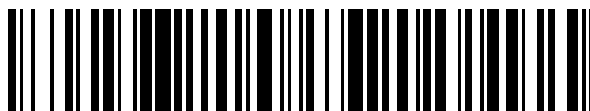


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 362**

51 Int. Cl.:

**B29D 11/00** (2006.01)

**B29C 67/00** (2007.01)

**G02B 3/00** (2006.01)

**G02C 7/02** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **31.07.2013 PCT/EP2013/002326**

87 Fecha y número de publicación internacional: **05.02.2015 WO15014380**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.07.2013 E 13814426 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.07.2021 EP 3027397**

54 Título: **Fabricación aditiva para una lente oftálmica transparente**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la  
traducción de la patente:  
**22.12.2021**

73 Titular/es:

**ESSILOR INTERNATIONAL (100.0%)  
147 Rue de Paris  
94220 Charenton le Pont, FR**

72 Inventor/es:

**VALERI, ROBERT A.;  
WEBER, STEVEN y  
BITEAU, JOHN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 887 362 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Fabricación aditiva para una lente oftálmica transparente

### CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a métodos para fabricar lentes oftálmicas transparentes tridimensionales usando un equipo de fabricación aditiva.

### ANTECEDENTES

10 Los métodos y los dispositivos de fabricación aditiva se han vuelto muy conocidos en diversas industrias para la producción de piezas y productos previamente fabricados usando técnicas de fabricación sustractivas, tales como mecanizado tradicional. La aplicación de estos métodos de fabricación no se ha aplicado sistemáticamente.

15 Por fabricación aditiva se entiende una tecnología de fabricación como la definida en el estándar internacional ASTM 2792-12, que menciona un procedimiento para ligar materiales para formar objetos a partir de datos de modelos tridimensionales, habitualmente capa por capa, en oposición a metodologías de fabricación sustractivas, tales como el mecanizado tradicional.

El método de fabricación aditiva se puede seleccionar de, pero no se limita a, la lista que consiste en estereolitografía, estereolitografía con estarcido o estereolitografía de proyección con estarcido, inyección de polímeros, sinterización láser con barrido o SLS, fusión láser con barrido o SLM, modelado por deposición con fusión o FDM.

20 Las tecnologías de fabricación aditiva comprenden procedimientos que crean objetos mediante yuxtaposición de elementos volumétricos según una disposición predeterminada que se puede definir en un archivo CAD (diseño asistido por ordenador). Esta yuxtaposición se entiende como el resultado de operaciones secuenciales tales como construir una capa de material sobre una capa de material previamente obtenida y/o yuxtaponer un elemento volumétrico de material cerca de un elemento volumétrico previamente obtenido.

25 Se conoce bien por los expertos en la especialidad que la determinación de las geometrías y las localizaciones de los vóxeles es el resultado de una estrategia de construcción optimizada que puede tener en cuenta el orden de las operaciones de fabricación secuenciales en relación con las capacidades del equipo de fabricación aditiva elegido.

30 La estrategia de construcción optimizada comprende típicamente:

- la determinación de las geometrías y las localizaciones de los vóxeles
- la determinación de las geometrías y las localizaciones de cortes formados por una pluralidad de vóxeles,
- la determinación de la orientación de la disposición global de vóxeles y/o cortes en referencia al equipo o los equipos de fabricación aditiva.
- 35 - la determinación del orden según el cual se han de fabricar los vóxeles y/o los cortes.

40 Un dispositivo de impresión tridimensional que se puede usar para la invención está adaptado para yuxtaponer pequeños elementos de volumen, también denominados vóxel, para construir una lente oftálmica. Por otra parte, el dispositivo de impresión tridimensional puede estar adaptado para disponer capas sucesivas de material líquido, en polvo o en láminas desde una serie de secciones transversales. Estas capas, que corresponden a las secciones transversales procedentes del modelo digital, se polimerizan o se unen entre sí o se funden para crear al menos parte del equipo óptico.

45 La principal ventaja de esta técnica es su capacidad para crear casi cualquier conformación o figura geométrica. Ventajosamente, usar estos métodos de fabricación proporciona mucha más libertad durante la etapa determinante.

Una desventaja de estas técnicas es que el objeto se fabrica usando una pluralidad de elementos, y entonces podría ser difícil manejar la homogeneidad del producto final. Esto representa un problema importante para usar esta tecnología para fabricar una lente oftálmica transparente y más particularmente lentes oftálmicas. En efecto, las lentes oftálmicas deben ser transparentes para responder a las necesidades del usuario. Que sea transparente significa que el objeto fabricado debe ser homogéneo y sin difusión.

50

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

Usar un procedimiento de fabricación aditiva para fabricar una lente oftálmica a partir de vóxeles discretos incrementa el riesgo de formación de algún defecto que se podría generar bien por una pobre homogeneización entre al menos dos vóxeles o bien por un nivel diferente de polimerización dentro de cada vóxel debido a un mal control de la reactividad y la movilidad de la especie reactiva comprendida en dicho vóxel. Entonces, estos defectos podrían interactuar con la luz al difractarla. La difracción se define como el efecto de dispersión de luz que se observa cuando una onda luminosa se limita físicamente (J-P. PÉREZ - Optique, Fondements et applications 7ª edición - DUNOD – octubre 2004, p. 262). Así, una lente oftálmica que incluya estos defectos transmite una imagen que está degradada debido a esta dispersión de la luz inducida por dichos defectos. La difracción microscópica macroscópicamente da como resultado difusión. Esta difusión macroscópica o difusión incoherente da como resultado un halo de difusión y, por lo tanto, una pérdida de contraste de la imagen observada a través de dicha estructura. Esta pérdida de contraste puede estar relacionada con una pérdida de transparencia, según se define previamente. Este efecto de difusión macroscópica es inaceptable para la producción de una lente oftálmica. Esto es tanto más así en el caso de que dicha lente oftálmica sea una lente oftálmica que necesite, por una parte, ser transparente, según el significado definido previamente, y, por otra parte, no tener un defecto cosmético que pueda dificultar la visión del usuario de esta lente oftálmica.

Por naturaleza y directamente relacionado con el principio del ensamblaje de elementos volumétricos discretos, las tecnologías de fabricación aditiva plantean dificultades para manejar la homogeneidad en masa del producto final. Este es un problema particularmente notable cuando se considera fabricar una lente oftálmica para aplicaciones en el intervalo visible. Debido al tamaño típico de vóxeles considerado, típicamente en el intervalo de 0,1 a 500 micrómetros, el objeto resultante de procedimientos de fabricación aditiva tiende a mostrar variaciones en el índice de refracción en una escala que genera dispersión (en otros términos turbidez o difusión) en posible combinación con distorsión óptica. Por lo tanto, un asunto clave para las aplicaciones ópticas que sean capaces de producir piezas con suficiente homogeneidad en masa y suficiente lisura en la superficie para no alterar la propagación de los rayos luminosos y de ahí minimizar los fenómenos de dispersión que inducen una pérdida perjudicial de contraste.

Además, la constitución física de los vóxeles en tecnologías de fabricación aditiva usa clásicamente medios físicos que inducen variaciones de geometría para los vóxeles a lo largo del procedimiento de fabricación. Esos medios físicos pueden ser polimerización fotoinducida y/o manejo térmico que típicamente generan contracción dimensional a escala de vóxeles individuales, y también acumulación de estrés macroscópico a escala del objeto producido mediante el procedimiento de fabricación aditiva.

En cuanto a las aplicaciones ópticas, estos cambios dimensionales descritos anteriormente durante el procedimiento de fabricación, bien resultantes de cambios dimensionales a escala de los vóxeles individuales o bien procedentes de un efecto colectivo relacionado con el ensamblaje de los vóxeles, tal como acumulación de estrés, afectan directamente a las características ópticas del objeto final y su capacidad para modificar una propagación del frente de onda óptico de un modo controlado y determinista a través de toda la sección transversal de un haz que se está transmitiendo a través de una lente. Para lentes oftálmicas, estos cambios dimensionales alteran la prescripción final asociada con dichas lentes oftálmicas y que debe ser individualizada para un usuario particular.

Se ha de entender que el término "prescripción" significa un conjunto de características ópticas de potencia óptica, astigmatismo, desviación prismática y, cuando sea pertinente, de adición, determinadas por un oftalmólogo u optometrista a fin de corregir los defectos de visión de un usuario, por ejemplo, por medio de una lente colocada frente al ojo del usuario. Por ejemplo, la prescripción para una lente de adición progresiva (PAL) comprende valores de potencia óptica y de astigmatismo en el punto de visión de lejos y, cuando sea apropiado, un valor de adición. Los datos de prescripción pueden incluir datos para ojos emétopes.

Por lo tanto, otro asunto clave es que las aplicaciones oftálmicas sean capaces de producir un objeto mediante fabricación aditiva con un control suficiente de las geometrías individuales y colectivas de los vóxeles a fin de aportar un producto final cuyas geometrías estén en relación directa con la geometría asociada al archivo CAD inicial.

El documento WO2006029268A2 describe un método aditivo para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional al proyectar relaciones preseleccionadas de polímeros que tienen diferentes propiedades ópticas.

La presente invención describe un método para resolver este problema al fabricar una lente oftálmica tridimensional con un alto nivel de manejo de la homogeneidad durante la construcción de la lente oftálmica, a través de un control de dos características técnicas del vóxel:

- la capacidad para modificar su viscosidad,
- la capacidad para interdifundirse conjuntamente para proporcionar un elemento homogéneo final

Estas dos características técnicas se manejan mediante la elección del componente o los componentes usados para fabricar cada vóxel y por el tipo de tratamiento físico y/o químico aplicado a cada uno de ellos.

5 En la presente invención, los niveles de viscosidad de los vóxeles se controlan a lo largo de la secuencia de procesamiento a fin de manejar el potencial de interdifusión de especies químicas pertinentes embebidas en la formulación de los vóxeles.

10 El hecho de que se use la viscosidad como un parámetro clave para controlar la capacidad de las especies químicas embebidas para interdifundirse es particularmente interesante. El control combinado de la viscosidad y el potencial de interdifusión hace accesible una amplia gama de formulaciones de materiales monoméricos y/u oligoméricos para un esquema de producción de fabricación aditiva destinado a fabricar piezas homogéneas transparentes.

## SUMARIO DE LA INVENCION

15 La presente invención propone un método para fabricar una lente oftálmica transparente con un alto nivel de manejo de la homogeneidad a través del control de las características técnicas del vóxel, incluyendo modificación de la viscosidad, mejora de la capacidad para interdifundirse con vóxeles adyacentes y homogeneidad de la lente oftálmica final. Estas características técnicas se manejan mediante la elección de los materiales usados para fabricar los vóxeles y mediante el tratamiento físico, químico u otro aplicado a ellos. Los métodos permiten la fabricación de una lente  
20 oftálmica transparente usando fabricación aditiva al proporcionar una fidelidad geométrica de los vóxeles y una homogeneidad en masa de la lente oftálmica.

Generalmente, se proporciona un método de fabricación aditiva en el que la viscosidad del material del vóxel se incrementa en la deposición. Debido al incremento en la viscosidad, el vóxel depositado tiende a permanecer en su  
25 situación en el punto de deposición y a mantener la geometría del vóxel seleccionada. En un momento posterior, los vóxeles yuxtapuestos se interdifunden de modo que surgen vóxeles discretos separados para crear un objeto sólido homogéneo. También es posible el posprocesamiento después de la interdifusión de los vóxeles.

Más particularmente, un objeto sólido tridimensional homogéneo que comprende una lente oftálmica transparente como una lente oftálmica, por ejemplo, se crea mediante fabricación aditiva. El dispositivo de fabricación aditiva, tal como por ejemplo una impresora tridimensional, deposita uno o más vóxeles de composición líquida que tiene al menos un monómero y/u oligómero en la misma. El método incluye además dos o más tratamientos o procedimientos aplicados al monómero y/u oligómero después de la deposición: un tratamiento para incrementar la viscosidad del  
30 vóxel depositado; y un tratamiento para promover la interdifusión de vóxeles yuxtapuestos. A continuación, los vóxeles interdifundidos se polimerizan. La divulgación presenta un método de fabricación que usa una composición seleccionada de modo que se pueda inducir un incremento en la viscosidad después de la deposición del vóxel, seguido por interdifusión de vóxeles espontánea o inducida de al menos uno de los componentes de la composición.

Después de la deposición de un primer vóxel (o grupo de vóxeles), un primer tratamiento incrementa la viscosidad de los vóxeles de modo que permanezcan sustancialmente donde se depositaban y tengan suficiente cohesión para soportar vóxeles depositados posteriormente. Después de la deposición de un segundo vóxel (o grupo de vóxeles), el monómero y/u oligómero procedente del primer vóxel (o grupo de vóxeles) se difunde en el segundo vóxel (o grupo de vóxeles) bien espontáneamente o bien bajo la aplicación de un segundo tratamiento. Opcionalmente, el segundo  
40 tratamiento puede polimerizar o incrementar la viscosidad de la combinación de vóxeles resultante. Estas etapas se pueden repetir durante varias deposiciones secuenciales. Un tratamiento final opcional, tal como fotopolimerización, se puede producir después de cada deposición de los vóxeles.

Por lo tanto, en una primera realización, un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas

- 50 /1/ constituir al menos un vóxel de una composición líquida (A) en un estado 1a;
- /2/ incrementar, de 5 a 20 veces a través de un procedimiento, la viscosidad de al menos uno de dichos vóxeles constituidos de una composición líquida (A) para llevarla desde un estado 1a hasta un estado 2a;
- /3/ constituir al menos un vóxel de una composición líquida (B) en un estado 1b;
- 55 /4/ interdifundir espontáneamente o a través de un tratamiento físico y/o químico al menos un vóxel de una composición líquida (A) en estado 2a con (i) un vóxel de una composición líquida (A) en un estado 1a o 2a, con

(ii) un vóxel de una composición líquida (B) en un estado 1b o con (iii) un vóxel de una composición líquida (B) cuya viscosidad se incrementa desde el estado 1b hasta un estado 2b, para crear un elemento intermedio (n);

5 /5/ repetir, (X) veces, al menos una de las etapas seleccionadas de /1/, /2/, /3/ y /4/ para formar un elemento intermedio (n+(X)) hasta que se obtiene una lente oftálmica transparente tridimensional, y, cuando se repiten al menos dos etapas de dichas etapas, dichas al menos dos etapas se pueden repetir en el mismo orden que se cita o en un orden diferente según el compuesto o los compuestos químicos implicados en dicha composición líquida (A) y dicha composición líquida (B); y

10 /6/ opcionalmente aplicar al menos un postratamiento después de al menos una etapa seleccionada de la etapa /3/, /4/ y /5/ para mejorar la homogeneización de al menos uno de los elementos intermedios de (n) a (n+(X)) y/o de la lente oftálmica transparente.

Un objetivo de la invención es proporcionar un método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional según la primera realización y que comprende las siguientes etapas:

/1/ constituir un primer vóxel de una composición líquida (A) en un estado 1a;

/2/ constituir un nuevo vóxel, adyacente a dicho primer vóxel, de una composición líquida (B) hasta un estado 1b;

15 /3/ incrementar la viscosidad de dicho primer vóxel antes de la etapa /2/ y de dicho nuevo vóxel antes de la etapa /4/ para llevarlos respectivamente hasta un estado 2a y hasta un estado 2b;

/4/ interdifundir dicho primer vóxel y dicho nuevo vóxel, al someterlos a un tratamiento físico y/o químico, para crear un elemento intermedio (n) en un estado 3 al fusionar los dos vóxeles;

20 /5/ repetir, (X) veces, las etapas /2/ a /4/ respectivamente al aplicar dichas etapas de "incremento de la viscosidad" e "interdifusión" a cada nuevo vóxel y al elemento intermedio para formar un elemento intermedio (n+(X)) hasta que se obtiene una lente oftálmica transparente tridimensional; y

/6/ opcionalmente aplicar al menos un postratamiento después de al menos una etapa seleccionada de la etapa /3/, /4/ y /5/ para mejorar la homogeneización del elemento o los elementos intermedios desde (n) hasta (n+(X)) para proporcionar la lente oftálmica transparente.

25 Un objetivo adicional de la invención es proporcionar un método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional según los objetivos de la primera realización que se define anteriormente, que comprende además:

- una etapa /3A/ que incrementa la viscosidad después de la etapa /4/ y que se aplica al elemento intermedio que es el resultado de la etapa /4/.

Según la invención, se entiende que en las diversas realizaciones:

- 30
- la composición líquida (A) y la composición líquida (B) son idénticas o diferentes; y
  - cada nuevo vóxel puede estar comprendido bien por una composición líquida (A) o bien por una composición líquida (B), o alternativamente una composición líquida (A) y a continuación una composición líquida (B).

Más particularmente, las dos realizaciones siguientes pueden representar una ejecución ventajosa de la invención:

- 35
- En donde, durante la etapa /5/, cada nuevo vóxel comprende alternativamente una composición líquida (A) y una composición líquida (B), y en donde la composición líquida (A) y la composición líquida (B) son diferentes.
  - En donde, durante la etapa /5/, cada nuevo vóxel comprende una composición líquida (A), y en donde la composición líquida (A) en la etapa /1/ y la composición líquida (B) en la etapa /2/ son idénticas.

La etapa o las etapas de incremento de la viscosidad se pueden conseguir mediante procedimientos tales como:

- un procedimiento de reticulación, que se podría iniciar mediante una reacción catiónica, mediante una reacción por radicales libres o mediante una reacción de condensación al aplicar luz activadora o un tratamiento térmico a la composición líquida;
- un procedimiento de evaporación, y más particularmente la evaporación del disolvente comprendido en la composición líquida; y
- un procedimiento que consiste en someter la composición líquida a una temperatura que está por debajo de la temperatura usada en la etapa de deposición del vóxel.

Hay una realización de la invención en la que cada etapa de incremento de la viscosidad en un método puede ser idéntica o diferente.

La etapa o etapas de interdifusión se pueden promover mediante procedimientos seleccionados de:

- una interdifusión espontánea; y
- una interdifusión inducida, que representa un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en exposición a radiación, agitación mecánica, disminución de la masa molecular del vóxel y exposición a un disolvente.

La exposición a radiación se puede realizar, por ejemplo, a través de calentamiento, convección calentada, calentamiento con infrarrojos, microondas. La disminución de la masa molecular del vóxel se obtiene principalmente a través de reacciones químicas reversibles tales como, por ejemplo, Diels-Alders, unión por enlaces de hidrógeno o quelación.

Se anticipa que la interdifusión espontánea satisfactoria requiere que la composición del vóxel esté por debajo de una viscosidad específica en condiciones ambientales o de laboratorio para dar como resultado una difusión "suficientemente rápida" entre vóxeles yuxtapuestos para que se alcancen propiedades mecánicas y ópticas deseables. Existe el mismo requisito para la interdifusión entre el vóxel y el elemento intermedio o entre un elemento o elementos intermedios.

Según esto, en la realización anterior de la presente, se entiende que cada etapa de interdifusión es idéntica o diferente.

También es un objetivo de la invención cuando la etapa o las etapas de postratamiento se seleccionan del procedimiento:

- un procedimiento de reticulación, que se podría iniciar mediante una reacción catiónica, mediante una reacción de radicales libres o mediante una reacción de condensación al aplicar luz activadora o un tratamiento térmico a la composición líquida;
- un procedimiento de recocido; y

- un procedimiento de secado mediante tratamiento térmico o extracción de disolvente.

Según esto, en la realización anterior de la presente, se entiende que cada etapa de postratamiento es idéntica o diferente.

Según el método de la presente invención, la etapa de incremento de la viscosidad es capaz de incrementar la viscosidad inicial de la composición líquida de 5 veces a 20 veces, siendo la viscosidad final de la lente oftálmica fabricada por dicho método mayor de 50.000 cPs a 25°C.

En relación a la etapa o etapas de "incremento de la viscosidad", para una realización de la invención, esta etapa comprendía un procedimiento de reticulación representa un procedimiento de fotopolimerización o termopolimerización en el que la composición líquida comprende:

- al menos un monómero y/u oligómero que comprende al menos un grupo reactivo seleccionado de epoxi, tioepoxi, epoxisilano, (met)acrilato, vinilo, uretano, tiouretano, isocianato, mercapto y alcohol, y preferentemente seleccionado de epoxi, epoxisilano y (met)acrilato; y
- al menos un iniciador que es capaz de ser activado por luz activadora o temperatura activadora, seleccionándose dicho iniciador de un iniciador catiónico y un iniciador de radicales libres; y

- en donde el iniciador activado es capaz de iniciar la activación de al menos un grupo reactivo procedente del monómero y/u oligómero para generar su reacción de polimerización a través de un procedimiento de propagación.

En cuanto a la composición o las composiciones líquidas incorporadas para constituir un vóxel, el método comprende una realización en la que la composición líquida (A) y (B) comprendía:

- al menos una mezcla de dos monómeros y/u oligómeros que comprenden cada uno de ellos grupos reactivos diferentes en los que al menos un grupo reactivo del primer monómero y/u oligómero es capaz de incrementar su viscosidad mediante un procedimiento de fotopolimerización y un grupo reactivo del segundo monómero es capaz de incrementar su viscosidad mediante un procedimiento de fotopolimerización o mediante un procedimiento de termopolimerización; y
- al menos una mezcla de dos iniciadores, siendo capaz el primer iniciador de activar el al menos un grupo reactivo de dicho primer monómero mediante tratamiento de luz activadora, siendo capaz el segundo iniciador de activar el al menos un grupo reactivo de dicho segundo monómero mediante tratamiento térmico o mediante tratamiento con luz activadora que es diferente de la luz activadora previa.

Según la invención, existe otra realización en la que las etapas de constitución de vóxeles comprenden una etapa de constituir alternativamente vóxeles basándose en dos composiciones líquidas (A) y (B) diferentes:

- una composición líquida (A) que comprende al menos un monómero y/u oligómero con dos familias de grupos reactivos, siendo una familia capaz de ser activada por fotopolimerización en presencia de un fotoiniciador, preferentemente seleccionado de un fotoiniciador catiónico;
- una composición líquida (B) que comprende al menos el mismo monómero y/u oligómero de dicha primera composición y un iniciador que es diferente de dicho primer fotoiniciador y es capaz de ser activado mediante fotopolimerización o mediante termopolimerización.

En un modo preferido, la realización anterior de la presente es tal que dicha composición líquida (B) comprende un fotoiniciador que es capaz de ser activado mediante la fotopolimerización, siendo dicho fotoiniciador:

- bien un iniciador catiónico que es activable mediante irradiación hasta una longitud de onda y/o intensidad de luz activadora diferente que la luz activadora usada para activar el iniciador de la composición líquida (A);
- o bien un iniciador de radicales libres;
- siendo preferentemente dicho fotoiniciador un iniciador de radicales libres.

En otra realización según la invención, el método es tal que:

\* la etapa de constituir un vóxel comprende el uso de:

- bien una composición líquida comprendida por al menos un monómero y/u oligómero que comprende al menos un grupo reactivo seleccionado de epoxi, tioepoxi, (met)acrílico y (met)acrilato, al menos un iniciador catiónico o un iniciador de radicales libres, y un disolvente o una mezcla de disolvente;

- o bien la composición líquida representa un polímero termoplástico disuelto en un disolvente;

\* y la etapa de incrementar la viscosidad comprende un procedimiento de evaporación que se realiza después de cada etapa de constitución de un vóxel de composición líquida para crear vóxeles estables.

También existe una realización de la invención en la que el método comprende las siguientes etapas:

a- una etapa de constitución de un primer vóxel en la que la composición líquida (A) representa un polímero termoplástico disuelto en un disolvente en un estado 1a;

b- una etapa de incremento de la viscosidad mediante un procedimiento de evaporación para terminar dicho vóxel como un vóxel estable de composición líquida (A) hasta un estado 2a;

c- una etapa de constitución de un nuevo vóxel adyacente de una composición líquida (B), idéntica a dicha composición líquida (A), hasta un estado 1b;

5 d- una etapa de interdifusión mediante difusión espontánea de dicho nuevo vóxel con dicho primer vóxel, para crear un elemento intermedio (n);

e- una etapa de incremento de la viscosidad mediante un procedimiento de evaporación para terminar dicho elemento intermedio (n) como un elemento estable;

10 f- una etapa de repetición X veces de las etapas b a e, hasta la constitución de un elemento intermedio (n+(X));

15 g- una etapa de postratamiento, como calentamiento mediante convección o uso de irradiación infrarroja, que se aplica para potenciar la homogeneización dentro de dicho elemento intermedio (n+(X)) y para producir una lente oftálmica transparente tridimensional.

También existe una realización de la invención en la que el método comprende las siguientes etapas:

20 - constituir un primer vóxel de composición líquida (A) que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero epoxídico o tioepoxídico o un monómero y/u oligómero acrílico o (met)acrílico, b) un disolvente o mezcla de disolvente c) y un fotoiniciador seleccionado preferentemente de un iniciador catiónico para el monómero y/u oligómero epoxídico o tioepoxídico y de un iniciador de radicales libres para el monómero y/u oligómero acrílico y (met)acrílico, en un estado 1a;

- incrementar la viscosidad al evaporar una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, y para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;

25 - repetir x veces las dos primeras etapas precedentes con nuevos vóxeles hasta una cantidad deseada;

- interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados bien mediante una interdifusión espontánea o bien mediante un procedimiento de termodifusión mediante convección calorífica o radiación infrarroja hasta constituir un elemento intermedio (n+x) que representa parte de la lente oftálmica transparente;

30 - repetir (X-x) veces todas las etapas precedentes con nuevos vóxeles hasta constituir un elemento intermedio (n+(X)) ;

- aplicar un procedimiento de postratamiento mediante luz activadora UV para curar dichos elementos intermedios para obtener la lente oftálmica transparente tridimensional.

35 También es un objetivo de la invención un método en el que la lente oftálmica tridimensional se fabrica mediante una tecnología de fabricación aditiva seleccionada de estereolitografía, estereolitografía con estarcido, estereolitografía de proyección con estarcido, inyección de polímeros y modelado por deposición con fusión.

La lente oftálmica transparente tridimensional fabricada mediante un método según cualquiera de las realizaciones previas se puede tratar adicionalmente para obtener una lente oftálmica con al menos un valor añadido. Entonces, según esto, la invención comprende un método que comprende la etapa o etapas adicionales:

40 - añadir al menos un revestimiento funcional y/o una película funcional, sobre al menos una cara de la lente oftálmica;

45 - seleccionándose la funcionalidad de dicho revestimiento y/o dicha película de un filtro antiimpactos, antiabrasión, antimanchas, antiestático, antirreflexivo, antiniebla, antilluvia, de autocalentamiento, de polarización, de tinte, fotocrómico y de longitud de onda selectivo que se podría obtener a través de un filtro de absorción o un filtro de reflexión;

- dicha funcionalidad se puede añadir mediante al menos un procedimiento seleccionado de revestimiento por inmersión, revestimiento giratorio, revestimiento por pulverización, deposición a vacío, un procedimiento de transferencia o un procedimiento de estratificación.

50 La lente oftálmica transparente tridimensional, fabricada según una realización de la presente invención, representa una lente oftálmica seleccionada de una lente en bruto, una lente semiacabada y una lente acabada. Dicha lente oftálmica transparente tridimensional también puede representar una lente seleccionada de una lente afocal, unifocal,



bifocal, trifocal y progresiva, siendo capaz dicha lente oftálmica de ser montada bien en una montura tradicional que comprende dos lentes oftálmicas distintas, una para el ojo derecho y una para el ojo izquierdo, o bien en una máscara, una visera, un visor de casco o unas gafas de protección, en donde una lente oftálmica hace frente simultáneamente a los ojos derecho e izquierdo, y dicha lente oftálmica se puede producir con una geometría tradicional como un círculo o se puede producir para que se adapte a la geometría de la montura pretendida.

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

Más detalles relativos a las diversas realizaciones de la invención se describirán en la parte de descripción detallada de la invención, sin ninguna limitación al método general descrito anteriormente en la presente.

#### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS:

Las ventajas, la naturaleza y diversas particularidades adicionales de la invención se apreciarán más a fondo al considerar las realizaciones ilustrativas que se van a describir ahora con detalle en relación con los dibujos adjuntos. En los dibujos, números de referencia parecidos indican componentes similares en todas las vistas:

La FIG. 1 es un organigrama relativo a la primera realización de la presente invención

La FIG. 2 es un organigrama relativo a una realización específica según la reivindicación 2.

La FIG. 3 representa una realización específica de la invención en la que la estereolitografía representa una tecnología particularmente pertinente para ejecutar esta realización.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

Las palabras o los términos usados en la presente tienen su significado simple normal en el campo de esta divulgación, excepto en la medida que se defina explícitamente y claramente en esta divulgación o a menos que el contexto específico requiera de otro modo un significado diferente.

Si existe algún conflicto en los usos de una palabra o término en esta divulgación y una o más patentes u otros documentos, se deben adoptar las definiciones que sean coherentes con esta memoria descriptiva.

Las palabras "que comprende", "que contiene", "que incluye", "que tiene" y todas sus variaciones gramaticales pretenden tener un significado abierto no limitativo. Por ejemplo, una composición que comprende un componente no la excluye de tener componentes adicionales, un aparato que comprende una pieza no lo excluye de tener piezas adicionales y un método que tiene una etapa no lo excluye de tener etapas adicionales. Cuando se usen estos términos, las composiciones, los aparatos y los métodos que "consisten esencialmente en" o "consisten en" los componentes, las piezas y las etapas especificados se incluyen y divulgan específicamente. Según se usa en la presente, las palabras "que consiste esencialmente en" y todas sus variaciones gramaticales están destinadas a limitar el alcance de una reivindicación a los materiales o las etapas especificados y los que no afecten materialmente a la característica o las características básicas y nuevas de la invención reivindicada.

Los artículos indefinidos "un" o "uno/a" significan uno o más de uno del componente, la pieza o la etapa que el artículo introduce.

Siempre que se divulgue un intervalo numérico de grado o medida con un límite inferior y un límite superior, también está destinado a ser divulgado específicamente cualquier número y cualquier intervalo que se encuentre dentro del intervalo. Por ejemplo, se ha de entender que todos los intervalos de valores (en la forma "de a a b" o "de alrededor de a a alrededor de b" o "de alrededor de a a b", "de aproximadamente a a b" y cualesquiera expresiones similares, donde "a" y "b" representan valores numéricos de grado o medida) indican todos los números e intervalos abarcados dentro del intervalo más amplio de valores, e incluyendo los propios valores "a" y "b".

Términos tales como "primero", "segundo", "tercero", etc. se pueden asignar arbitrariamente y meramente están destinados a diferenciar entre dos o más componentes, piezas o etapas que por lo demás son similares o correspondientes en naturaleza, estructura, función o acción. Por ejemplo, las palabras "primero" y "segundo" no sirven a otro propósito y no son parte del nombre o la descripción del nombre o los términos descriptivos siguientes. El mero uso del término "primero" no requiere que haya un "segundo" componente, pieza o etapa similar o correspondiente. De forma similar, el mero uso de la palabra "segundo" no requiere que haya ningún "primer" o "tercer" componente, pieza o etapa similar o correspondiente. Además, se ha de entender que el mero uso del término "primero" no requiere que el elemento o la etapa sea el primero en cualquier secuencia, sino meramente que es al menos uno de los elementos o etapas. De forma similar, el mero uso de los términos "primero" y "segundo" no requiere necesariamente

ninguna secuencia. Según esto, el mero uso de estos términos no excluye elementos o etapas intermedios entre los elementos o etapas "primero" y "segundo", etc.

Según se usa en la presente, "fabricación aditiva" significa una tecnología de fabricación como la definida en el estándar internacional ASTM 2792-12, que describe un procedimiento de ligar materiales para elaborar objetos sólidos tridimensionales a partir de un modelo digital tridimensional. El procedimiento se denomina "impresión tridimensional" o "impresión de materiales" puesto que se disponen capas sucesivas una sobre otra. Los materiales de impresión incluyen líquidos, polvos y materiales laminares, a partir de los cuales se construye una serie de capas transversales. Las capas, que corresponden a las secciones transversales virtuales procedentes del modelo de CAD, se ligan o se fusionan automáticamente para crear el objeto tridimensional sólido. La fabricación aditiva incluye, pero no se limita a, métodos de fabricación tales como estereolitografía, estereolitografía con estarcido, estereolitografía de proyección con estarcido, inyección de polímeros, sinterización láser con barrido (SLS), fusión láser con barrido (SLM) y modelado por deposición con fusión (FDM). Las tecnologías de fabricación aditiva comprenden procedimientos que crean objetos sólidos tridimensionales por yuxtaposición de elementos o partículas volumétricos según una disposición predeterminada, típicamente definida en un archivo CAD (diseño asistido por ordenador). La yuxtaposición se entiende como operaciones secuenciales incluyendo construir una capa de material sobre una capa de material construida previamente y/o colocar un elemento volumétrico de material cerca de un elemento volumétrico de material previamente depositado.

Uno de estos métodos de fabricación aditiva emplea un cabezal de impresora tal como una impresora de inyección de tinta o inyección de polímero que deposita unidades discretas (vóxeles) de una composición sobre un sustrato o un vóxel previamente depositado. Típicamente, los vóxeles se depositan como capas, con las capas sucesivas interdifundidas y convertidas en una composición de vóxeles geoméricamente estables. En la impresión por inyección, una etapa crítica es mantener la conformación del vóxel. A continuación, la conformación del vóxel se convierte en un sólido mediante curado UV o térmico, por ejemplo. Estos procedimientos de impresión son particularmente compatibles con las composiciones líquidas descritas en la presente.

Otro método implica una pila o baño de líquido polimerizable o curable. Una sección transversal seleccionada de una capa del líquido se cura, tal como mediante exposición a radiación UV. A continuación una capa adicional del líquido curable se constituye o deposita sobre la primera capa, y el procedimiento se repite gradualmente, construyendo el elemento sólido tridimensional deseado. Esta tecnología se conoce bien como estereolitografía y sus derivados.

Según se usa en la presente, "homogeneidad" se refiere a la ausencia de un material de lente en masa, de cualquier variación del índice de refracción del material que pudiera inducir una dispersión, turbidez, difracción, distorsión y/o estriación notables en el intervalo espectral visible. En particular, homogeneidad se refiere a un material de lente en masa que comprende vóxeles constituidos de la misma composición líquida o una diferente, mostrando cada vóxel el mismo grado de polimerización final.

Según se usa en la presente, un "estado", tal como "estado 1a", "estado 2a", "primer estado", etc., se refiere a la composición química y las propiedades físicas de la composición mencionada. Por ejemplo, se puede hacer referencia a un "estado 1a" de una composición líquida (A), que es líquida para el uso en una máquina de fabricación aditiva, y a continuación a un "estado 2a" más viscoso después de que se haya incrementado (parcialmente o totalmente) la viscosidad. Se entiende lo mismo para una composición líquida (B) que pasa de un "estado 1b" a un "estado 2b".

Según se usa en la presente, "vóxel" significa un elemento volumétrico. Un vóxel es una conformación geométrica distinguible que es parte de un espacio tridimensional. Según se usa en la presente, "vóxel" se puede referir a un elemento individual que, en combinación con otros vóxeles, define un elemento intermedio que podría ser una capa del interior del espacio. Adicionalmente, el término "vóxel", según se usa en la presente, se puede aplicar a un elemento intermedio que es parte del espacio tridimensional. Esto es, un solo vóxel puede comprender una capa del espacio tridimensional, más particularmente cuando la tecnología de fabricación aditiva usada se base en tecnologías de estereolitografía. Un vóxel particular se puede identificar por las coordenadas x, y y z de un punto seleccionado de geometría en la conformación, tal como una esquina, un centro, etc., o por cualquier otro medio conocido en la técnica.

Según se menciona anteriormente en la presente, la presente invención comprende 3 acciones principales, aplicadas a una composición líquida para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional, como las siguientes:

A/ Incremento de la viscosidad

B/ Interdifusión de vóxeles

C/ Postratamiento que podría ser opcional.

Según la invención, y dependiendo de la ejecución de la tecnología de fabricación aditiva, dichas tres acciones principales se pueden conseguir voxel a voxel, línea a línea, capa a capa, y/o después de que se hayan formado todas las capas deseadas para producir dicha lente oftálmica transparente tridimensional.

5 Se describirán ahora más detalles de realización para cada etapa principal del método según la invención.

La etapa que consiste en incrementar la viscosidad del voxel comprende un doble objetivo: en primer lugar mantener la integridad y la geometría de cada voxel creado durante el método, para garantizar que cada voxel represente un objeto tridimensional. Esta característica es obligatoria para ser capaz de controlar la geometría de la lente oftálmica tridimensional final.

Según la naturaleza de la especie reactiva que comprende la composición líquida usada para constituir cada voxel, la presente invención comprende dos enfoques principales relativos a la etapa que consiste en incrementar la viscosidad:

- 15 - un enfoque (Enfoque 1) consiste en incrementar parcialmente la viscosidad del voxel o elemento intermedio, para garantizar su integridad tridimensional y también mantener un cierto nivel de movilidad de la especie reactiva comprendida en la composición líquida. La movilidad de la especie reactiva depende de su carga y su tamaño, pero también del ambiente en el que funciona, y su viscosidad. Este enfoque se detallará más tarde en la memoria descriptiva. No obstante, se puede apreciar que este primer enfoque es particularmente ventajoso cuando se usa según la presente invención un método en el que diversos voxels comprendían composiciones líquidas que son diferentes, y/o en donde el incremento de la viscosidad se maneja mediante un procedimiento de reticulación;
- 20 - un segundo enfoque (Enfoque 2) consiste en incrementar la viscosidad del voxel casi hasta la viscosidad del estado sólido de la composición líquida, para garantizar en primer lugar la integridad tridimensional de este voxel. Este enfoque se detallará más tarde en la memoria descriptiva. No obstante, se puede apreciar que este segundo enfoque es particularmente ventajoso cuando se usa según la presente invención un método en el que el incremento de la viscosidad se maneja mediante un procedimiento de evaporación. En este caso presente, se requiere ventajosamente un postratamiento final.

#### A/ Incremento de la viscosidad:

Según se usa en la presente, "viscosidad" se refiere a una resistencia a la deformación del fluido. Una composición líquida, adecuada para el uso en un dispositivo de fabricación aditiva, según la invención, presenta típicamente una viscosidad comprendida de 40 a 100 cPs a 25°C; Cuando la composición líquida comprenda polímero termoplástico en lugar de monómero y/u oligómero, la viscosidad inicial podría ser superior hasta 1500 cPs a 25°C. La viscosidad entre la composición líquida cuando se constituye un voxel y después de la etapa de incremento de la viscosidad se incrementa de 5 veces a 20 veces.

35 La viscosidad de la lente oftálmica fabricada mediante un método de la invención corresponde al estado sólido de dicha lente oftálmica, que típicamente es mayor de 50.000 cPs a 25°C.

En la presente invención, la frase "constituye un voxel" y sus derivados se podría entender como:

- 40 - depositar una gotícula de composición líquida en un sustrato, a través de un cabezal de inyección de tinta; en este caso la tecnología de fabricación aditiva usada es inyección de polímeros y la gotícula representa un voxel.
- aplicar una composición líquida como una capa delgada a una superficie de un baño y realizar la polimerización selectiva de dicha composición; en este caso la tecnología de fabricación aditiva usada es estereolitografía [estereolitografía, estereolitografía con estarcido o estereolitografía de proyección con estarcido] y la capa representa un voxel.
- 45 - depositar la composición líquida como un cordel fundido en una superficie; en este caso la tecnología de fabricación aditiva es modelado por deposición con fusión o FDM.

En una realización de la invención, el método para fabricar una lente oftálmica tridimensional representa un método en el que la etapa que consiste en incrementar la viscosidad del voxel o los elementos intermedios comprende una etapa seleccionada de reticular la especie reactiva de la composición líquida, evaporar al menos una porción de disolvente de la composición líquida y disminuir la temperatura de dicha composición obtenida de voxels depositados secuencialmente. La evaporación del disolvente se podría obtener notablemente mediante vacío, mediante calentamiento o mediante extracción. Un modo preferido según la tecnología de fabricación aditiva es evaporar el disolvente mediante calentamiento, como calentamiento por convección, calentamiento por infrarrojos, siendo estos dos tipos de procedimientos muy capaces de ser aplicados en una zona localizada específica, esta zona puede corresponder a un voxel, por ejemplo.

Según se usa en la presente, polimerización/polimerizar/polimerizable se refiere a una reacción química que produce la unión de dos o más monómeros y/u oligómeros para formar un polímero. Polimerización y todas las variaciones gramaticales incluyen composiciones fotopolimerizables y/o termopolimerizables. Fotopolimerizable significa una polimerización que se produce al exponer una composición a luz activadora. Termopolimerizable significa una polimerización que se produce al exponer la composición a una variación de temperatura.

Según se usa en la presente, curado se refiere a un procedimiento químico para convertir un monómero o un oligómero en un polímero de masa molar superior y a continuación en una red.

Según se usa en la presente, una "composición líquida" se refiere a una mezcla de compuestos que comprende al menos un monómero y/u oligómero y al menos un iniciador.

Según se usa en la presente, "monómero" y/u "oligómero" se refieren a un compuesto químico que comprende al menos un grupo reactivo capaz de reaccionar a luz activadora y/o temperatura en presencia de un iniciador. Más detalles relativos a un "grupo reactivo" que esté implicado se describirán más tarde en las presentes memorias descriptivas.

Según se usa en la presente, "luz activadora" se refiere a radiación actínica y luz visible. La luz activadora puede efectuar un cambio químico. La luz activadora puede incluir luz ultravioleta (p. ej., luz que tiene una longitud de onda entre alrededor de 300 nm y alrededor de 400 nm), luz actínica, luz visible o luz infrarroja. Generalmente, cualquier longitud de onda de luz capaz de efectuar un cambio químico se puede clasificar como activadora. Los cambios químicos se pueden manifestar de un número de formas. Un cambio químico puede incluir, pero no se limita a, cualquier reacción química que haga que tenga lugar una polimerización.

Según se usa en la presente, un iniciador representa un fotoiniciador o un termoiniciador.

Un fotoiniciador representa una molécula empleada sola o en un sistema químico (que implica dos o más moléculas) que absorba luz y forme especies iniciadoras reactivas. A continuación, mediante absorción de luz, un fotoiniciador genera una especie reactiva (ion o radical) e inicia una reacción o transformación química.

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

La composición líquida según la invención también puede contener aditivos usados convencionalmente en composiciones destinadas a fabricar elementos ópticos y oftálmicos, en proporciones estándar, a saber, inhibidores, colorantes, absorbentes UV, fragancias, desodorantes, agentes tensioactivos, surfactantes, aglutinantes, antioxidantes y agentes antiamarilleamiento.

#### B-C/ Interdifusión y Postratamiento de los Vóxeles

Según se usa en la presente, "interdifundir", y derivados, significa el movimiento de al menos un ion, molécula, porción de una molécula o porción de una cadena polimérica desde el espacio ocupado por un vóxel al espacio ocupado por un vóxel yuxtapuesto que contacta físicamente. La interdifusión se puede producir espontáneamente o se puede inducir mediante tratamiento mecánico, físico o químico. Por ejemplo, un tratamiento mecánico incluye agitación, tal como mediante exposición a energía ultrasónica, un dispositivo vibratorio de alta frecuencia, etc., que promueven la mezcladura de los límites de los vóxeles. La macrodifusión es un método mecánico en el que los vóxeles se combinan o "frotan" mediante vibraciones de una mesa, especialmente cuando estas vibraciones se producen en el momento de la deposición, dando como resultado un contacto íntimo de vóxel con vóxel. Un tratamiento físico ejemplar incluye un tratamiento térmico mediante exposición a radiación térmica, de infrarrojos, de microondas, etc. Un tratamiento térmico incrementa la temperatura por encima del punto de transición vidrio-líquido (T<sub>g</sub>) del dominio de alta viscosidad en los vóxeles y promueve la interdifusión. Un tratamiento químico ejemplar incluye una reacción química entre especies reactivas de la composición. La masa molecular de los polímeros presentes en los vóxeles se puede reducir, tal como mediante químicas de dos vías o reacciones reversibles, para promover la interdifusión. Entonces, según el procedimiento de interdifusión, un objetivo de la invención es un método que comprende la etapa de constituir un vóxel en donde la composición líquida representa un polímero termoplástico disuelto en un disolvente. Ventajosamente, el polímero termoplástico se selecciona de poliestireno, policarbonato y poli(metacrilato de metilo), y preferentemente poliestireno y poli(metacrilato de metilo), con el disolvente seleccionado de tolueno, metil-isobutil-cetona, anisol, lactato de etilo, acetona y acetato de etilo. En esta realización, la etapa para incrementar la viscosidad del vóxel o elemento intermedio se maneja preferentemente a través de un "enfoque 2", según se menciona anteriormente en la presente, usando un procedimiento de evaporación. Entonces, en una realización preferida de este método, después de la constitución de un primer vóxel de polímero termoplástico disuelto en su disolvente apropiado en un estado 1a, se realiza una etapa de evaporación para incrementar la viscosidad de dicho vóxel para terminar un vóxel estable de composición hasta un estado 2a que ahora está parcialmente disuelto. Un segundo vóxel adyacente del mismo polímero termoplástico y el mismo disolvente se constituye en un estado 1b. El disolvente contenido en dicho segundo

vóxel es capaz de difusión espontánea a dicho primer vóxel, para crear un elemento intermedio. Después de repetir estas etapas anteriores hasta la constitución del elemento final, se realiza una etapa de postratamiento, como calentamiento por convección o uso de radiación infrarroja, para potenciar la interdifusión dentro del elemento final y producir una lente oftálmica transparente según la invención.

Se describirán ahora con más detalles diferentes materiales químicos que se podrían usar según la invención.

#### Composición líquida:

Por extensión, según la invención, una composición líquida podría incluir un polímero termoplástico. Por polímero termoplástico, se entiende una resina termoplástica seleccionada de poli((met)acrilato de metilo), policarbonato, combinaciones de policarbonato/poliéster, poliamida, poliéster, poliestireno, copolímeros olefinicos cíclicos, poliuretano, polisulfona y sus combinaciones.

Se describirá ahora con más detalles una lista de iniciadores monoméricos y/u oligoméricos que se podrían usar en la presente invención:

#### ❖epoxi, tioepoxi:

Los monómeros epoxídicos se clasifican bien como aromáticos (tales como los epóxidos bisfenol A y F) o bien alifáticos. Los epóxidos alifáticos son inferiores en viscosidad. Los epóxidos alifáticos tanto pueden ser hidrocarburos completamente saturados (alcanos) como pueden contener dobles o triples enlaces (alquenos o alquinos). También pueden contener anillos que no son aromáticos. Un epóxido también puede ser monofuncional o polifuncional, y este epóxido puede ser de la familia del alcoxisilanoepóxido.

Los monómeros epoxídicos polifuncionales no alcoxisilánicos se pueden seleccionar del grupo que consiste en éter tetraglicidílico de diglicerol, éter tetraglicidílico de pentaeritritol, éter poliglicidílico de sorbitol, éter poliglicidílico de poliglicerol, éter poliglicidílico de pentaeritritol tal como éter tetraglicidílico de pentaeritritol éter triglicidílico de trimetiloletano, éter triglicidílico de trimetilolmetano, éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter triglicidílico de trifenilolmetano, éter triglicidílico de trisfenol, éter triglicidílico de tetrafeniloletano, éter tetraglicidílico de tetrafeniloletano, éter triglicidílico de p-aminofenol, éter triglicidílico de 1,2,6-hexanotriol, éter triglicidílico de glicerol, éter triglicidílico de diglicerol, éter triglicidílico de etoxilato de glicerol, éter triglicidílico de aceite de ricino, éter triglicidílico de glicerina propoxilado, éter diglicidílico de etilenglicol, éter diglicidílico de 1,4-butanodiol, éter diglicidílico de neopentilglicol, éter diglicidílico de ciclohexanodimetanol, éter diglicidílico de dipropilenglicol, éter diglicidílico de polipropilenglicol, éter diglicidílico de dibromoneopentilglicol, éter diglicidílico de bisfenol A hidrogenado, 3,4-epoxíciclohexilcarboxilato de (3,4-epoxíciclohexano)metilo y sus mezclas.

Los monoepoxisilanos están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, beta-(3,4-epoxíciclohexil)-etiltrimetoxisilano, (gamma-glicidoxipropiltrimetoxisilano), (3-glicidoxipropil)-metil-dietoxisilano y gamma-glicidoxipropilmetildietoxisilano. Estos monoepoxisilanos disponibles comercialmente se listan solamente como ejemplos, y no están destinados a limitar el alcance amplio de esta invención. Ejemplos específicos del alquiltrialcoxisilano o tetraalcoxisilano adecuados para la presente invención incluyen metiltrimetoxisilano, etiltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, feniltrimetoxisilano, metiltriethoxisilano, etiltriethoxisilano.

#### ❖(met)acrilato:

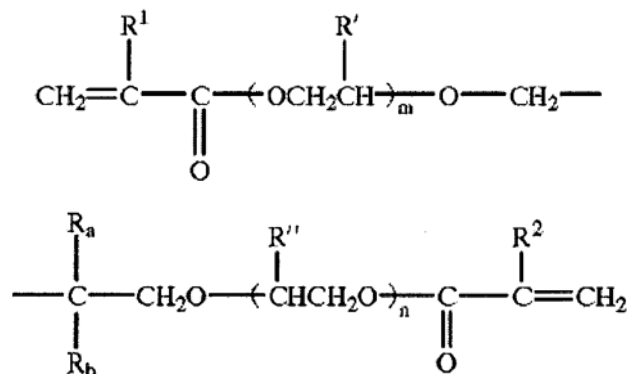
Según se usa en la presente invención, el término acrilato y acrílico se refería a la misma funcionalidad química. La palabra "met" entre paréntesis como "(met)" asociado al término acrilato especifica que con relación a una molécula o a una familia de moléculas, la función acrilato  $\text{H}_2\text{C}=\text{CHC}(\text{O})-$  podría tener un grupo metilo en posición  $\alpha$  de la función etileno como  $\text{H}_2\text{C}=\text{C}(\text{CH}_3)\text{C}(\text{O})-$ .

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

Los dos, tres, cuatro o seis grupos funcionales (met)acrílicos se seleccionan del grupo que consiste en triacrilato de pentaeritritol, tetraacrilato de pentaeritritol, diacrilato de tetraetilenglicol, diacrilato de dietilenglicol, diacrilato de trietilenglicol, di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de tripropilenglicol, diacrilato de dipropilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, triacrilato de trimetiloletano, triacrilato de trimetilolmetano, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de 1,2,4-butanotriol, triacrilato de isocianurato de tris(2-hidroxietilo), tetraacrilato de ditrimetilolpropano, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, triacrilato de trifenilolmetano, triacrilato de trisfenol, triacrilato de tetrafeniloletano, triacrilato de 1,2,6-hexanotriol, triacrilato de glicerol, triacrilato de diglicerol, triacrilato de etoxilato de glicerol, diacrilato de etilenglicol, diacrilato de 1,4-butanodiol, dimetacrilato de 1,4-butanodiol, diacrilato de neopentilglicol, diacrilato de ciclohexanodimetanol, diacrilato de dipropilenglicol, diacrilato de polipropilenglicol,

hexaacrilato de dipentaeritritol, hexaacrilato de poliéster, hexaacrilato de sorbitol y hexaacrilato de poliéster modificado con ácido graso, y lo más preferiblemente es hexaacrilato de dipentaeritritol.

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



En la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R' y R'' representan, independientemente unos de otros, un átomo de hidrógeno o un radical metilo, cada uno de R<sub>a</sub> y R<sub>b</sub>, que pueden ser idénticos o diferentes, representan un grupo alquilo que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, y m y n son números enteros en los que m+n está comprendido entre 2 y 20, inclusive.

Entre los monómeros particularmente recomendados en las composiciones según la invención, de di(met)acrilato de 2x-propoxilato de 2,2-di-alquil(C2-C10)-1,3-propanodiol y di(met)acrilato de 2x-etoxilato de 2,2-di-alquil(C2-C10)-1,3-propanodiol, como por ejemplo dimetacrilato de 2x-propoxilato de 2-etil-2-n-butil-1,3-propanodiol. Monómeros (met)acrílicos como los mencionados anteriormente y su procedimiento de preparación se divulgan en el documento WO-95/11219. Este tipo de monómero es capaz de ser polimerizado mediante técnicas de fotopolimerización o técnicas de fotopolimerización y termopolimerización mixtas.

Ventajosamente, la composición que comprende este monómero (met)acrílico puede comprender otro monómero o monómeros polimerizables por una ruta radicalica, y presentar uno o más grupos funcionales (met)acrilato y/o uno o más grupos alilo. Se pueden mencionar, entre estos monómeros, mono- y di(met)acrilatos de poli(metilenglicol), mono- y di(met)acrilatos de poli(etilenglicol), mono- y di(met)acrilatos de poli(propilenglicol), mono- y di(met)acrilatos de alcóxipoli(metilenglicol) [sic], mono- y di(met)acrilatos de alcóxipoli(etilenglicol) [sic] y mono- y di(met)acrilatos de poli(etilenglicol)-poli(propilenglicol). Estos monómeros se divulgan, entre otros, en el documento Pat. EE. UU. N° 5.583.191.

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

La composición líquida según la invención y que comprende este monómero y/u oligómero de (met)acrilato también comprende un sistema para iniciar la polimerización. El sistema iniciador de la polimerización puede comprender uno o más agentes iniciadores de la polimerización térmicos o fotoquímicos o, alternativamente, preferiblemente, una mezcla de agentes iniciadores de la polimerización térmicos y fotoquímicos.

Generalmente, los agentes iniciadores se usan en una proporción de 0,01 a 5% en peso con respecto al peso total de monómeros presentes en la composición. Según se indica anteriormente, la composición comprende más preferiblemente simultáneamente un agente iniciador de la polimerización térmico y un fotoiniciador.

\* tio(met)acrilato:

Entre el monómero y/u oligómero que comprende este grupo reactivo, la presente invención puede usar notablemente monómeros funcionales de tipo mono(tio)(met)acrilato o mono- y di(met)acrilato que soportan un heterociclo de 5 a 8 miembros que consiste en átomos de hidrógeno, carbono y azufre y que tiene al menos dos átomos de azufre endocíclicos. Preferiblemente, el heterociclo tiene 6 o 7 miembros, mejor aún 6 miembros. También preferiblemente, el número de átomos de azufre endocíclicos es 2 o 3. Opcionalmente, el heterociclo puede estar condensado con un anillo aromático o policíclico C5-C8 sustituido o no sustituido, preferiblemente un anillo C6-C7. Cuando el heterociclo

de los monómeros funcionales contiene 2 átomos de azufre endocíclicos, estos átomos de azufre endocíclicos están preferiblemente en las posiciones 1-3 o 1-4 del heterociclo. Según la invención, el monómero también es preferiblemente un monómero de tio(met)acrilato. Finalmente, los monómeros según la invención tienen preferiblemente masas molares de entre 150 y 400, preferiblemente 150 y 350 y mejor aún entre 200 y 300. Un ejemplo de estos monómeros se describe en el documento US6307062.

Ventajosamente, la composición líquida que comprende estos monómeros de tio(met)acrilato puede comprender un comonómero.

Entre los comonómeros que se pueden usar con los monómeros de tipo (tio)(met)acrilato para la composiciones según la invención, se pueden mencionar monómeros vinílicos, acrílicos y metacrílicos mono- o polifuncionales.

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

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

Comonómeros que también se pueden mencionar son mono(met)acrilatos aromáticos tales como (met)acrilato de fenilo, (met)acrilato de bencilo, (met)acrilato de 1-naftilo, (met)acrilato de fluorofenilo, (met)acrilato de clorofenilo, (met)acrilato de bromofenilo, (met)acrilato de tribromofenilo, (met)acrilato de metoxifenilo, (met)acrilato de cianofenilo, (met)acrilato de bifenilo, (met)acrilato de bromobencilo, (met)acrilato de tribromobencilo, (met)acrilato de bromobenciletoxi, etoxi(met)acrilato de tribromobencilo y (met)acrilato de fenoxietilo.

El procedimiento de reticulación que es particularmente adecuado para la composición líquida basada en tio(met)acrilato solo o en combinación con al menos un comonómero, según se define anteriormente en la presente, es polimerización fotoquímica o una combinación de una polimerización fotoquímica y una reacción de condensación térmica. Un procedimiento de polimerización recomendado es una polimerización fotoquímica a través de radiación ultravioleta y preferiblemente radiación UV-A. Así, la composición también contiene fotoiniciadores y/o catalizadores de condensación. Preferiblemente, los fotoiniciadores y/o un catalizador térmico están presentes en proporciones de 0,001 a 5% en peso con relación al peso total de la composición, y aún más preferiblemente de 0,01 a 3,5%. Los fotoiniciadores que se pueden usar en una composición según la invención son, en particular, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 1-hidroxyciclohexil-fenil-cetona, 2,2-dimetoxi-1,2-difenil-1-etanona y éteres de alquilbenzoína.

❖vinil-éter:

También es adecuado un grupo vinil-éter presente como grupo reactivo para el monómero y/u oligómero. Ejemplos de este compuesto que comprende esta funcionalidad son etil-vinil-éter, propil-vinil-éter, isobutil-vinil-éter, ciclohexil-vinil-éter, 2-etilhexil-vinil-éter, butil-vinil-éter, etilenglicol-monovinil-éter, dietilenglicol-divinil-éter, butanodiol-divinil-éter, hexanodiol-divinil-éter, ciclohexanodimetanol-monovinil-éter

❖Isocianato:

Entre los monómeros y/u oligómeros de poliisocianato o isotiocianato preferidos adecuados según la presente invención, se pueden citar diisocianato o diisotiocianato de tolileno, diisocianato o diisotiocianato de fenileno, diisocianato o diisotiocianato de etilfenileno, diisocianato o diisotiocianato de isopropilfenileno, diisocianato o diisotiocianato de dimetilfenileno, diisocianato o diisotiocianato de dietilfenileno, diisocianato o diisotiocianato de diisopropilfenileno, triisocianato o triisotiocianato de trimetilbencilo, diisocianato o diisotiocianato de xilileno, triiso(tio)cianato de bencilo, diisocianato o diisotiocianato de 4,4'-difenilmetano, diisocianato o diisotiocianato de naftaleno, diisocianato o diisotiocianato de isoforona, bis(isocianato o diisotiocianatometil)ciclohexano, diisocianato o diisotiocianato de hexametileno y diisocianato o diisotiocianato de dicitlohexilmetano.

❖politol:

Entre los monómeros y/u oligómeros de politiol preferidos adecuados según la presente invención, pueden estar los politioles alifáticos citados tales como tetraquismercaptopropionato de pentaeritritol, 1-(1'-mercaptoetiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(2'-mercapropiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(3'-mercapropiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(4'-mercabutiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(5'-mercapentiltio)-2,3-dimercaptopropano, 1-(6'-mercahexiltio)-2,3-

dimercaptopropano, 1,2-bis-(4'-mercaptobutiltio)-3-mercaptopropano, 1,2-bis-(5'-mercaptopentiltio)-3-mercaptopropano, 1,2-bis-(6'-mercaptohexiltio)-3-mercaptopropano, 1,2,3-tris(mercaptometiltio)propano, 1,2,3-tris(3'-mercaptopropiltio)propano, 1,2,3-tris(2'-mercaptoetiltio)propano, 1,2,3-tris(4'-mercaptobutiltio)propano, 1,2,3-tris(6'-mercaptohexiltio)propano, metanoditio, 1,2-etanoditio, 1,1-propanoditio, 1,2-propanoditio, 1,3-propanoditio, 2,2-propanoditio, 1,6-hexanotio-1,2,3-propanotritio y 1,2-bis(2'-mercaptoetiltio)-3-mercaptopropano.

#### Fotoiniciadores:

El fotoiniciador se puede usar solo o en una mezcla de dos o más compuestos, o como una combinación de dos o más compuestos como coiniadores. La elección del fotoiniciador se basa en primer lugar en la naturaleza del grupo o los grupos reactivos del monómero y/o los oligómeros usados en la composición de polimerización líquida y también en la cinética de polimerización. Entonces, se sabe bien que las composiciones curables catiónicamente se curan más lentamente que las composiciones curables por radicales libres. En cuanto a métodos usados según las diversas realizaciones de la invención, el experto en la técnica se adaptará fácilmente a la elección de este fotoiniciador. Más particularmente, la elección del fotoiniciador puede ser manejada por la naturaleza de las reacciones usadas para incrementar la viscosidad de la composición líquida.

#### ❖Fotoiniciador de radicales libres:

Ejemplos de iniciadores de radicales libres adecuados para la presente invención se listan posteriormente, sin ninguna limitación: benzofenona, metilbenzofenona, xantonas, tipo acilfosfina tales como óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoiletoxidifenilfosfina, óxidos de bisacilfosfina (BAPO), benzoína y éteres alquílicos de benzoína como éter metílico de benzoína, éter isopropílico de benzoína.

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

Se pueden mencionar, entre los fotoiniciadores, en particular, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, 1-hidroxiciclohexil-fenil-cetona, 2,2-dimetoxi-1,2-difeniletan-1-ona [sic] y alquil-benzoil-éteres.

#### ❖Fotoiniciador catiónico:

El fotoiniciador catiónico comprende notablemente compuestos que son capaces de formar ácidos apróticos o ácidos de Bronstead al exponerse a luz activadora como luz UV o visible. Ejemplos de un fotoiniciador catiónico adecuado, sin limitaciones, se listan posteriormente: sales de arildiazonio, sales de diarylodonio, sales de triarilsulfonio, sales de triarilselenio.

#### ❖Termoiniciador:

Se pueden mencionar, entre los agentes iniciadores de termopolimerización que se pueden usar en la presente invención, peróxidos orgánicos, peróxidos inorgánicos o iniciadores azoicos. Los peróxidos orgánicos pueden incluir, pero no se limitan a, peroxicarbonatos, peroxiésteres, peróxidos de dialquilo, peróxido de diacilo, diperoxicetales, peróxidos de cetona, hidroperóxidos, peróxido de benzoílo, peroxidicarbonato de ciclohexilo y peroxidicarbonato de isopropilo. Termoiniciadores de peróxido inorgánico pueden incluir, pero no se limitan a, persulfato amónico, persulfato potásico y persulfato sódico.

#### Coiniciador:

Según se usa en la presente, un coiniador representa una molécula como parte de un sistema químico que no absorbe luz pero, no obstante, participa en la producción de la especie reactiva. Un coiniador es particularmente adecuado en combinación con algún iniciador de radicales libres, como benzofenona, que requiera una segunda molécula, tal como una amina, para producir un radical curable. Entonces, bajo radiación UV, la benzofenona



reacciona con una amina terciaria mediante abstracción de hidrógeno, para generar un radical alfa-amino que se sabe bien que inicia la polimerización de un monómero o monómeros y/o un oligómero u oligómeros de (met)acrilato.

Ejemplos de co iniciadores listados posteriormente comprenden co iniciadores amínicos reactivos disponibles comercialmente de la compañía Sartomer bajo los nombres comerciales de CN-381, CN6383, CN-384 y CN-386, donde estos co iniciadores son aminas monoacrílicas, aminas diacrílicas, o una de sus mezclas. Otros co iniciadores incluyen trietilamina, N-metildietanolamina, trietanolamina, 4-simetilaminobenzoato de etilo, 2-dimetilaminobenzoato de etilo, 4-dimetilaminobenzoato de n-butoxietil-p-dimetilaminobenzaldehído, N,N-dimetil-p-toluidina y p-(dimetilamino)benzoato de octilo.

Según la invención, monómeros y/u oligómeros ventajosos son estos grupos reactivos presentados seleccionados de epoxi y acrílico.

Disolventes:

Según la invención, disolventes adecuados para la composición líquida que comprende monómeros y/u oligómeros son disolventes orgánicos, preferentemente un disolvente polar como metanol, etanol, propanol, butanol, glicoles y monoéteres glicólicos. Este disolvente se podría usar solo o en combinación.

Disolventes adecuados para una composición líquida que comprende polímeros como polímeros termoplásticos también son disolventes orgánicos, preferentemente un disolvente como tolueno, benceno, diclorometano, metil-isobutil-cetona, anisol, lactato de etilo o acetato de etilo.

Un objetivo de la presente invención es proporcionar un método para fabricar una lente oftálmica tridimensional y más particularmente una lente oftálmica.

"Lente oftálmica", según la invención, se define como una lente adaptada, a saber, para montar en gafas cuya función es proteger el ojo y / o corregir la visión; esta lente se selecciona de la lente afocal, unifocal, bifocal, trifocal y progresiva. Entonces, se entiende que la lente oftálmica puede ser correctora o no correctora. Gafas en las que se montará la lente oftálmica podrían ser bien una montura tradicional que comprende dos lentes oftálmicas distintas, una para el ojo derecho y una para el ojo izquierdo, o como una máscara, una visera, un visor de casco o unas gafas protectoras. La lente oftálmica fabricada mediante un método de la invención se puede producir con una geometría tradicional como un círculo o se puede producir para adaptarse a la montura pretendida. La presente invención presenta una gran ventaja para fabricar directamente una lente oftálmica tridimensional según la geometría de la montura a la que se dedica dicha lente oftálmica.

Además, la fabricación de una lente oftálmica según un método de la invención se puede funcionalizar, en una etapa adicional después de, opcionalmente, una etapa de postratamiento, al añadir al menos un revestimiento funcional y/o una película funcional. Las funcionalidades se pueden añadir sobre una cara de la lente oftálmica, o sobre las dos caras de la lente oftálmica, y, sobre cada una de las caras, las funcionalidades pueden ser idénticas o diferentes. Entre la funcionalidad, se puede mencionar, como ejemplo y sin ninguna limitación, una funcionalidad seleccionada de un filtro antiimpactos, antiabrasión, antimanchas, antiestático, antirreflexivo, antiniebla, antilluvia, de autocalentamiento, de polarización, de tinte, fotocromático, de longitud de onda selectivo que se podría obtener a través de un filtro de absorción o reflexión. Estos filtros de longitud de onda selectivos son particularmente interesantes para filtrar radiación ultravioleta, radiación de luz azul o radiación infrarroja, por ejemplo.

La funcionalidad se puede añadir mediante al menos un procedimiento seleccionado de revestimiento por inmersión, revestimiento giratorio, revestimiento por pulverización, deposición a vacío, un procedimiento de transferencia o un procedimiento de estratificación. Por un procedimiento de transferencia se entiende que la funcionalidad se deposita en primer lugar sobre un soporte como un portador, y a continuación se transfiere desde dicho portador hasta dicha lente oftálmica a través de una capa adhesiva depositada entre los dos elementos. La estratificación se define como la obtención de un contacto permanente entre una película que comprende al menos una funcionalidad según se menciona anteriormente en la presente y la superficie de la lente oftálmica que se va a tratar, obteniéndose dicho contacto permanente mediante el establecimiento de un contacto entre dicha película y dicha lente, seguido opcionalmente por una etapa de polimerización o una etapa de calentamiento, a fin de finalizar la adhesión y la adherencia entre las dos entidades. Al final de este procedimiento de estratificación, la película y la lente óptica ensambladas forman una sola entidad. Habitualmente, para el procedimiento de estratificación, está presente cola en la interfase de la película y la lente oftálmica.

La fabricación de la lente oftálmica mediante un método de la presente invención debe presentar las siguientes características: una alta transparencia con ausencia de, u opcionalmente unas muy bajas, dispersión de luz o turbidez, un alto índice de Abbe de más de o igual a 30 y preferiblemente de más de o igual a 35, a fin de evitar aberraciones cromáticas, un bajo índice de amarilleamiento y una ausencia de amarilleamiento a lo largo del tiempo, una buena resistencia a los impactos (en particular según los estándares CEN y FDA), una buena idoneidad para diversos tratamientos (imprimación a prueba de choques, antirreflexivo o deposición de revestimiento duro, y similares) y en

particular buena idoneidad para coloración, un valor de la temperatura de transición vítrea preferiblemente de más de o igual a 65°C y mejor aún de más de 90°C. La turbidez es el porcentaje de luz transmitida que, al pasar a través del espécimen, se desvía del rayo incidente mediante dispersión delantera. Solo un flujo luminoso que se desvíe más de 2,5° del promedio se considera que es turbidez.

En otras palabras, la turbidez es una medida de la intensidad de la luz transmitida que se dispersa más de 2,5°. Aparece como un campo lechoso, ahumado, turbio cuando se observa a través de un material de envasado. Valores bajos son una medida de baja "turbidez". A medida que la turbidez se incrementa, se produce pérdida de contraste hasta que el objeto no se puede ver. Habitualmente, una lente oftálmica podría presentar un nivel de turbidez menor de 1.

## EJEMPLOS:

La siguiente Tabla 1 describe diversos métodos en los que procedimientos particulares para cada una de las etapas de incremento de viscosidad, interdifusión de vóxeles y procesamiento o tratamiento de posdifusión se combinan ventajosamente para fabricar una lente oftálmica transparente. Cada método descrito en la Tabla 1 representa una realización específica de la presente invención. Para referencia en la lectura de la Tabla 1, a diversos procedimientos se les asignan los siguientes identificadores de referencia:

1) El incremento en la viscosidad del vóxel se puede conseguir mediante:

- 1a) reticulación catiónica,
- 1b) reticulación por radicales libres,
- 1c) reticulación por condensación-térmica,
- 1d) evaporación, y
- 1e) disminución en la temperatura;

2) la interdifusión de vóxeles se puede conseguir mediante:

- 2a) interdifusión espontánea,
- 2b) exposición a radiación (calor, infrarrojos, microondas, etc.),
- 2c) agitación mecánica,
- 2d) disminución de la masa molecular a través de reacciones químicas reversibles (tales como Diels-Alders, unión por enlaces de hidrógeno, quelación, etc.), y
- 2e) exposición a un disolvente;

3) el postratamiento se puede conseguir mediante:

- 3a) reticulación catiónica,
- 3b) reticulación por radicales libres,
- 3c) reticulación por condensación-térmica,
- 3d) recocido,
- 3e) secado, y
- 3f) evaporación.

Los métodos indicados por la Tabla 1 son de naturaleza ejemplar y no limitativos

TABLA 1

Número del Ejemplo	Procedimientos/Etapas		
	Incremento de la viscosidad	Interdifusión	Postratamiento
1	1a o 1b	2a	3b o 3a
2	1a	2b	3a o 3c
3	1d	2b	-
4	1d	2a	3a
5	1d	2b	3b
6	1e	2a o 2b	3a
7	1e	2a o 2b	3b
8	1e	2a o 2b	3a + 3b
9	1a o 1b	2d	-
10	1b	2a	3b
11	1e	2a	3b
12	1a o 1b	2a	3a o 3b
13	1d	2a o 2b	3a
14	1d	2a o 2b	3b

**Ejemplo 1: Incremento de la viscosidad mediante reticulación UV/interdifusión espontánea/postratamiento mediante reticulación UV**

En un ejemplo, el siguiente método se usa para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas, estando numeradas cada una de las etapas de este método según la reivindicación 2:

/1/- constitúyase una primer vóxel de una composición líquida (A), en un estado 1a, que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero alifático epoxídico, o un monómero y/u oligómero silánico epoxídico; b) un monómero y/u oligómero acrílico; y c) un fotoiniciador catiónico; La composición consiste preferiblemente en éteres glicidílicos funcionales multiepoxídicos y una combinación de acrilatos di-, tri- y tetrafuncionales y más preferiblemente consiste en una mezcla de éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter poliglicidílico de sorbitol, diacrilato de 1,4-butanodiol, triacrilato de pentaeritritol y hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio como fotoiniciador catiónico.

/3/- incrementar la viscosidad de dicho vóxel, hasta un estado 2a, al exponerlo a radiación UV, reticulando de ese modo el componente epoxídico mientras que dejando sin curar el componente acrílico del primer vóxel; en estado 2a, este vóxel está en un estado parcialmente curado (grupo reactivo epoxídico curado, grupo reactivo acrílico no curado);

/2/ constitúyase, adyacente al primer vóxel, un nuevo vóxel de una composición líquida (B), en un estado 1b, que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero alifático epoxídico o un monómero y/u oligómero silánico epoxídico; b) un monómero y/u oligómero acrílico; y c) un fotoiniciador de radicales libres; esto es, la composición (B) comprende el mismo monómero y/u oligómero de la composición (A), pero difiere de la composición (A) por la naturaleza del fotoiniciador; El fotoiniciador de radicales libres es preferiblemente óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina y más preferiblemente una mezcla de óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fosfina y 2-hidroxí-2-metil-1-fenilpropan-1-ona.

/4/- interdifundir el primer vóxel (en estado 2a) y el nuevo vóxel (en estado 1b), a saber al interdifundir el componente acrílico (no curado) del primer vóxel con el componente acrílico del nuevo vóxel; la interdifusión es espontánea, para obtener un elemento intermedio;

/3A/- incrementar la viscosidad de dicho elemento intermedio para someterlo a radiación UV y curar el componente acrílico del primer vóxel y el componente acrílico del nuevo vóxel, reticulando de ese modo los componentes acrílicos (ya interdifundidos) de la composición (A) y la composición (B); el componente epoxídico del segundo vóxel permanece sin curar de modo que el nuevo vóxel está ahora en un estado 2b, esto es, parcialmente curado y con una viscosidad incrementada; el primer vóxel está ahora en un estado 3a, esto es, completamente curado; los vóxeles primero y segundo están ahora fundidos en una sola unidad, que tiene producto acrílico curado y una mezcla de producto epoxídico curado y no curado;

/5/- repetir las etapas /2/ a /3A/, depositando vóxeles alternos de composición líquida (A) y composición líquida (B), alternativamente curar los componentes epoxídico y acrílico de la composición, y formar miembros fundidos secuencialmente mayores hasta que se obtiene la lente oftálmica transparente tridimensional; y

- 5 /6/- opcionalmente, pero preferentemente, aplicar un postratamiento, tales como fotopolimerización, completando de ese modo la polimerización de la lente oftálmica.

10 Como se entenderá por los expertos en la técnica, la exposición alterna de vóxeles a radiación UV puede requerir opcionalmente alternar tipos de radiación UV dependiendo de los espectros de absorción del fotoiniciador o los fotoiniciadores catiónicos y de radicales libres. Por ejemplo, se puede usar radiación UV de una primera intensidad y frecuencia para curar los componentes epoxídicos, mientras que se puede usar radiación UV de una segunda intensidad y frecuencia para curar los componentes acrílicos, o se podría usar radiación UV de la misma intensidad y frecuencia si los fotoiniciadores catiónico y de radicales libres tuvieran espectros de absorción solapados. Además, los vóxeles alternos se pueden observar como vóxeles de una composición seleccionada y que tienen tipos de fotoiniciador alternos.

20 En este ejemplo, ambas composiciones líquidas son híbridos de compuesto epoxídico y acrílico. Los expertos en la técnica identificarán que las dos composiciones líquidas pueden usar los mismos componentes epoxídico y acrílico (diferiendo solamente en el tipo de iniciador) o se pueden usar productos epoxídicos y/o acrílicos diferentes en las dos composiciones líquidas. En este ejemplo, el epóxido es alifático o epoxisilano.

25 Con referencia a las FIGS. 3A-C, que podrían ilustrar el ejemplo 1 fabricado a través de una tecnología de estereolitografía, los vóxeles son capas sucesivas  $n$ ,  $n+1$ ,  $n+2$ ..., de composición. Cada capa se deposita, como un líquido, mediante un dispositivo de fabricación aditiva, preferentemente un dispositivo que sea capaz de un procedimiento de estereolitografía. Las capas son de composición líquida (A) y composición líquida (B) alternas, similares excepto por los tipos alternos de fotoiniciador (catiónico, radicales libres). En la FIG. 3A, la capa  $n$  se deposita y se expone a radiación UV, incrementando la viscosidad de la capa mediante curado parcial, de modo que el componente epoxídico se cure (reticule) mientras que el componente acrílico permanezca sin curar.

30 En la FIG. 3B, la capa  $n+1$ , en un estado líquido, se deposita encima de la capa  $n$ . Los componentes acrílicos no curados de las capas  $n$  y  $n+1$  se interdifunden espontáneamente. Las capas  $n$  y  $n+1$  se exponen a radiación UV, penetrando la radiación UV en ambas capas. La viscosidad de la capa  $n+1$  se incrementa mediante curado parcial, de modo que el componente acrílico se cure (reticule) mientras que el componente epoxídico permanezca sin curar. La capa  $n$  se cura completamente, con los componentes tanto epoxídico como acrílico reticulados.

35 En la FIG. 3C, la capa  $n+2$ , en un estado líquido, se deposita encima de la capa  $n+1$ . Las capas  $n+1$  y  $n+2$  se interdifunden espontáneamente, entremezclándose los componentes no curados. La exposición a radiación UV cura los componentes epoxídicos, incrementando de ese modo la viscosidad de la capa  $n+2$ , y curando completamente la capa  $n+1$ . Además, la capa  $n+...$  se somete a posprocesamiento mediante exposición a radiación UV ya que todavía está dentro del intervalo de penetración UV.

40 En una realización preferida, la deposición de vóxeles alternos se efectúa al alternar toberas u otros componentes de la máquina de deposición. Así, la primera composición se deposita mediante una primera tobera mientras que la segunda composición se deposita mediante una segunda tobera.

45 El procedimiento se repite con capas adicionales hasta que se completa la lente oftálmica deseada. Las capas finales se pueden someter a radiación UV adicional (u otros procedimientos) para curar completamente esas capas. Este método da como resultado unión entre vóxeles y homogeneidad del elemento completado buenas.

50 La "superficie" sobre la que se depositan los vóxeles puede ser un sustrato para ese propósito o una capa o vóxel previamente depositados.

55 En una realización particular de la presente invención, la "superficie" puede representar una parte de la lente oftálmica transparente tridimensional. En este caso, por ejemplo, significa que al menos parte del núcleo de dicha lente oftálmica se fabrica previamente usando bien una tecnología de fabricación aditiva o bien una tecnología oftálmica tradicional como, por ejemplo, moldeo por inyección, moldeo por inyección reactivo o moldeo por colada. A continuación, el presente método de la invención se puede usar por todos lados o al menos sobre una cara de este núcleo, para constituir una envuelta, siendo la lente oftálmica el resultado del núcleo y la envuelta. Ventajosamente, el núcleo se puede someter a pretratamiento para activar su superficie, para garantizar la adhesión y la cohesión con la envuelta fabricando mediante la tecnología de fabricación aditiva según la presente invención.

60

**Ejemplo 2: Incremento de la viscosidad mediante reticulación UV/interdifusión por tratamiento térmico/ postratamiento mediante reticulación UV**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

- 5            1. constitúyase un primer vóxel de una composición líquida (A), en un estado 1a, que comprende una mezcla de al menos: a) un epoxisilano o un prepolímero de un epoxisilano, preferentemente 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano; y b) un fotoiniciador catiónico, preferentemente una sal metálica de triarilsulfonio y más preferiblemente hexafluorofosfato de triarilsulfonio;
- 10           2. incrementar la viscosidad del primer vóxel al exponerlo a radiación UV, de ese modo: a) reticular parcialmente el grupo epoxi y; b) hidrolizar el grupo metoxisilano con ácido generado durante la fotólisis del fotoiniciador catiónico para obtener una composición líquida hasta un estado 1b;
- 15           3. repetir las etapas 1 y 2 con nuevos vóxeles de la composición líquida (A), en un estado 1a, los vóxeles adicionales adyacentes a al menos un vóxel previamente constituido; las etapas se repiten hasta que se ha depositado un número deseado de vóxeles; por ejemplo, la repetición se puede detener después de la constitución de vóxeles inmediatamente adyacentes o después de la constitución de una capa entera que puede representar un elemento intermedio;
- 20           4. inducir calentamiento para provocar interdifusión entre vóxeles adyacentes y para empezar un curado por condensación; la reticulación térmica se hace avanzar lo suficiente para retirar la mayoría del agua resultante de la condensación; y
- 25           5. exponer los vóxeles fusionados resultantes a un curado de acabado, tal como radiación UV, para asegurar una integridad mecánica pertinente y características homogéneas de la lente oftálmica.

La constitución del vóxel o los vóxeles se realiza mediante un dispositivo de fabricación aditiva, como inyección de polímeros o estereolitografía. Los vóxeles pueden ser unidades discretas menores de una capa o una capa. El procedimiento de las etapas 1-3 se repite hasta que se alcanza una geometría deseada de vóxeles fusionados, tal como una capa de una lente oftálmica o la propia lente oftálmica. A continuación, se realiza la etapa 4 sobre la geometría deseada de los vóxeles fusionados. Este procedimiento se repite para formar una geometría deseada adicional de vóxeles fusionados, tal como una segunda capa. Las capas formadas más tarde se fusionan con capas formadas previamente. La etapa 5 se puede realizar, sin limitación, una vez que los vóxeles fusionados definen la lente oftálmica deseada.

**Ejemplo 3: Incremento de la viscosidad mediante evaporación/interdifusión mediante tratamiento térmico/sin postratamiento:**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

- 35           1. constitúyase un primer vóxel de una composición líquida (A), en un estado 1a, que comprende un fluido viscoso de al menos un polímero termoplástico, preferentemente poli(metacrilato de metilo), disuelto en un disolvente apropiado, preferentemente anisol o lactato de etilo y, más preferiblemente, lactato de etilo;
- 40           2. eliminar súbitamente mediante evaporación, preferentemente usando microondas, una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, con una viscosidad entre 5 veces y 20 veces la viscosidad en estado 1a, para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;
- 45           3. constitúyase un nuevo vóxel de la misma composición líquida (A) usada en la etapa 1 adyacente al primer vóxel;
4. interdifundir dichos vóxeles al disolver parcialmente el primer vóxel usando el disolvente del nuevo vóxel para crear un elemento intermedio (n);
5. incrementar la viscosidad mediante evaporación, preferentemente usando microondas, de una cantidad suficiente del disolvente del nuevo vóxel; y

6. repetir X veces las etapas 3 a 5 para obtener un elemento intermedio (n+(X)), a continuación postratar mediante calentamiento preferentemente mediante calentamiento por convección local o radiación IR (infrarroja), para potenciar la interdifusión entre vóxeles.

5 El procedimiento implica la evaporación de disolvente de una composición termoplástica y difusión inducida térmicamente entre vóxeles. Composiciones ejemplares incluyen: poliestireno y toluilo; y poli(metacrilato de metilo) con lactato de etilo.

**Ejemplo 4: Incremento de la viscosidad mediante evaporación/interdifusión espontánea postratamiento mediante reticulación UV:**

10 En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

1. constitúyase un primer vóxel de composición líquida (A) que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero epoxídico (como Epalloy 7190, una resina epoxídica de bisfenol A, o Epalloy 5001, una resina epoxídica cicloalifática, ambos de Emerald Performance Materials) b) un disolvente, preferentemente metanol, c) y un fotoiniciador catiónico, (p. ej., hexafluorofosfato de triarilsulfonio) en un estado 1a;
- 15 2. eliminar súbitamente mediante evaporación una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, con una viscosidad entre 5 veces y 20 veces la viscosidad en estado 1a, para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;
3. Constitúyase un nuevo vóxel adyacente de la misma composición líquida (A);
4. interdifundir espontáneamente los dos vóxeles,
- 20 5. repetir las etapas 1 a 3 con nuevos vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;
6. postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles interdifundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas del elemento resultante; la radiación UV iniciará el fotoiniciador catiónico para una composición basada en epóxido.

**Ejemplo 5: Incremento de la viscosidad mediante evaporación/interdifusión espontánea postratamiento mediante reticulación UV:**

25 En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

- 30 1. constitúyase un primer vóxel de composición líquida (A) que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero de (met)acrilato (como CN9004, un acrilato de uretano alifático de Sartomer), b) un disolvente como metanol, c) y un fotoiniciador tal como una combinación de óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, fotoiniciadores de radicales libres, en un estado 1a;
- 35 2. incrementar la viscosidad al evaporar, preferentemente mediante calentamiento infrarrojo, una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, con una viscosidad entre 5 veces y 20 veces la viscosidad del estado 1a, para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;
3. constitúyase un nuevo vóxel adyacente de la misma composición líquida (A);
4. interdifundir espontáneamente los dos vóxeles;
5. repetir las etapas 1 a 3 con nuevos vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;
- 40 6. postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles interdifundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas del elemento resultante; la radiación UV iniciará el fotoiniciador de radicales libres para una composición basada en acrilato.

**Ejemplo 6: Incremento de la viscosidad mediante disminución de la temperatura/interdifusión espontánea/posratamiento mediante reticulación UV**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

- 5           1. constitúyase un primer vóxel de composición líquida (A) que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero epoxídico y b) un fotoiniciador, en un estado 1a; el primer vóxel está a una primera temperatura en la deposición, que puede ser el resultado de una etapa previa: calentar la composición antes de o en la deposición;
- 10          2. enfriar el vóxel depositado, incrementando de ese modo la viscosidad del vóxel de modo que mantenga suficientemente su geometría durante las etapas posteriores;
3. repetir las etapas 1-2 con nuevos vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;
4. interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados, bien espontáneamente o bien inducidos, tal como mediante termodifusión;
- 15          5. postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles interdifundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas del elemento resultante; la radiación UV inicia el fotoiniciador catiónico para la composición basada en epóxido.

**Ejemplo 7: Incremento de la viscosidad mediante disminución de la temperatura/interdifusión espontánea/posratamiento mediante reticulación UV**

20           En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

- 25           1. constitúyase un primer vóxel de composición líquida polimerizable que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero acrílico (como CN962, un acrilato de uretano de Sartomer), y b) un fotoiniciador, preferiblemente una combinación de óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, fotoiniciadores de radicales libres, en un estado 1a; el primer vóxel está a una primera temperatura en la deposición, que puede ser el resultado de un etapa previa: calentar la composición antes de o en la deposición hasta una viscosidad como la definida anteriormente para el uso en fabricación aditiva;
2. enfriar el vóxel depositado, incrementando de ese modo la viscosidad del vóxel de 5 a 20 veces la viscosidad en la deposición, tal que mantiene suficientemente su geometría durante las etapas posteriores;
3. repetir las etapas 1-2 con nuevos vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;
- 30          4. interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados, bien espontáneamente o bien inducidos, tal como mediante termodifusión;
5. postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles interdifundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas del elemento resultante; la radiación UV iniciará el fotoiniciador de radicales libres para la composición basada en compuesto acrílico.

**Ejemplo 8: Incremento de la viscosidad mediante disminución de la temperatura/interdifusión espontánea/posratamiento mediante reticulación UV**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

- 40           1. constitúyase un primer vóxel de composición líquida (A) que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero epoxídico (preferiblemente un diepóxido de bisfenol A); b) un monómero y/u oligómero acrílico (preferiblemente un acrilato de uretano alifático); c) un fotoiniciador catiónico, (preferiblemente una sal de triarilsulfonio); y d) un fotoiniciador de radicales libres (preferiblemente una combinación de óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, en un estado 1a; el primer vóxel está a una primera

temperatura en la deposición, que puede ser el resultado de una etapa previa: calentar la composición antes de o en la deposición;

2. enfriar el vóxel depositado, incrementando de ese modo la viscosidad del vóxel de 5 a 20 veces la viscosidad en la deposición, de modo que mantenga suficientemente su geometría durante las etapas posteriores;

5 3. repetir las etapas 1-2 con nuevos vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;

4. interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados, inducidos, tal como mediante termodifusión;

10 5. postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles interdifundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas del elemento resultante; la radiación UV inicia tanto el fotoiniciador de radicales libres para la porción acrílica de la composición como el fotoiniciador catiónico para la porción epoxídica de la composición.

**Ejemplo 9: Incremento de la viscosidad mediante reticulación/interdifusión mediante disminución de la masa molecular a través de reacción reversible/postratamiento mediante reticulación UV**

15 En otra realización de la invención correspondiente al « Enfoque 2 », el incremento de viscosidad se induce mediante la reticulación de monómeros/oligómeros reactivos que soportan en su esqueleto una unidad molecular que puede sufrir ruptura de enlace reversible, y el incremento de movilidad para la interdifusión de vóxeles se obtiene mediante una disminución temporal/reversible del peso molecular bajo un cierto estímulo gracias a la unidad de ruptura de enlace reversible presente en el monómero/oligómero. Los estímulos usados para la ruptura de enlace reversible pueden ser una fuente de calor (irradiación infrarroja, convección de aire caliente, conducción de calor...) o un fuente de luz (luz UV, por ejemplo) dependiendo de la naturaleza de la reacción química.

20 En una realización preferida, la reticulación se obtiene mediante fotopolimerización y la reacción de ruptura del enlace es reversible térmicamente.

Monómeros y/u oligómeros para la composición líquida pueden ser de la fórmula:



En donde:

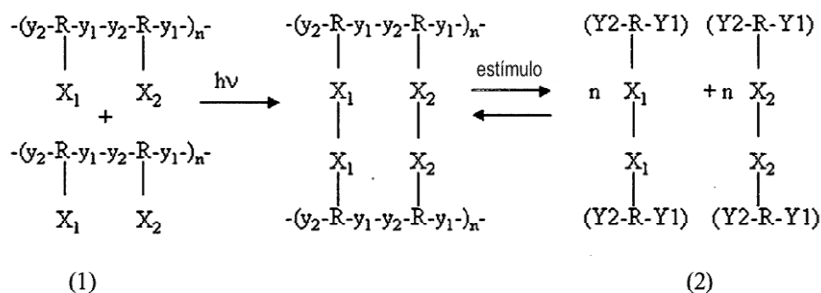
X<sub>1</sub> / X<sub>2</sub> representan una función polimerizable, por ejemplo mediante irradiación de luz (fotopolimerización), induciendo la reticulación después de la reacción de polimerización. Funciones típicas son (met)acrilatos, epóxidos, vinilo, etc...

30 R es un grupo orgánico formado por uno o más átomos de carbono, de naturaleza alifática o aromática, que contiene posiblemente heteroátomos como oxígeno, azufre o nitrógeno

y<sub>1</sub> e y<sub>2</sub> son dos grupos orgánicos (con o sin heteroátomos) conectados entre sí mediante una reacción reversible, que los puede romper temporalmente en Y<sub>1</sub> e Y<sub>2</sub> bajo un cierto estímulo. La unidad - y<sub>1</sub>-y<sub>2</sub>- puede estar formada por enlaces covalentes o enlaces supramoleculares reversibles.

35 El principio general de este ejemplo se puede representar mediante el esquema 1 anterior:



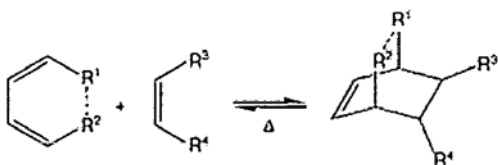


esquema 1: el incremento de viscosidad de la composición líquida que comprende este tipo de monómero y/u oligómero se obtiene mediante (1) Reticulación, y la etapa de interdifusión entre el vóxel que comprende dicha composición líquida se obtiene mediante (2) Ruptura de enlaces reversible.

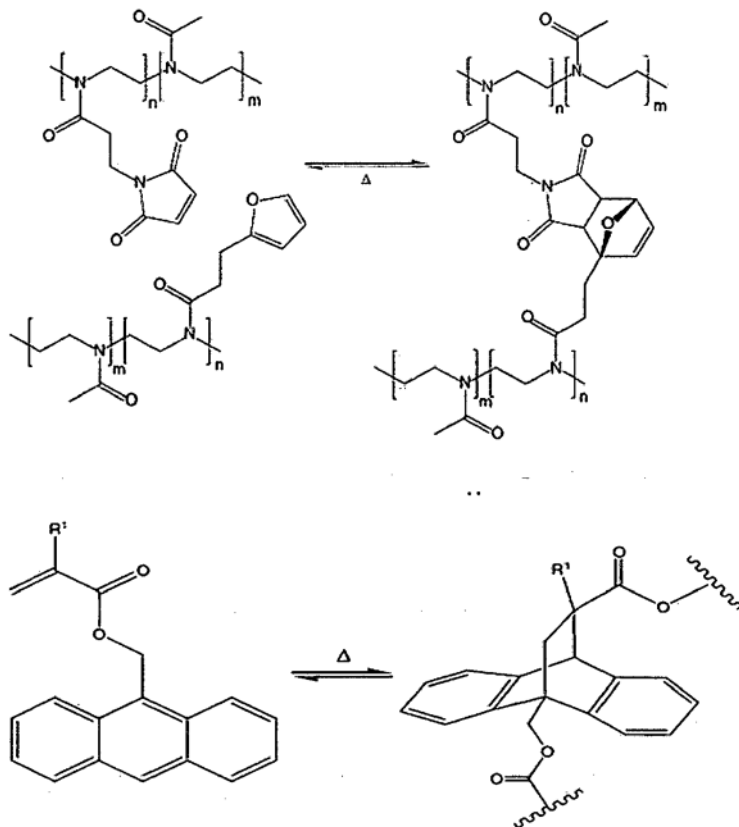
5 Ejemplos típicos de unidades moleculares de ruptura de enlace reversible son enlaces covalentes obtenidos mediante una reacción de Diels-Alder, enlaces supramoleculares como pero no limitados a enlaces de hidrógeno, ionómeros, sistemas metal-ligando y apilamientos  $\pi$ - $\pi$ .

10 Una ilustración de algunas unidades moleculares de ruptura de enlace reversible, para enlaces covalentes, se ilustra posteriormente en la presente:

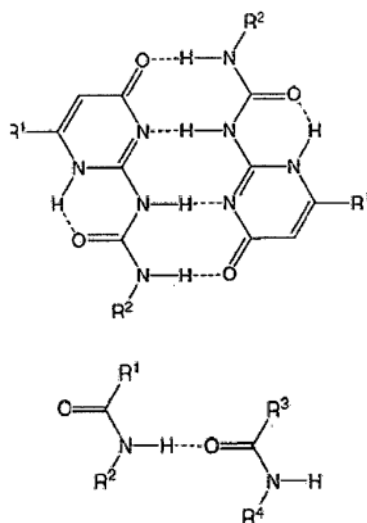
- Cicloadición mediante reacción de Diels-Alder / retro-Diels-Alder



15 Esta reacción reversible se ilustra posteriormente sobre dos familias de moléculas, respectivamente, furanomaleimida y antraceno:



- Enlaces de hidrógeno: Los enlaces de hidrógeno se ilustran, como ejemplo, sobre dos familias de moléculas, respectivamente, entre 2 moléculas de ureidopirimidona y poliestireno injertado con acrilato:



5 **Ejemplo 10: Incremento de viscosidad mediante reticulación/interdifusión espontánea/ postratamiento mediante reticulación UV**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

1. constituir un primer vóxel de composición líquida (A) en un estado 1a, que comprende una mezcla de al menos:  
a) un monómero y/u oligómero acrílico, preferiblemente una mezcla de di-, tri- y tetraacrilatos de uretano y más preferiblemente una mezcla de diacrilato de 1,4-butanodiol, triacrilato de pentaeritritol y acrilato hexafuncional de uretano CN-975; y b) un fotoiniciador, preferiblemente una mezcla de óxido de fenilbis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, fotoiniciadores de radicales libres;
2. exponer el primer vóxel a radiación UV, de ese modo: a) reticulando parcialmente la composición acrílica e incrementando la viscosidad del primer vóxel hasta un estado 2a; con suficiente viscosidad para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;
3. constituir, adyacente con el vóxel previo, un nuevo vóxel de la misma composición líquida (A), en un estado 1a.
4. Interdifundir el primer vóxel (en Estado 2a) con el nuevo vóxel (en Estado 1a), a saber al interdifundir la porción (no curada) de la composición acrílica (parcialmente curada) del primer vóxel con la parte acrílica del nuevo vóxel;
5. Someter a los vóxeles primero y nuevo a radiación UV y polimerizar hasta un grado adicional el primer vóxel y reticular parcialmente el nuevo vóxel, reticulando de ese modo los componentes acrílicos (ya difundidos) de los vóxeles primero y nuevo; el segundo vóxel está en un estado 2a, esto es, parcialmente curado y con una viscosidad incrementada; el primer vóxel está ahora en un estado 3a, más cerca de estar completamente polimerizado; los vóxeles primero y nuevo están ahora fusionados en un solo elemento intermedio polimerizado n,
6. repetir las etapas 1 a 5 con vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;
7. opcionalmente, aplicar uno o más postratamientos, tales como fotopolimerización, completando de ese modo la polimerización de la lente oftálmica.

30 **Ejemplo 11: Incremento de la viscosidad mediante disminución de la temperatura/interdifusión espontánea/ postratamiento mediante reticulación**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

1. constituir un primer vóxel de composición líquida (A) de composición termoplástica de baja viscosidad en un estado 1a que comprende al menos: a) un polímero termoplástico; el primer vóxel está a una primera temperatura en la deposición, que puede ser el resultado de una etapa previa: calentar la composición antes de o en la deposición;
- 5 2. enfriar el vóxel depositado hasta un estado 2a, incrementando de ese modo la viscosidad del vóxel de modo que mantenga suficientemente su geometría durante la etapas posteriores;
3. constituir, adyacente con el primer vóxel, un nuevo vóxel en un estado 1b comprendido por al menos a) un monómero y/u oligómero acrílico y b) un fotoiniciador;
- 10 4. La interdifusión del primer vóxel y el nuevo vóxel es una difusión espontánea de monómero y/u oligómero acrílico no curado en la superficie externa del termoplástico, para crear un elemento intermedio;
5. La etapa 1 se repite a continuación, depositando un nuevo vóxel de la misma composición termoplástica (A) sobre el segundo vóxel acrílico.
6. Someter a dichos vóxeles a postratamiento mediante radiación UV cura la parte acrílica, que se interdifunde en las superficies de los dos vóxeles termoplásticos y une entre sí los vóxeles primero y tercero.
- 15 7. Repetir las etapas 1 a 5, hasta que se ha depositado un número deseado de vóxeles; por ejemplo, la repetición se puede detener después de la deposición de vóxeles inmediatamente adyacentes o después de la deposición de una capa completa.
8. El sometimiento de los vóxeles a curado UV solo debe tener lugar después de la deposición del termoplástico para asegurar la interdifusión de las composiciones acrílica y termoplástica.
- 20 9. Opcionalmente, radiar la pluralidad de vóxeles difundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas del elemento resultante; la radiación UV iniciará el iniciador de radicales libres de la composición acrílica que está interdifundida con el termoplástico.

#### **Ejemplo 12: Reticulación UV Alterna**

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

1. constituir un primer vóxel de una composición líquida (A), en un estado 1a, que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero alifático epoxídico o un monómero y/u oligómero de epoxisilano; b) un monómero y/u oligómero acrílico; c) un fotoiniciador catiónico; y d) un fotoiniciador de radicales libres; La composición consiste preferiblemente en éteres glicidílicos multiepoxifuncionales y una combinación de acrilatos di-, tri- y tetrafuncionales y más preferiblemente consiste en una mezcla de éter triglicidílico de trimetilolpropano, éter poliglicidílico de sorbital, diacrilato de 1,4-butanodiol, triacrilato de pentaeritritol, con fotoiniciador catiónico de hexafluoroantimoniato de triarilsulfonio, y el fotoiniciador de radicales libres es preferiblemente 2-bencil-2-N,N,-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-1-butanona (DBMP).
- 30 2. incrementar la viscosidad del primer vóxel, hasta un estado 2a, al exponer el primer vóxel a radiación UV que inicia el fotoiniciador catiónico, reticulando de ese modo el componente epoxídico mientras que se deja sin curar el componente acrílico del primer vóxel; el primer vóxel está en un estado parcialmente curado (parte epoxídica curada, parte acrílica no curada);
3. constituir, adyacente con el primer vóxel, un nuevo vóxel de la misma composición líquida (A), en un estado 1a.
- 40 4. interdifundir el primer vóxel (en estado 2a) y el nuevo vóxel (en Estado 1a), a saber al interdifundir el componente acrílico (no curado) del primer vóxel con el componente acrílico del segundo vóxel; la interdifusión puede ser espontánea;
5. someter los vóxeles primero y nuevo a radiación UV que inicia el fotoiniciador de radicales libres curando así el componente acrílico del primer vóxel y el componente acrílico del nuevo vóxel, reticulando de ese modo los componentes acrílicos (ya interdifundidos) de los vóxeles primero y segundo; el componente epoxídico del
- 45

segundo vóxel permanece sin curar de modo que el nuevo vóxel está ahora en un estado 2a, esto es, parcialmente curado y con una viscosidad incrementada; el primer vóxel está ahora en un estado 3a, esto es, completamente curado; los vóxeles primero y nuevo están ahora fusionados en una sola unidad polimerizable, que tiene la parte acrílica curada y una mezcla de parte epoxídica curada y no curada;

5        6. repetir las etapas 1 a 5, depositando vóxeles de la misma composición y alternando el curado de los componentes epoxídico y acrílico de la composición, y formando miembros fusionados secuencialmente mayores hasta que se obtiene la lente oftálmica tridimensional; y

7. opcionalmente, y preferentemente, aplicar uno o más postratamientos, tales como, preferentemente, fotopolimerización, completando se ese modo la polimerización y la homogeneización de la lente oftálmica.

10      Como se entenderá por los expertos en la técnica, la exposición alterna de vóxeles a radiación UV requiere alternar el tipo de radiación UV dependiendo de los espectros de absorción del fotoiniciador o fotoiniciadores catiónicos y de radicales libres elegidos. Por ejemplo, se usa radiación UV de una primera intensidad y frecuencia para curar los componentes epoxídicos, mientras que se usa radiación UV de una segunda intensidad y frecuencia para curar los componentes acrílicos.

15      En este ejemplo, la composición líquida es un híbrido de parte epoxídica y acrílica que contiene un fotoiniciador de radicales libres para iniciar el curado del componente o los componentes acrílicos y que contiene un fotoiniciador catiónico para iniciar el componente o los componentes epoxídicos de modo que el fotoiniciador de radicales libres requiera radiación UV de una intensidad y frecuencia y el fotoiniciador catiónico requiera radiación UV de una  
20      intensidad y frecuencia diferentes.

***Ejemplo 13: Incremento de la viscosidad mediante evaporación/interdifusión mediante tratamiento térmico/postratamiento mediante reticulación UV - Termoplástico funcionalizado con Epoxi***

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

25      1. constituir un primer vóxel de composición termoplástica (A) que comprende al menos: a) un polímero termoplástico que tiene al menos un grupo colgante que soporta epoxi, preferiblemente epoxi/poli(metacrilato de metilo) (epoxi/PMMA) y más preferiblemente éter diglicídico de bisfenol A impregnado en poli(metacrilato de metilo) para formar el epoxi/PMMA, b) un disolvente (preferentemente diclorometano, anisol, MIBK o lactato de etilo y más preferiblemente anisol o lactato de etilo, c) y un fotoiniciador catiónico, preferiblemente una sal metálica de triarilsulfonio y más preferiblemente hexafluorofosfato de triarilsulfonio, en un estado 1a;  
30      2. incrementar la viscosidad al eliminar súbitamente mediante evaporación una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, con una viscosidad entre 5 veces y 20 veces la viscosidad en el estado 1a, para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;

3. repetir las etapas 1-2 con vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;

35      4. interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados, inducidos, tal como mediante termodifusión;

5. postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles difundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas de la lente oftálmica resultante; la radiación UV iniciará el fotoiniciador catiónico para una composición basada en epoxi.

40      ***Ejemplo 14: Incremento de la viscosidad mediante evaporación/interdifusión mediante tratamiento térmico/postratamiento mediante reticulación UV - Termoplástico funcionalizado con Parte Acrílica***

En otro ejemplo, se usa el siguiente método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

45      1- constituir un primer vóxel de composición termoplástica de baja viscosidad (A) que comprende al menos: a) un polímero termoplástico que tiene al menos un grupo colgante que soporta (met)acrilato, preferiblemente (met)acrilato/poli(metacrilato de metilo) ((met)acrilato/PMMA) y más preferiblemente di(met)acrilato de dietilenglicol impregnado en poli(metacrilato de metilo) para formar el (met)acrilato/PMMA, b) un disolvente (preferentemente diclorometano, anisol, MIBK o lactato de etilo y más preferiblemente anisol o lactato de etilo, c) y un fotoiniciador de radicales libres, preferiblemente óxido de fenilbis(2,4,6- trimetilbenzoi)-fosfina y más

preferiblemente una mezcla de óxido de fenilbis(2,4,6, trimetilbenzoil)-fosfina y 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, en un estado 1;

5 2- incrementar la viscosidad al eliminar súbitamente mediante evaporación una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, con una viscosidad entre 5 veces y 20 veces la viscosidad en el estado 1a, para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;

3- repetir las etapas 1-2 con nuevos vóxeles adicionales hasta una cantidad deseada;

4- interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados, bien espontáneamente o bien inducidos, tal como mediante termodifusión;

10 5- postratar mediante reticulación la pluralidad de vóxeles difundidos, tal como con radiación UV, curando de ese modo los vóxeles y mejorando las propiedades mecánicas de la lente oftálmica resultante; la radiación UV iniciará el fotoiniciador catiónico para una composición basada en epoxi.

Por lo tanto, la presente invención se adapta bien para alcanzar los fines y las ventajas mencionados así como los que sean inherentes en la presente.

15 Los ejemplos particulares divulgados anteriormente son solamente ilustrativos, ya que la presente invención se puede modificar y poner en práctica de modos diferentes pero equivalentes evidentes para los expertos en la técnica que tengan la ventaja de las enseñanzas de la presente. Por lo tanto, es evidente que los ejemplos ilustrativos particulares se pueden alterar o modificar y todas estas variaciones se consideran dentro del alcance de la presente invención.

20 Los diversos elementos o etapas según los elementos o etapas divulgados se pueden combinar ventajosamente o poner en práctica conjuntamente en diversas combinaciones o subcombinaciones de elementos o secuencias de etapas para incrementar la eficacia y las ventajas de se pueden obtener de la invención.

25 Se apreciará que una o más de las realizaciones anteriores se pueden combinar con una o más de las otras realizaciones, a menos que se indique explícitamente otra cosa.

Por otra parte, no se pretende poner limitaciones a los detalles de construcción, composición, diseño o etapas mostrados en la presente, aparte de las que se describen en las reivindicaciones.

## REIVINDICACIONES

1. Un método para fabricar una lente oftálmica transparente tridimensional que comprende las siguientes etapas:

/1/ constituir al menos un vóxel de una composición líquida (A) en un estado 1a;

/2/ incrementar, de 5 a 20 veces a través de un procedimiento, la viscosidad de al menos uno de dichos vóxeles constituidos de una composición líquida (A) para llevarlos desde un estado 1a hasta un estado 2a;

/3/ constituir al menos un vóxel de una composición líquida (B) en un estado 1b;

/4/ interdifundir espontáneamente o a través de un tratamiento físico y/o químico al menos un vóxel de una composición líquida (A) en estado 2a con (i) un vóxel de una composición líquida (A) en un estado 1a o 2a, con (ii) un vóxel de una composición líquida (B) en un estado 1b o con (iii) un vóxel de una composición líquida (B) cuya viscosidad se incrementa desde el estado 1b hasta un estado 2b, para crear un elemento intermedio (n);

/5/ repetir, (X) veces, al menos una de las etapas seleccionadas de /1/, /2/, /3/ y /4/ para formar un elemento intermedio (n+(X)) hasta que se obtiene una lente oftálmica transparente tridimensional, y, cuando se repiten al menos dos etapas de dichas etapas, dichas al menos dos etapas se pueden repetir en el mismo orden que se cita o en orden diferente según el compuesto o los compuestos químicos implicados en dicha composición líquida (A) y dicha composición líquida (B); y

/6/ opcionalmente aplicar al menos un postratamiento después de al menos una etapa seleccionada de la etapa /3/, /4/ y /5/ para mejorar la homogeneización de al menos uno de los elementos intermedios de (n) a (n+(X)) y/o de la lente oftálmica transparente .

2. Un método según la reivindicación 1, que comprende las siguientes etapas:

/1/ constituir un primer vóxel de una composición líquida (A) en un estado 1a;

/2/ constituir un nuevo vóxel, adyacente a dicho primer vóxel, de una composición líquida (B) hasta un estado 1b;

/3/ incrementar la viscosidad de dicho primer vóxel antes de la etapa /2/ y de dicho nuevo vóxel antes de la etapa /4/ para llevarlos respectivamente hasta un estado 2a y hasta un estado 2b;

/4/ interdifundir dicho primer vóxel y dicho nuevo vóxel, al someterlos a un tratamiento físico y/o químico, para crear un elemento intermedio (n) en un estado 3 al fusionar los dos vóxeles;

/5/ repetir, (X) veces, las etapas /2/ a /4/, respectivamente, al aplicar dichas etapas de "incremento de la viscosidad" e "interdifusión" a cada nuevo vóxel y al elemento intermedio para formar un elemento intermedio (n+(X)) hasta que se obtiene una lente oftálmica transparente tridimensional; y

/6/ opcionalmente, aplicar al menos un postratamiento después de al menos una etapa seleccionada de la etapa /3/, /4/ y /5/ para mejorar la homogeneización del elemento o los elementos intermedios de (n) a (n+(X)) para proporcionar la lente oftálmica transparente.

3. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además:

una etapa /3A/ que incrementa la viscosidad después de la etapa /4/ y que se aplica al elemento intermedio que es el resultado de la etapa /4/.

4. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa o las etapas de incremento de la viscosidad se seleccionan del grupo que consiste en:

- un procedimiento de reticulación, que se podría iniciar mediante reacción catiónica, mediante reacción de radicales libres o mediante reacción de condensación al aplicar luz activadora o tratamiento térmico a la composición líquida;

- un procedimiento de evaporación, y más particularmente evaporación del disolvente comprendido en la composición líquida; y

- un procedimiento que consiste en someter la composición líquida a una temperatura que está por debajo de la temperatura usada en la etapa de deposición del vóxel.

5. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa o las etapas de interdifusión a través de interdifusión inducida representan un procedimiento seleccionado del grupo que consiste en exposición a radiación, agitación mecánica, disminución de la masa molecular del voxel y exposición a un disolvente.

5 6. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa o etapas de postratamiento se seleccionan del grupo que consiste en:

10 - un procedimiento de reticulación, que se podría iniciar mediante reacción catiónica, mediante reacción de radicales libres o mediante reacción de condensación al aplicar luz activadora o tratamiento térmico a la composición líquida;

- un procedimiento de recocido; y

15 - un procedimiento de secado mediante tratamiento térmico o extracción de disolvente.

7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la etapa de incremento de la viscosidad mediante un procedimiento de reticulación representa un procedimiento de fotopolimerización o termopolimerización, en donde la composición líquida comprende:

20 - al menos un monómero y/u oligómero que comprende al menos un grupo reactivo seleccionado de epoxi, tioepoxi, epoxisilano, (met)acrilato, vinilo, uretano, tiouretano, isocianato, mercapto y alcohol, y preferentemente seleccionado de epoxi, epoxisilano y (met)acrilato; y

25 - al menos un iniciador que es capaz de ser activado por luz activadora o temperatura activadora, seleccionándose dicho iniciador de un iniciador catiónico y un iniciador de radicales libres; y

30 - en donde el iniciador activado que es capaz de iniciar la activación de al menos un grupo reactivo procedente de un monómero y/u oligómero para generar su reacción de polimerización a través de un procedimiento de propagación.

8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición líquida (A) y (B) comprendía:

35 - al menos una mezcla de dos monómeros y/u oligómeros comprendiendo cada uno de ellos diferentes grupos reactivos en donde al menos un grupo reactivo del primer monómero y/u oligómero es capaz de incrementar su viscosidad mediante un procedimiento de fotopolimerización y un grupo reactivo del segundo monómero es capaz de incrementar su viscosidad mediante un procedimiento de fotopolimerización o mediante un procedimiento de termopolimerización; y

40 - al menos una mezcla de dos iniciadores, siendo el primer iniciador capaz de activar el al menos un grupo reactivo de dicho primer monómero mediante tratamiento de luz activadora, siendo capaz el segundo iniciador de activar el al menos un grupo reactivo de dicho segundo monómero mediante tratamiento térmico o mediante tratamiento con luz activadora que es diferente de la luz activadora previa.

45 9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que las etapas de constitución de vóxeles comprende una etapa de constitución de vóxeles alternativos basados en dos composiciones líquidas (A) y (B) diferentes:

50 - una composición líquida (A) que comprende al menos un monómero y/u oligómero con dos familias de grupos reactivos, siendo una familia capaz de ser activada mediante fotopolimerización en presencia de un fotoiniciador, preferentemente seleccionado de un fotoiniciador catiónico;

55 - una composición líquida (B) que comprende al menos el mismo monómero y/u oligómero de dicha primera composición y un iniciador que es diferente de dicho primer fotoiniciador y es capaz de ser activado mediante fotopolimerización o mediante termopolimerización.

10. Un método según la reivindicación 9, en el que dicha composición líquida (B) comprende un fotoiniciador que es capaz de ser activado mediante fotopolimerización, siendo dicho fotoiniciador:

60 - bien un iniciador catiónico que es activable mediante irradiación hasta una longitud de onda y/o intensidad de luz activadora diferente de la luz activadora usada para activar el iniciador de la composición líquida (A);

- o bien un iniciador de radicales libres;

65 11. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que:

- la etapa de constitución de un vóxel comprende el uso de una composición líquida comprendida al menos por un monómero y/u oligómero que comprende al menos un grupo reactivo seleccionado de epoxi, tioepoxi, (met)acrílico y (met)acrilato, al menos un iniciador catiónico o un iniciador de radicales libres, y un disolvente o una mezcla de disolvente; y

- la etapa de incremento de la viscosidad comprende un procedimiento de evaporación que se realiza después de cada etapa de constitución de un vóxel de composición líquida para crear vóxeles estables.

12. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que:

- la etapa de constitución de un vóxel comprende el uso de una composición líquida que comprende al menos un polímero termoplástico disuelto en un disolvente; y

- la etapa de incremento de la viscosidad comprende un procedimiento de evaporación que se realiza después de cada etapa de constitución de un vóxel de composición líquida para crear vóxeles estables.

13. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende:

a- una etapa de constitución de un primer vóxel en donde la composición líquida (A) representa un polímero termoplástico disuelto en un disolvente en un estado 1a;

b- una etapa de incremento de viscosidad mediante un procedimiento de evaporación para acabar dicho vóxel como un vóxel estable de composición líquida (A) hasta un estado 2a;

c- una etapa de constitución de un nuevo vóxel adyacente de una composición líquida (B), idéntica a dicha composición líquida (A), hasta un estado 1b;

d- una etapa de interdifusión mediante difusión espontánea de dicho nuevo vóxel hacia dicho primer vóxel, para crear un elemento intermedio (n);

e- una etapa de incremento de viscosidad mediante un procedimiento de evaporación para acabar dicho elemento intermedio (n) como un elemento estable;

f- una etapa de repetición X veces de las etapas b a e, hasta la constitución de un elemento intermedio (n+(X));

g- una etapa de postratamiento, como calentamiento por convección o uso de irradiación infrarroja, que se aplica para potenciar la homogeneización dentro de dicho elemento intermedio (n+(X)) y para producir una lente oftálmica transparente tridimensional.

14. Un método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende las siguientes etapas:

- constituir un primer vóxel de composición líquida (A) que comprende una mezcla de al menos: a) un monómero y/u oligómero epoxídico o tioepoxídico, o un monómero y/u oligómero acrílico o (met)acrílico, b) un disolvente o una mezcla de disolvente c) y un fotoiniciador seleccionado de un iniciador catiónico para el monómero y/u oligómero epoxídico o tioepoxídico, y de un iniciador de radicales libres para el monómero y/u oligómero acrílico y (met)acrílico, en un estado 1a;

- incrementar la viscosidad al evaporar una cantidad suficiente del disolvente, dando como resultado un primer vóxel estable, en un estado 2a, y para mantener sustancialmente su geometría durante las etapas posteriores;

- repetir x veces las dos primeras etapas precedentes con nuevos vóxeles hasta una cantidad deseada;

- interdifundir la pluralidad de vóxeles depositados bien mediante una interdifusión espontánea o bien mediante un procedimiento de termodifusión mediante convección calorífica o radiación infrarroja hasta la constitución de un elemento intermedio (n+x) que representa parte de la lente oftálmica transparente;

- repetir (X-x) veces todas las etapas precedentes con nuevos vóxeles hasta la constitución de un elemento intermedio (n+(X));

- aplicar un procedimiento de postratamiento mediante luz activadora UV para curar dichos elementos intermedios para obtener la lente oftálmica transparente tridimensional.

15. Un método según la reivindicación 1, en el que la lente oftálmica transparente tridimensional se selecciona de la lente afocal, unifocal, bifocal, trifocal y progresiva, siendo capaz dicha lente oftálmica de ser montada bien en una



montura tradicional que comprende dos lentes oftálmicas distintas, una para el ojo derecho y una para el ojo izquierdo, o bien en una máscara, una visera, un visor de casco o una gafas protectoras, en donde una lente oftálmica hace frente simultáneamente a los ojos derecho e izquierdo, y dicha lente oftálmica se puede producir con geometría tradicional como un círculo o se puede producir para ser adaptada a la geometría de la montura pretendida.

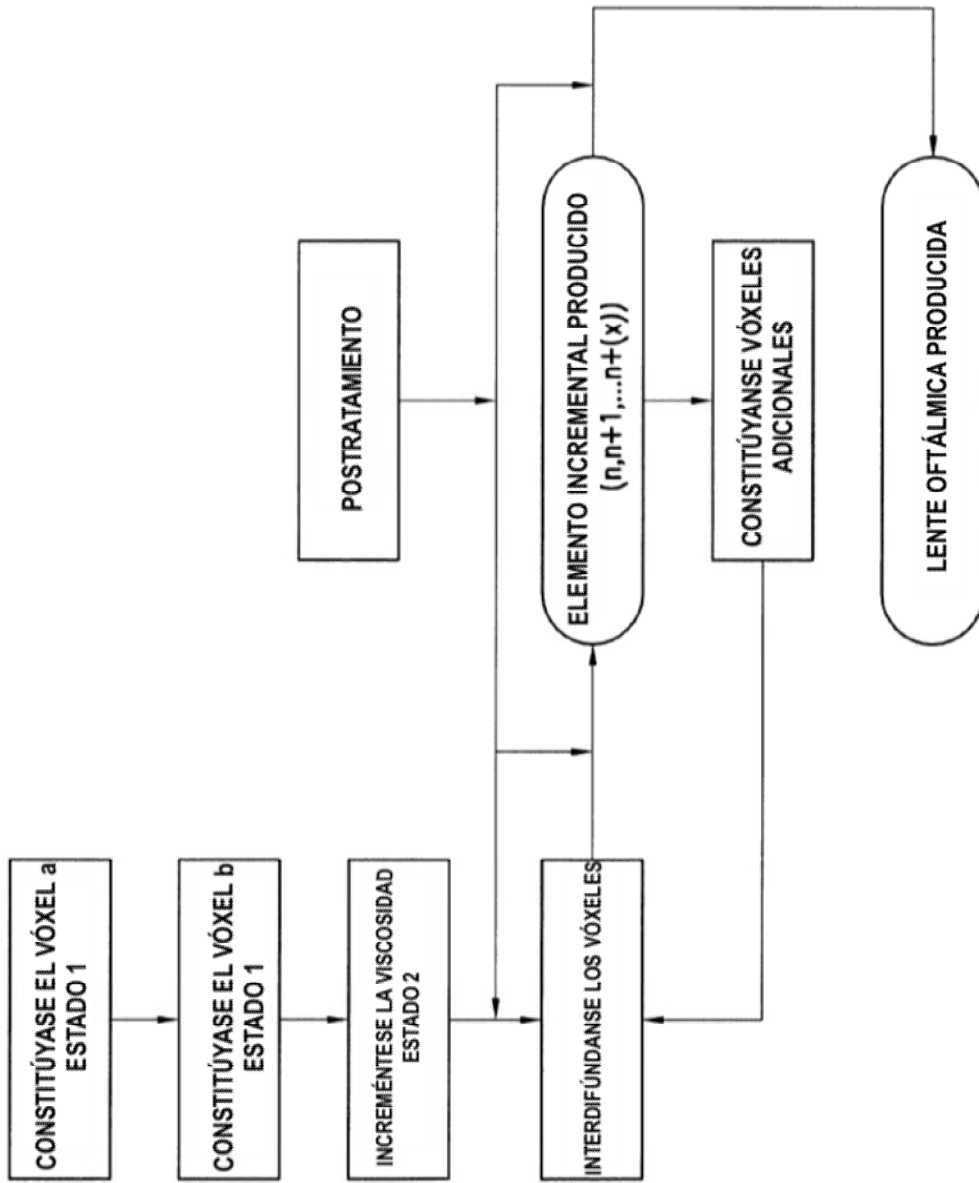


FIG. 1

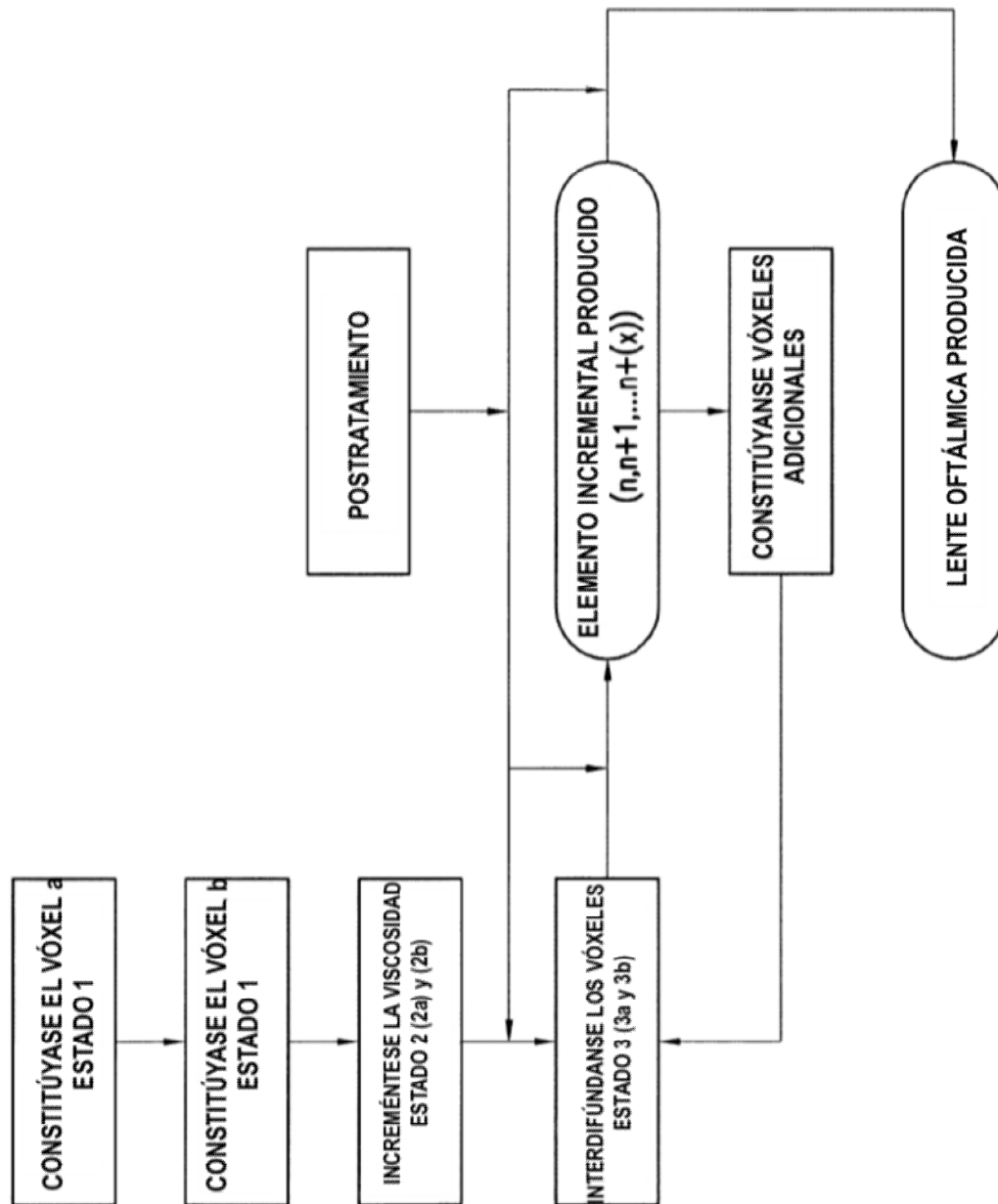


FIG. 2

