inks with lower surface tension allow easier jet control, but "coffee stain" effect can be noticed. The "coffee stain" effect may be due to a non-uniform distribution of the ink in the drop; the central section of the drops looks lighter than the edges (doughnut shape). Those inks with low surface tension can be used to print lines, but may not be suitable for printing multi-segment because of clogging of the nozzle due to fast drying of the ink.

To avoid clogging of the nozzle, high boiling solvents, like glycerol and diethyleneglycol, are added in the cyan inks. As shown in Table 3, surface tension values remain relatively constant in the presence of glycerol and diethyleneglycol and the viscosity increases with decreasing water content in the ink.

Table 3: Formulations and experimental data for glycerol and diethyleneglycol as additives.

Formulation #	% nelfilcon	% PCN blue	% water	% Surfynol 420	% glycerol	% diethyleneglycol	Viscosity cps	Surface tension dynes/cm
C1	6.00	1.00	92.85	0.15	0.00	0.00	7.10	30.82
C2	6.00	1.00	90.85	0.15	2.00	0.00	7.57	30.67
C3	6.00	1.00	85.35	0.15	0.00	7.50	8.42	31.20
C4	6.00	1.00	83.35	0.15	2.00	7.50	9.57	31.04
C5	6.00	1.00	88.10	0.15	1.00	3.75	8.52	31.07

The inks containing a higher amount of glycerol or diethyleneglycol take a longer period of time to dry on the molds. Those inks require a longer drying time before filling molds with polymerizable solution. If filling of molds with polymerizable solution (nelfilcon) without an

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 27 -

appropriate delay time, smearing can be observed and the transferring of the printed color pattern from molds to lenses may not be completed. Results show that among all inks listed in Table 3, ink C5 (6.00% nelfilcon, 1.00% PCN blue, 88.10% water, 0.15% surfynol 420, 1.00% glycerol, 3.75% diethyleneglycol) has the best jettability and produces a print with best quality and best transferability (from a mold to a lens). With ink C5, drops are well defined on the molds and no "coffee stain" effect is observed. Overprinting shows no drop mixing, nearly a layer effect. Printing of segments is possible by jetting while the mold was moved to another position. Stopping the jetting may result in temporary clogs. Such potential problem can be avoided by keeping the meniscus vibrating in the print head with a secondary waveform as disclosed in copending U.S. application (US application No.) and U.S. Pat. No. 4,266,232.

It has also been discovered that jetting stability of an ink can also be improved by varying jetting parameters such as jetting control signals of print head. For example, the jetting of these inks is improved by changing control signal, waveform from a simple square pulse to a bipolar pulse (dwell 38 μ sec, echo 38 μ sec) at ~1000 Hz and 80 V pp. This type of pulse improves the jet quality by elimination of ligaments and satellites.

Table 4 shows nine ink formulations having a higher color intensity (2% PCN blue) and containing glycerol varying from 0 to 2% and diethylene glycol varying from 1 to 3.75%. These inks are prepared from a master batch of ink (11.7% PCN blue, 18.9% nelfilcon and 69.4% water), which is prepared as described in Example 1, by diluting the master batch with water or nelfilcon and by addition of the other additives (Surfynol 420, glycerol and diethylene glycol). All percentage values are expressed in weight percent.

The clogging properties of these nine inks are tested on a single nozzle head (50 μ m Microfab inkjet head) using a bipolar pulse (dwell 38 μ sec/+50 V, echo 38 μ sec/-20V) at 65 Hz. To perform this "down time" test, the printer is shut down for 5, 10 and 15 minutes. Once the printer is turned on again, the time necessary to obtain the first drop of the jet is monitored. Tests are repeated at least three times: after every experiment, a burst of ink was jetted to clean the nozzle and reset the meniscus to the initial conditions.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 28 -

Table 4: Ink formulations.

% weight						
run	nelfilcon	PCN blue	Surfynol 420	glycerol	diethylene glycol	water
D1	6.00	2.00	0.15	0.00	1.00	90.85
D2	6.00	2.00	0.15	1.00	1.00	89.85
D3	6.00	2.00	0.15	2.00	1.00	88.85
D4	6.00	2.00	0.15	0.00	2.00	89.85
D5	6.00	2.00	0.15	1.00	2.00	88.85
D6	6.00	2.00	0.15	2.00	2.00	87.85
D7	6.00	2.00	0.15	0.00	3.75	88.10
D8	6.00	2.00	0.15	1.00	3.75	88.10
D9	6.00	2.00	0.15	2.00	3.75	87.10

Results indicate that ink formulations with higher water contents have a shorter restart time. Formulations containing more than 3% by weight of total humectants (diethylene glycol + glycerol) clogs the nozzle the fastest. However, some diethylene glycol is necessary to eliminate the "coffee stain" effect. The use of a prime waveform at high frequency during the "down time" can totally eliminate the clogging problem.

All inks are tested for ink's ability to adhere to contact lenses and to transfer color patterns from molds to lenses in a series of rub tests. All lenses are made by polymerizing nelfilcon in standard -3.00 D FreshLook molds (made of polypropylene). The female mold is filled with 100 µl of nelfilcon using an Eppendorf multipipettor. The male mold is press fit over the female and compressed to ~ 24 psi. The lenses are cured with Dr. Gröbel's light source (UV-LQ 400/C, a high-pressure mercury arc lamp) for 7 seconds at ~ 0.5 cm. For Dr. Gröbel's light source, a condenser and a 305 nm cut-off filter is placed in front of the light source.

After curing, the molds are opened and the lenses are placed in a hydration solution for approximately 30 seconds. The lenses are peeled off the male side and stored in a packaging solution. Autoclaving is done using a tabletop heat sterilizer (typical cycle time 125°C for 45 minutes).

Initial rub tests are done by removing the hydrated lens from the packaging solution and digitally rubbing the lens between either two fingers or a finger and a palm for approximately

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 29 -

10 seconds. Visible and microscopic (~10X) observation of colorant bleeding, smearing, or delamination indicates failure of the rub test.

Subsequent rub tests are done by removing the hydrated lens from the packaging solution and insertion into a vial of methanol. The vial is sonicated for 30 seconds using a standard laboratory sonicator. The lens is removed from the methanol and placed back into the packaging solution. A rub test is performed. Observation of delamination indicates failure of this test.

All inks remain adhered to the cured contact lens, after hydration, packaging, autoclaving, and a vigorous digital rubbing procedure.

Example 3

FreshLook male polypropylene molds are printed with a PCN ink (6% nelfilcon as binder, 1% PCN blue as colorant, 0.15% Surfynol 420 as surfactant, 1% glycerine and 3.75% diethylene glycol as humectants, 88.10% water).

A FreshLook color pattern is produced on each male molds using an ink jet printing system. The ink jet printing system comprises a 50 µm Microfab print head that can be positioned precisely at predetermined position by moving the male mold under control of a computer along three axes. The male mold can be moved linearly, moved toward to or away from the print head along a translational axis, rotated around a rotational axis which passes through the apical center of the curvature surface of the male mold in normal direction, or tilted around a tilting axis.

The molds are corona treated before and after printing to check if the treatment is affecting the printing quality and the transfer of the ink from the molds to the lenses. The corona jet machine is set up to obtain a surface tension between 32 and 34 dynes/cm. Corona treatment of the printed cups does not affect the quality of the print or the transfer of the ink to the lens. However, corona treatment of the cups before printing can affect the quality of the print, showing larger drop spreading.

All lenses are made by polymerizing a polymerizable composition (50.450% HEMA; 4.970% EOEMA; 1.200% EDMA; 1.000% MAA; 0.280%VAZO 64; 42.100% IPA) in polypropylene

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 30 -

molds. VAZO-64 (2,2'-azobisisobutyronitrile) is obtained from Aldrich. The amounts in the composition are in weight percent as present in final formulation. 250 μ l of the polymerizable composition is added into the female molds, then one male molds having a FreshLook pattern printed thereon is press-fit over each female mold and compressed to about 24 psi. The ink does not smear in presence of the polymerizable composition (solution) more than 24 hours after filling and before curing. The polymerizable composition in a mold is thermally cured in an oven to form a lens. The thermal curing cycle is done under nitrogen at 65 °C for 45 minutes, then at 100 °C for 30 minutes. Molds are opened and the lenses are dried at 85 °C for 45 minutes, then demolded, hydrated and autoclaved as explained before. The transfer of the ink is complete and the pattern definition is retained. The lenses do not show surface defects.

Adhesion tests (rub tests) are performed in accordance with the procedures described in Example 2. All the lenses pass the adhesion test, before and after autoclaving.

Similar results are obtained using an ink formulation containing double amount of colorant (2% PCN blue). This ink passed the adhesion test as described above.

Example 4

A master batch of the magenta ink is prepared by grinding 34.8g (12%) Red 122 (obtained from Sun Chemical), 26.1g (9%) nelfilcon and 229.1g (79%) water for about 24 hours with the attritor grinding system described in Example 1. Red 122 is added first, followed by the nelfilcon and water. The master batch is stored in a Nalgene bottle at room temperature until needed. The master batch remained a liquid throughout the experiments.

Particle size analysis is done using the Horiba LA-920 particle analyzer on a Windows platform. The refractive ratio index used was 1.53 for Red 122/water. Viscosity measurements are done using the Brookfield LVTDV-II at 25° C, 60 rpm with a spindle 18. Dynamic surface tension measurement are done using the Dyanmic Contact Angle Analyzer CAHN DCA-322. The instrument is verified with water (surface tension: 72 dynes/cm).

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 31 -

A 50 μm MicroFab head is used for all the experiments. A bipolar function (38 μsec dwell, 38 μsec echo) is used for all the jetting experiments with a voltage ~ 3.8 Vpp and a frequency ~ 1000 Hz. FreshLook polypropylene molds are used for printing, by sliding them in front of the nozzle at a speed of 150 mm/sec. Images of the jet are taken with a camera connected to a stroboscopic LED light. Images of the printed molds are taken using a camera with magnifier lens and connected to a software system.

All lenses are made by polymerizing nelfilcon in FreshLook molds. The female mold is filled with ~ 100 μl nelfilcon using an Eppendorf multipipettor. The printed male mold is press fit over the female and compressed to ~ 24 psi. The lenses are cured with Dr. Gröbel light source (UV-LQ 400/C, a high pressure mercury arc lamp). The irradiation time is adjusted to have a UV dose of 22 mJ/cm^2 with the UV intensity measured before every set of experiments (~ 2 -2.5 mW/cm^2). After curing, the molds are opened, the lenses are peeled off from the male side and stored in packaging solution. Autoclaving is done using a tabletop heat sterilizer (typical cycle time 125° C for 45 minutes).

The particle size analysis of the original sample shows a large distribution of the particles between 0.2 and 20 μm . Only after few hours of grinding more than 96% of the particles are less than 0.6 μm . Ultrasonication of the ink does not result in any noticeable reduction in particle size, indicating that the suspension is relatively stable. The Red 122 remains suspended for many weeks. Foaming occurs in the master batch after the grinding step but disappear in a few hours by standing.

The master batch formulation (12% Red 122, 9% nelfilcon, 79% water) has a viscosity of 43.8 cps. Inks are prepared from this master batch by adding nelfilcon (or water) and Surfynol 420 and listed in Tables 5-6. All inks are stable for at least three weeks.

All inks listed in Table 5 can be jetted by a print head without ligaments and satellites. Most inks show poor transfer from the mold to the lens and poor adhesion, during hydration. Ink E7 (containing 7.8% nelfilcon and 2.8% pigment) shows good transfer and good adhesion, even after autoclave.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 32 -

Table 5: Magenta ink formulations tested for transfer and adhesion.

Formulation #	Wt% nelfilcon	Wt% red 122	Viscosity cps	Transfer	adhesion
E1	5.70	7.62	8.02	Partial	no
E2	5.52	4.80	7.67	Partial	no
E3	5.70	1.00	5.66	Total	partial
E4	6.30	5.00	9.10	Partial	Partial
E5	9.00	4.50	19.9	Partial	no
E6	7.80	6.30	16.3	Partial	no
E7	7.80	2.80	11.6	Total	yes
E8	7.50	5.00	14.1	Partial	no

Addition of a surfactant, Surfynol 420, improves jet qualities (no foam) and transfer from mold to lens. Inks listed in Table 6 adheres completely to the lens before and after autoclave.

Table 6: Formulations with Surfynol 420 as additive.

Formulation #	% nelfilcon	% Red 122	% water	% Surfynol	Viscosity cps	Surface tension dynes/cm
F1	7.80	2.80	89.40	0.00	13.00	49.94
F2	7.80	2.80	89.33	0.07	13.20	37.35
F3	7.80	2.80	89.35	0.15	13.40	34.10
F4	7.80	2.80	89.27	0.22	13.10	30.65
F5	7.80	2.80	89.20	0.30	13.30	29.22

Example 5

A master batch of the yellow ink is prepared by grinding 34.8g (12%) Yellow 154 (yellow 154 (Symuler Fast yellow 4192) from Sun Chemical, 26.1g (9%) nelfilcon and 229.1g (79%) water for about 24 hours with the attritor grinding system described in Example 1. Yellow 154 is added first, followed by nelfilcon and water. The master batch is stored in a Nalgene bottle at room temperature until needed. The master batch remains a liquid throughout the experiments.

Particle size analysis is done using the Horiba LA-920 particle analyzer on a Windows platform. The refractive ratio index used was 1.53 for yellow 154/water. Viscosity measurements are done using the Brookfield LVTDV-II at 25° C, 60 rpm with the spindle 18.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 33 -

Dynamic surface tension measurements are done using the Dynamic Contact Angle Analyzer (CAHN modelDCA-322) The surface tension of water is verified to be 72 dynes/cm prior to testing.

A 50 μm MicroFab head is used for all the experiments. A bipolar function (waveform) (38 μsec dwell, 38 μsec echo) is used for all the jetting experiments using a voltage of ~ 3.2 Vpp and a frequency ~ 1000 Hz. FreshLook polypropylene molds are used for printing, by sliding them in front of the nozzle at a speed of 150 mm/sec. Images of the jet are taken with a camera connected to a stroboscopic LED light. Images of the printed molds are taken using a camera with magnifier lens and connected to a software system.

All lenses are made by polymerizing nelfilcon in FreshLook molds. The female mold is filled with ~ 100 μl nelfilcon using an Eppendorf multipipettor. The printed male mold is press fit over the female and compressed to ~ 24 psi. The lenses are cured with Dr. Gröbel light source (UV-LQ 400/C, a high pressure mercury arc lamp). The irradiation time is adjusted to have an UV dose of 22 mJ/cm^2 with the UV intensity measured before every set of experiments (~ 2 -2.5 mW/cm^2). After curing, the molds are opened, the lenses are peeled off from the male side and stored in PBS packaging solution. Autoclaving is done using a tabletop heat sterilizer (typical cycle time 125 °C for 45 minutes).

The particle sizes of the original sample are distributed between 0.5 and 100 μm . After ultrasonication of the sample, the particles size is determined to be within a narrower distribution range with 70% of the particles less than 1 μm . After 3 hours of grinding more than 96% of the particles was less than 1 μm . Ultrasonication of the master batch ink does not result in a reduction in particle size, indicating that the suspension is stable. Yellow 154 particles remain suspended for many weeks. Foaming occurs in the master batch after the grinding step, but the foam disappears in a few hours by standing.

The master batch formulation (12% Yellow 154, 9% nelfilcon, 79% water) has a viscosity of 33.4 cps. Various ink formulations are prepared from this master batch of the yellow ink. These inks have a viscosity between 8 and 11 cps, an amount of pigment in the range from about 1% to 8%. All ink formulations can be jetted by a 50 μm MicroFab head using a bipolar waveform to control jetting of the ink. There are no ligaments or satellites. Color intensity is high with the formulations containing from about 4.5% to about 8% of Yellow

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 34 -

154. The inks containing 1 and 2.75% pigment shows a too light color. The formulation containing 5.7% of nelfilcon and 4.5% pigment showed a poor ink transfer from the mold to the lens. All the other formulations containing more than 6.3% nelfilcon transferred completely. The inks with lower amounts of pigment (between 1% and 4.5%) shows good ink adhesion to lenses before and after autoclaving. The inks with higher loads of pigment (8%) or lower amounts of nelfilcon (4.8%) do not adhere to the lenses. Results of some inks are summarized in Table 7.

Table 7: Yellow ink formulations tested for color intensity, transfer and adhesion.

Formulation #	Wt% nelfilcon	Wt% yellow 154	Viscosity cps	Transfer	adhesion
G1	7.50	1.00	10.50	Total	yes
G2	6.60	2.75	9.30	Total	yes
G3	5.70	4.50	7.80	Poor	no
G4	6.60	4.50	9.90	Total	yes
G5	6.60	8.00	11.40	Partial	no

Tables 8 and 9 shows ink formulations containing a surfactant, Surfynol 420, and their ink properties. Surfynol 420 can decrease the surface tension of a yellow ink and eliminate foaming. But, when the amount of Surfynol 420 is higher than 0.07 %, the surface tension of ink remains relatively constant (~ 30 dynes/cm), since the CMC of Surfynol 420 is reached. Viscosity does not change with Surfynol 420 concentration.

Table 8: Properties of yellow ink formulations containing Surfynol 420.

Formulation #	% nelfilcon	% Yellow 154	% water	% Surfynol	Viscosity cps	Surface tension dynes/cm
H1	6.6	4.5	88.90	0.00	8.32	50.71
H2	6.6	4.5	88.83	0.07	8.02	34.10
H3	6.6	4.5	88.75	0.15	8.42	30.78
H4	6.6	4.5	88.78	0.22	9.02	30.03
H5	6.6	4.5	88.70	0.30	8.60	30.16

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 35 -

Table 9: Properties of yellow ink formulations containing Surfynol 420.

Formulation #	% nelfilcon	% yellow 154	% water	% Surfynol	Viscosity cps	Surface tension dynes/cm
J1	6.6	6.5	87.00	0.00	9.60	50.86
J2	6.6	6.5	86.93	0.07	9.72	35.19
J3	6.6	6.5	86.85	0.15	9.72	30.65
J4	6.6	6.5	86.78	0.22	9.67	30.41
J5	6.6	6.5	86.70	0.30	10.00	30.35

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 36 -

What is claimed is:

1. An ink comprising: a solvent; a colorant; and a binder polymer, wherein the ink is characterized by having a surface tension of from about 20 mN/m to about 60 mN/m, a viscosity of less than 50 centipoise, and good adhesion to a medical device.
2. An ink of claim 1, wherein a color image printed on a medical device with said ink passes a sterilization surviving test.
3. An ink of claim 2, wherein the sterilization test is an autoclave-surviving test.
4. An ink of claim 2, wherein the amount of the solvent is from about 60% and 99% by weight, preferably from about 70% and 95% by weight, more preferably from about 84% and 94% by weight, wherein the amount of the binder polymer is from about 1% to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 5% to about 10% by weight, and wherein the amount of the colorant is from about 0 to about 15% by weight, preferably from about 0.5% to about 8% by weight, more preferably from about 0.5% to 5% by weight.
5. An ink of claim 4, wherein said ink can be used to print a color image on the medical device by using an inkjet printing system.
6. An ink of claim 4, wherein the medical device is an ophthalmic lens.
7. An ink of claim 6, wherein the ophthalmic lens is a contact lens.
8. An ink of claim 6, wherein the colorant comprises at least a pigment and/or at least a dye which is either sparingly soluble or insoluble in the solvent.
9. An ink of claim 8, wherein the colorant comprises at least a pigment and optionally a dye.
10. An ink of claim 8, wherein the pigment is selected from the group consisting of PY1, PY3, PY34, PY35, PY37, PY40, PY53, PY 65, PY83, PY95, PY97, PY108, PY110,

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 37 -

PY120, PY138, PY 139, PY150, PY151, PY153, PY154, PY175, PY184, PR60, PR83, PR88, PR122, PR171, PR176, PR177, PR202, PR264, NR4, NR9, PV11, PV19, PV42, PB15:1, PB15:3, PB15:6, PB16, PB17, PB27, PB28, PB29, PB33, PB35, PB36, PB60, PB72, PB73, PB74, PBk1, PBk6, PBk7, PBk8, PBk9, PBk10, PBk11, PBk19, PBk31, PW4, PW6, D&C Blue No. 6, D&C Green No. 6, D&C Violet No. 2, carbazole violet, phthalocyanine green, copper complexes, certain chromium oxides, various iron oxides, phthalocyanine blue, titanium dioxides, cobalt blue, Toner cyan BG, Permajet blue B2G, chromium sesquioxide, Monolith black C-K, Red 122, and Yellow 154.

11. An ink of claim 8, wherein the solvent is one or more organic solvents.
12. An ink of claim 11, wherein the organic solvents are selected from the group consisting of acetone, alcohols (e.g., methanol, ethanol, propanol, isopropanol), glycols, ketones, esters, cyclopentanone, cyclohexanone, tetrahydrofuran, acetone, methyl-2-pyrrolidone, dimethyl formamide, acetophenone, methylene dichloride, dimethyl sulfoxide, gamma-butyrolactone, ethylene dichloride, isophorone, o-dichlorobenzene, tetrahydrofuran, diacetone alcohol, methyl ethyl ketone, acetone, 2-nitropropane, ethylene glycol monoethyl ether, propylene carbonate, cyclohexanol, chloroform, trichloroethylene, 1,4-dioxane, ethyl acetate, ethylene glycol monobutyl ether, chlorobenzene, nitroethane, ethylene glycol monomethyl ether, butyl acetate, 1-butanol, methyl isobutyl ketone, nitromethane, toluene, ethanol, diethylene glycol, benzene, diethyl ether, ethanolamine, carbon tetrachloride, propylene glycol, hexane, ethylene glycol, and formamide.
13. An ink of claim 11, wherein the solvent is methyl ethyl ketone, cyclohexanone or cyclopentanone or a mixture of thereof.
14. An ink of claim 11, wherein the binder polymer is a crosslinkable polymer comprises multiple crosslinkable groups.
15. An ink of claim 14, wherein each of the crosslinkable group is capable of forming a new covalent bond or linkage.
16. An ink of claim 15, wherein the formed new covalent bond or linkage is selected from the group consisting of alkane (carbon-carbon single bond), alkene (carbon-carbon

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 38 -

double bond), ester, ether, acetal, ketal, vinyl ether, carbamate, urea, amine, amide, enamine, imine, oxime, amidine, iminoester, carbonate, orthoester, phosphonate, phosphinate, sulfonate, sulfinatate, sulfide, sulfate, disulfide, sulfinamide, sulfonamide, thioester, aryl, silane, siloxane, heterocycles, thiocarbonate, thiocarbamate, and phosphonamide.

17. An ink of claim 14, wherein the multiple crosslinkable groups of the crosslinkable polymer are capable of forming inter- and intra crosslinkages with other crosslinkable groups of the same type or different type so that a macromolecular matrix can be formed to bind or trap pigments onto the contact lens.
18. An ink of claim 17, wherein said ink can be used to print a color image on the medical device by using an inkjet printing system.
19. An ink of claim 14, wherein the crosslinkable polymer: (1) is a cellulosic resin, polyester, polyurethane, polyurea, or polyamides; or (2) is prepared by polymerization of monomers containing vinyl alcohol, vinyl butyral, vinyl acetate, acrylic acid, methacrylic acid, hydroxy C₁ to C₈ alkyl ester of acrylic acid and methacrylic acid, amino C₁ to C₈ alkyl ester of acrylic and methacrylic acid, glycerol esters of acrylic and methacrylic acid, vinylpyrrolidone, vinylchloride, hydroxyethyl methacrylate, and dimethylacrylamide.
20. An ink of claim 19, wherein the binder polymer is a crosslinkable polymer which is prepared from one of the following pairs of monomers: hydroxyethyl methacrylate (HEMA)/ethoxyethyl methacrylate (EOEMA); vinyl alcohol/vinyl butyral; vinyl alcohol/vinyl acetate; methyl methacrylate (MMA)/HEMA; MMA/N,N-dimethylacrylamide (DMA); and MMA/N-vinyl-2-pyrrolidone (NVP).
21. An ink of claim 14, further comprising a crosslinker.
22. An ink of claim 21, wherein the crosslinker is selected from the group consisting of hexamethylene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, bis(isocyanato phenyl)methane, epoxide group-containing compounds, diaziridine-containing compounds, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), diethylene glycol dimethacrylate, ethyleneglycol diacrylate, allyl methacrylates, allyl acrylates, 1,3-propanediol dimethacrylate, 1,6-

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 39 -

hexanediol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, polyethyleneoxide mono- and diacrylates, and 1,4-butanediol diacrylate (BDDA).

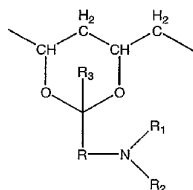
23. An ink of claim 21, wherein the amount of the crosslinker is from 0 to about 10% by weight, preferably from about 0.5% to about 5% by weight, more preferably from about 0.5% to 2% by weight.
24. An ink of claim 21, wherein the ink has a good transferability from a mold for making the ophthalmic lens to the ophthalmic lens.
25. An ink of claim 8, wherein the solvent is water or a mixture of water and one or more organic solvent.
26. An ink of claim 25, wherein the binder polymer is a crosslinkable polymer comprises multiple crosslinkable groups.
27. An ink of claim 26, wherein each of the crosslinkable is capable of forming a new covalent bond or linkage.
28. An ink of claim 27, wherein the formed new covalent bond or linkage is selected from the group consisting of alkane (carbon-carbon single bond), alkene (carbon-carbon double bond), ester, ether, acetal, ketal, vinyl ether, carbamate, urea, amine, amide, enamine, imine, oxime, amidine, iminoester, carbonate, orthoester, phosphonate, phosphinate, sulfonate, sulfinat, sulfide, sulfate, disulfide, sulfinamide, sulfonamide, thioester, aryl, silane, siloxane, heterocycles, thiocarbonate, thiocarbamate, and phosphonamide.
29. An ink of claim 26, wherein the multiple crosslinkable groups of the crosslinkable polymer are capable of forming inter- and intra crosslinkages with other crosslinkable groups of the same type or different type so that a macromolecular matrix can be formed to bind or trap pigments onto the contact lens.
30. An ink of claim 29, wherein said ink can be used to print a color image on the medical device by using an inkjet printing system.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

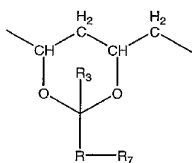
- 40 -

31. An ink of claim 26, wherein the crosslinkable polymer is a poly(vinyl alcohol) or a derivative thereof.
32. An ink of claim 31, wherein the binder polymer is a crosslinkable polymer based on a polyhydroxyl compound which is a derivative of a poly(vinyl alcohol) having a molecular weight of at least about 2000 which comprises from about 0.5 to about 80%, based on the number of hydroxyl groups in the poly(vinyl alcohol), of units of the formula I, I and II, I and III, or I and II and III



I

in which R is alkylene having up to 12 carbon atoms, R₁ is hydrogen or lower alkyl, R₂ is an olefinically unsaturated, electron-withdrawing, crosslinkable radical, preferably having up to 25 carbon atoms, and R₃ is hydrogen, a C₁-C₈ alkyl group or a cycloalkyl group,



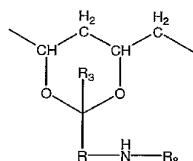
II

wherein R and R₃ are as defined above, and R₇ is a primary, secondary or tertiary amino group or a quaternary amino group of the formula N⁺(R')₃X⁻, in which each R', independently of the others, is hydrogen or a C₁-C₄ alkyl radical and X is a counterion, for example HSO₄⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, OH⁻, BF₄⁻, or H₂PO₄⁻.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

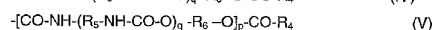
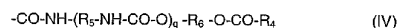
- 41 -



III

in which R and R₃ are as defined above, and R₈ is the radical of a monobasic, dibasic or tribasic, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic organic acid or sulfonic acid.

33. An ink of claim 32, wherein R₂ is a radical of the formula IV, preferably of the formula V



in which p and q, independently of one another, are zero or one, and R₅ and R₆, independently of one another, are lower alkylene having 2 to 8 carbon atoms, arylene having 6 to 12 carbon atoms, a saturated bivalent cycloaliphatic group having 6 to 10 carbon atoms, arylenealkylene or alkylenearylene having 7 to 14 carbon atoms or arylenealkylenearylene having 13 to 16 carbon atoms, and in which R₄ is an olefinically unsaturated copolymerizable radical having 2 to 24 carbon atoms, preferably having 2 to 8 carbon atoms, more preferably having 2 to 4 carbon atoms.

34. An ink of claim 32, further comprising one or more components selected from the group consisting of a crosslinker, a surfactant, a humectant, a polymerization initiator, an antimicrobial agent, an antioxidant agent, and an anti-kogating agents.

35. An ink of claim 34, comprising at least one surfactant in an amount of from about 0 to about 2% by weight, preferably from about 0.1% to about 0.5% by weight, more preferably from about 0.2% to about 0.4% by weight.

36. An ink of claim 35, wherein the surfactant is Surfynol 420, Surfynol 104, Pluronic F109, or Pluronic F38.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 42 -

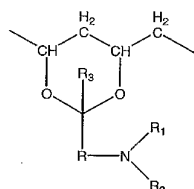
37. An ink of claim 35, comprising a humectant in an amount of from about 0 to about 30% by weight, preferably from about 1% to about 15% by weight, more preferably from about 1% to about 7% by weight.
38. An ink of claim 37, wherein the humectant is glycerol, ethylene glycol, diethylene glycol or 1,3-dioxane-5,5-dimethanol or mixture thereof.
39. An ink of claim 38, wherein the humectant is glycerol and/or diethylene glycol.
40. An ink of claim 34, comprising a crosslinker in an amount of from 0 to about 10% by weight, preferably from about 0.5% to about 5% by weight, more preferably from about 0.5% to 2% by weight.
41. An ink of claim 40, wherein the crosslinker is selected from the group consisting of hexamethylene diisocyanate, 2,4-toluene diisocyanate, bis(isocyanato phenyl)methane, epoxide group-containing compounds, diaziridine-containing compounds, ethylene glycol dimethacrylate (EGDMA), diethylene glycol dimethacrylate, ethyleneglycol diacrylate, allyl methacrylates, allyl acrylates, 1,3-propanediol dimethacrylate, 1,6-hexanediol dimethacrylate, 1,4-butanediol dimethacrylate, polyethyleneoxide mono- and diacrylates, and 1,4-butanediol diacrylate (BDDA).
42. An ink of claim 32, wherein the ink has a good transferability from a mold for making the contact lens to the contact lens.
43. An ink of claim 42, wherein the ink is stable for at least 4 hours.
44. An ink of claim 43, wherein the ink is stable for at least 8 hours.
45. An ink of claim 44, wherein the ink is stable for at least 24 hours.
46. An ink of claim 45, wherein the ink is stable for at least 7 days.
47. An ink of claim 46, wherein the ink is stable for at least three weeks.

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

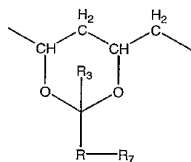
- 43 -

48. A method for making an inkjet ink of claim 32, comprising grinding a pigment in a liquid mixture comprising water and a binder polymer, wherein the binder polymer is a poly(vinyl alcohol) or a derivative of poly(vinyl alcohol).
49. A method for making an inkjet ink, comprising grinding a pigment in a liquid mixture comprising an organic solvent and a binder polymer.
50. A method of claim 48, wherein the binder polymer is a crosslinkable polymer based on a polyhydroxyl compound which is a derivative of a poly(vinyl alcohol) having a molecular weight of at least about 2000 which comprises from about 0.5 to about 80%, based on the number of hydroxyl groups in the poly(vinyl alcohol), of units of the formula I, I and II, I and III, or I and II and III



I

in which R is alkylene having up to 12 carbon atoms, R₁ is hydrogen or lower alkyl, R₂ is an olefinically unsaturated, electron-withdrawing, crosslinkable radical, preferably having up to 25 carbon atoms, and R₃ is hydrogen, a C₁-C₈ alkyl group or a cycloalkyl group,



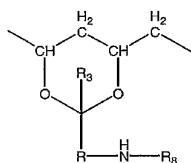
II

wherein R and R₃ are as defined above, and R₇ is a primary, secondary or tertiary amino group or a quaternary amino group of the formula N⁺(R')₃X⁻, in which each R', independently of the others, is hydrogen or a C₁-C₄ alkyl radical and X is a counterion, for example HSO₄⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, CH₃COO⁻, OH⁻, BF₄⁻, or H₂PO₄⁻,

WO 03/040242

PCT/EP02/12402

- 44 -



III

in which R and R₃ are as defined above, and R₈ is the radical of a monobasic, dibasic or tribasic, saturated or unsaturated, aliphatic or aromatic organic acid or sulfonic acid.

51. A method of claim 50, wherein the grinding step is performed using a technique selected from the group consisting of high speed mixers, Kady Mills, colloid mills, homogenizers, microfluidizers, sonalators, ultrasonic mills, roll mills, ball mills, roller mills, vibrating ball mills, attritors, sand mills, varikinetic dispensers, three-roll mills, Banbury mixers, and vertical mill.

【国際公開パンフレット（コレクトバージョン）】

(12) INTERNATIONAL APPLICATION PUBLISHED UNDER THE PATENT COOPERATION TREATY (PCT)

(19) World Intellectual Property Organization
International Bureau(43) International Publication Date
15 May 2003 (15.05.2003)

PCT

(10) International Publication Number
WO 03/040242 A3

- (51) International Patent Classification: **C09D 11/00**
- (21) International Application Number: PCT/EP02/12402
- (22) International Filing Date:
6 November 2002 (06.11.2002)
- (25) Filing Language: English
- (26) Publication Language: English
- (30) Priority Data:
60/348,257 7 November 2001 (07.11.2001) US
- (71) Applicant (for all designated States except AT, US): **NOVARTIS AG** [CH/CII]; Lichtstrasse 35, CH-4056 Basel (CH).
- (71) Applicant (for AT only): **NOVARTIS PHARMA GMBH** [AT/AT]; Brunner-Strasse 59, A-1235 Vienna (AT).
- (72) Inventors; and
(75) Inventors/Applicants (for US only): **TUCKER, Robert, Carey** [US/US]; 719 North Kaspar Avenue, Arlington Heights, IL 60004 (US). **CORTI, Sandra** [IT/US]; 1703 Forrest Drive, Apt. 107, Mt. Prospect, IL 60056 (US).
- (74) Agent: **GROS, Florent**; Novartis AG, Corporate Intellectual Property, Patent and Trademark Department, CH-4002 Basel (CH).
- (81) Designated States (national): AF, AG, AI, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GI, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KI, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LT, LU, LV, MA, MD, ME, MG, MN, MX, NO, NZ, OM, PH, PL, PT, RO, RU, SE, SG, SI, SK, TJ, TM, TN, TR, TT, UA, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZW.
- (84) Designated States (regional): Eurasian patent (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), European patent (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IT, LI, MC, NL, PT, SE, SK, TR).
- Published:
— with international search report
- (88) Date of publication of the international search report:
4 September 2003
- For two-letter codes and other abbreviations, refer to the "Guidance Notes on Codes and Abbreviations" appearing at the beginning of each regular issue of the PCT Gazette.



WO 03/040242 A3

(54) Title: INK FORMULATIONS AND USES THEREOF

(57) Abstract: The present invention provides a chemical ink comprises a solvent, a binder polymer, a colorant and optionally a crosslinker. The ink of the invention has one or more of the following characteristics: a viscosity lower than about 50 centipoises; a surface tension of from about 20 mN/m to about 60 mN/m; a particle size of less than about 5 µm; prolonged stability; an appropriate color level (visible by eye); uniform drop formation; jet stability; good adhesion to contact lenses; good transfer from a mold to a lens made in the mold; and stability of ink in inkjet nozzles. The ink of the invention is useful for inkjet printing of a high-quality color image on a contact lens or a mold so as to produce a colored contact lens.

【 国際調査報告 】

INTERNATIONAL SEARCH REPORT		International Application No. PCT/EP 02/12402
A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER IPC 7 C09D11/00		
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC		
B. FIELDS SEARCHED Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols) IPC 7 C09D B29D		
Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched		
Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used) EPO-Internal, WPI Data, PAJ		
C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	WO 01 40846 A (DOSHI PRAFUL) 7 June 2001 (2001-06-07) page 18, line 7 -page 22, line 22 page 28, line 9-18 page 29, line 9 -page 30, line 8; example 1	1-12, 14-19, 21-24
P, X	US 2001/050753 A1 (TUCKER ROBERT CAREY) 13 December 2001 (2001-12-13) paragraphs '0026!', '0029!'-'0048!'	1-3, 5-14, 17, 18, 21-24
A	US 6 149 842 A (STOCKINGER FRIEDRICH ET AL) 21 November 2000 (2000-11-21) claims 1-23 --- -/--	26-48, 50, 51
<input checked="" type="checkbox"/> Further documents are listed in the continuation of box C. <input checked="" type="checkbox"/> Patent family members are listed in annex.		
* Special categories of cited documents: *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance *E* earlier document but published on or after the international filing date *L* document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed *T* later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention *X* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone *Y* document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art *Z* document member of the same patent family		
Date of the actual completion of the international search 28 February 2003		Date of mailing of the international search report 12/03/2003
Name and mailing address of the ISA Eurispat Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2200 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-3040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Authorized officer Miller, A

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/EP 02/12402

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 472 496 A (CIBA GEIGY AG) 26 February 1992 (1992-02-26) -----	

Form PCT/ISA210 (continuation of second sheet) (July 1992)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
 Information on patent family members

 International Application No.
PCT/EP 02/12402

Patent document cited in search report		Publication date		Patent family member(s)	Publication date
WO 0140846	A	07-06-2001	AU	4704601 A	12-06-2001
			EP	1226465 A2	31-07-2002
			WO	0140846 A2	07-06-2001
			US	6315410 B1	13-11-2001
			US	2002030788 A1	14-03-2002
US 2001050753	A1	13-12-2001	AU	6906701 A	24-12-2001
			WO	0196908 A2	20-12-2001
US 6149842	A	21-11-2000	NONE		
EP 0472496	A	26-02-1992	AU	8247991 A	27-02-1992
			CA	2049392 A1	21-02-1992
			EP	0472496 A2	26-02-1992
			IE	912938 A1	26-02-1992
			JP	4255821 A	10-09-1992
			PT	98709 A	31-07-1992

フロントページの続き

(81)指定国 EA(AM,AZ,BY,KG,KZ,MD,RU,TJ,TM),EP(AT,BE,BG,CH,CY,CZ,DE,DK,EE,ES,FI,FR,GB,GR,IE,IT,LU,MC,NL,PT,SE,SK,TR),AE,AG,AL,AM,AT,AU,AZ,BA,BB,BG,BR,BY,BZ,CA,CH,CN,CO,CR,CU,CZ,DE,DK,DM,DZ,EC,E
E,ES,FI,GB,GD,GE,GH,HR,HU,ID,IL,IN,IS,JP,KE,KG,KP,KR,KZ,LC,LK,LT,LU,LV,MA,MD,MK,MN,MX,NO,NZ,OM,PH,PL
,PT,RO,RU,SE,SG,SI,SK,TJ,TM,TN,TR,TT,UA,US,UZ,VC,VN,YU,ZA,ZW

(特許庁注：以下のものは登録商標)

テフロン

ウィンドウズ

(72)発明者 コルティ, サンドラ

アメリカ合衆国、イリノイ 60056、マウント・プロスペクト、フォレスト・コーブ 170
3、アパートメント 107

Fターム(参考) 2C056 FB01 FB09 FC01

2H006 BC05 BC06

2H086 BA01 BA52 BA53 BA55 BA59 BA60 BA61 BA62

4J039 AB02 AD06 AD09 AE04 AE06 AE08 BE01 BE02 GA24