

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 955 943**

(51) Int. Cl.:

**G02B 1/04** (2006.01)  
**C08G 18/48** (2006.01)  
**C08G 18/61** (2006.01)  
**C08G 18/66** (2006.01)

(12)

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.09.2013 PCT/GB2013/000379**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014 WO14041323**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.09.2013 E 13767047 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023 EP 2895894**

---

### (54) Título: Polímeros para lentes de contacto

(30) Prioridad:

**14.09.2012 GB 201216444  
03.05.2013 GB 201308001**

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

**11.12.2023**

(73) Titular/es:

**OCUTEC LIMITED (100.0%)  
3 Clark Way Bellshill Industrial Estate  
Bellshill ML4 3NX, GB**

(72) Inventor/es:

**RASHID, ABDUL;  
FRASER, JOHN;  
HONEYMAN, GORDON y  
MOHAMMED, MUSSARRAT**

(74) Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 955 943 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

Polímeros para lentes de contacto

5 La presente invención se refiere a polímeros termoplásticos a base de poliuretano que tienen aplicaciones en el campo de la tecnología de las lentes de contacto. En particular, la presente invención se refiere a polímeros a base de poliuretano que contienen silicona. La invención también se refiere a un procedimiento para preparar tales materiales.

10 **Antecedentes de la invención**

Las lentes de contacto blandas ofrecen una alternativa viable a las gafas para la corrección de defectos visuales tales como la miopía, la hipermetropía y el astigmatismo. Desde el trabajo pionero de Wichterle y Lim, las lentes de contacto blandas de hidrogel se han convertido en una alternativa viable a las gafas para la corrección refractiva de la miopía, la hipermetropía y el astigmatismo. Los polímeros de hidrogel, que constituyen la mayoría de las lentes vendidas en todo el mundo, se basan en copolímeros de metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA). Aunque estas lentes proporcionan cierta comodidad, no proporcionan suficiente permeabilidad al oxígeno para prevenir problemas asociados con la hipoxia corneal. Los intentos de abordar este problema incluyeron la copolimerización de HEMA con monómeros hidrófilos tales como acrilamida del ácido metacrílico, polí(alcoholes vinílicos) y n-vinil-lactamas tales como N-vinilpirrolidona. Aunque estos polímeros aumentaron el nivel de permeabilidad al oxígeno, la incorporación de estos comonómeros también conduce a problemas tales como deposición de proteínas y lípidos, desecación de la córnea, tinción y deshidratación del cristalino.

25 Más recientemente, se ha desarrollado una nueva generación de polímeros para aumentar adicionalmente el nivel de oxígeno. Estos materiales se basan en la copolimerización de metacrilato de silicona con comonómeros hidrófilos. Aunque lograron aumentar adicionalmente la permeabilidad al oxígeno, estos nuevos materiales todavía sufren limitaciones tales como la unión de lípidos y la sequedad, todo lo cual disminuye la comodidad ocular de las lentes.

30 El uso de polímeros que contienen silicona ha conducido a que las lentes de contacto presenten permeabilidades al oxígeno mucho mayores. Sin embargo, la incorporación de silicona puede conducir a otras características de rendimiento adversas, tales como problemas de opacidad y humectabilidad superficial.

35 Los materiales que contienen silicona adecuados para la tecnología de las lentes de contacto se describen en el documento US 6.312.706, que da a conocer un material de hidrogel que es el producto de polimerización de una mezcla de comonómeros que comprende (a) un prepolímero de uretano que contiene polisiloxano rematado en sus extremos con radicales orgánicos etilénicamente insaturados polimerizables, (b) metacrilato de tri-(trimetilsiloxi)sililpropilo y (c) un comonómero hidrófilo.

40 El documento US 4.136.250 enseña polímeros formados a partir de monómeros monoolefínicos reticulados con una gran cantidad de un macrómero a base de polisiloxano di o triolefínico que tiene un peso molecular de entre aproximadamente 400 y aproximadamente 800.

45 El documento US 4.962.178 da a conocer polímeros de siloxano-uretano adecuados para su uso como membranas permeables al oxígeno o dispositivos oftálmicos, que tienen, basándose en los grupos uretano totales, el 50-80 % de grupos -C-NH-COO-C- y el 50-20 % de grupos -C-NH-COO-Si, que consiste esencialmente en el producto de polimerización de (a) el 80-95 % en peso de un prepolímero de polisiloxano lineal o ramificado rematado con poliisocianato y (b) el 20-50 % en peso de un polidialquilo o polidifenil-siloxanodisilanol lineal que tiene grupos siloxanol terminales.

50 El documento US 4.983.702 da a conocer un polímero de siloxano-uretano reticulado en forma de un dispositivo oftálmico, que consiste esencialmente en el producto de reacción de (a) un alquilpolisiloxano sustituido con di o poli-hidroxialquilo y (b) un di o triisocianato alifático, cicloalifático o aromático, en el que el número total de grupos hidroxilo en el componente (a) es estequiométricamente equivalente al número total de grupos isocianato en el componente (b), y con la condición de que esté presente una cantidad de reticulación eficaz de (a) o (b) y tenga una funcionalidad superior a dos.

60 El documento US 4.711.943 da a conocer un material para lente de contacto polimérico no fibroso que tiene una estabilidad y una permeabilidad al oxígeno mejoradas, comprendiendo dicho material un monómero que tiene una primera porción para aumentar la humectabilidad que es hidrófila e incluye una funcionalidad de cadena lateral seleccionada de -CO-N- u -O-CO-N- (tal como una acrilamida) y una segunda porción para aumentar la permeabilidad al oxígeno, incluyendo dicha segunda porción un siloxano.

65 Una clase de polímeros que resulta muy prometedora como nuevos materiales para lentes de contacto son los poliuretanos a base de PEG, y se conoce el uso de poliuretanos a base de PEG que contienen silicona en la fabricación de lentes de contacto. En particular, el documento WO2011/055108 da a conocer el uso de

compuestos que contienen silicona en la preparación de polímeros de poliuretano útiles en la fabricación de lentes de contacto. Se da a conocer el uso de compuestos que contienen silicona para aumentar la permeabilidad al oxígeno de los polímeros de poliuretano resultantes. Sin embargo, se ha hallado que si se usa demasiado compuesto que contiene silicona en la fabricación del polímero de poliuretano, el polímero se vuelve opaco o semiopaco, lo que hace que el polímero no sea adecuado en el campo de las lentes de contacto.

5 La presente invención busca proporcionar nuevos materiales a base de poliuretano que contienen silicona que sean adecuados para su uso en la industria de las lentes de contacto. Los materiales a base de poliuretano que contienen silicona de la invención son copolímeros termoplásticos que presentan propiedades físicas ejemplares, 10 en particular en lo que se refiere a permeabilidad al oxígeno y transmisibilidad de luz. Ventajosamente, los materiales termoplásticos descritos en el presente documento son adecuados para su uso en aparatos de moldeo por inyección convencionales, permitiendo de ese modo una producción de alto rendimiento de lentes de contacto.

15 **Problemas**

En la actualidad, las lentes de contacto se fabrican mediante moldeo por colada de resinas termoestables (principalmente de base acrílica). Este es un procedimiento costoso, que requiere mucho tiempo y de varias 20 etapas. Por tanto, es deseable generar un material de hidrogel termoplástico que pueda procesarse térmicamente para dar una lente de contacto que tenga propiedades físicas similares a (preferiblemente mejores que) las lentes moldeadas por colada.

Desde hace tiempo se reconoce que las lentes de contacto que tienen una alta permeabilidad al oxígeno, o DK, 25 asociada limitan la hipoxia corneal, que es importante para la salud del ojo. Por tanto, es un atributo deseable disponer de un material para lente con una alta DK, idealmente superior a 50 Barrer.

Se sabe que los hidrogeles de polímero acrílico a base de etilenglicol notificados en la bibliografía tienen una DK 30 baja. La DK de estos materiales depende de la difusión de oxígeno a través de la fase acuosa del gel. A menudo se logra un aumento de la DK por encima de 40 al aumentar el contenido de agua. Sin embargo, se sabe que esto tiene un efecto negativo sobre las propiedades del gel, tales como el módulo y la resistencia, haciéndolos 35 inadecuados para su uso en la fabricación de lentes de contacto. Para superar este problema, se han incorporado compuestos a base de silicona en estos polímeros.

35 Sin embargo, se sabe que la incorporación de unidades de silicona hidrófobas en polímeros hidrófilos, tales como polímeros de poliuretano a base de PEG, da como resultado materiales que se separan en fases, formando macrodominios, lo que da como resultado materiales con poca transparencia. Por tanto, los materiales resultantes no son adecuados para su uso en la fabricación de lentes de contacto.

40 También resulta difícil formar lentes de contacto que tengan buena transparencia a partir de tales materiales a base de PEG que contienen silicona.

45 Se ha hallado que los materiales de poliuretano que contienen silicona conocidos presentan una temperatura de procesamiento alta, resultando la composición fundida muy viscosa a menos que se someta a temperaturas de procesamiento altas. Esto aumenta el coste y la complejidad del procesamiento.

50 Se ha hallado que los materiales de poliuretano que contienen silicona conocidos presentan poca humectabilidad, lo que significa que los dispositivos médicos formados a partir de tales materiales están asociados con una mayor incomodidad para el usuario y un mayor riesgo de infección, en particular después de periodos prolongados de uso.

55 El moldeo de una composición polimérica introduce tensiones, en particular cuando la composición polimérica se moldea mediante procedimientos de moldeo por inyección. En particular, el agrietamiento por tensión aparece a menudo tras la hidratación de los polímeros de poliuretano a base de PEG conocidos. La estabilidad estructural de los artículos de fabricación formados a partir de los polímeros de poliuretano a base de PEG conocidos puede ser baja, en particular cuando los polímeros de poliuretano se forman a partir de compuestos que contienen silicona.

60 Las lentes de contacto actuales formadas a partir de materiales de poliuretano que contienen silicona conocidos se asocian a menudo con una baja biocompatibilidad. Tales lentes desencadenan una respuesta a cuerpos extraños en la que las biomoléculas tales como proteínas, lípidos, inmunoglobulinas y proteínas del complemento se unen a la superficie de la lente. Esto reduce la estabilidad de la película lagrimal, lo cual no es deseable, ya que está asociado con provocar sequedad en el ojo y con que las lentes de contacto se sientan incómodas después de periodos prolongados de uso. Cuanto más hidrófoba sea la superficie de una lente de contacto, mayor será la probabilidad de que el componente lagrimal sea absorbido y, por tanto, mayores serán las posibilidades de que se formen manchas secas. Esto también aumenta las molestias y el riesgo de infección. Además, cuanto mayor sea el ángulo de contacto y mayores sean las propiedades de fricción asociadas con la

superficie de una lente de contacto, menos cómoda será la lente y mayor será el riesgo de infección ocular asociada.

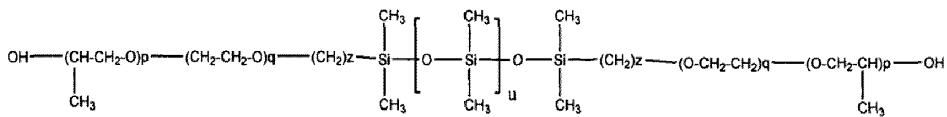
5 Sorprendentemente, mediante la selección adecuada de los reactantes, pueden generarse materiales transparentes que tienen una alta transparencia y una alta DK asociada a pesar de la incorporación de altos niveles de silicona.

#### Declaración de la invención

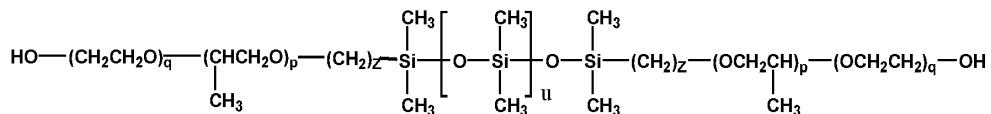
10 Un primer aspecto de la invención se refiere a un xerogel de poliuretano preparado a partir de una mezcla que comprende:

(a) al menos un isocianato, generalmente un diisocianato (que puede estar en forma de un diisocianato bloqueado);

15 (b) al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi:



20 Fórmula B



#### Fórmula Bi

25 en las que, para la fórmula B, p es un número entero desde 1 hasta 40, adecuadamente desde 1 hasta 10; y

q es un número entero desde 0 hasta 40, adecuadamente desde 1 hasta 10;

30 para la fórmula Bi, p y q representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10;

para ambas fórmulas B y Bi, z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3;

35 u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10-40 hasta 20, incluso más adecuadamente desde 1 hasta 10;

40 en el que el isocianato y el compuesto que contiene silicona se hacen reaccionar en condiciones sustancialmente anhidras, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua;

en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y

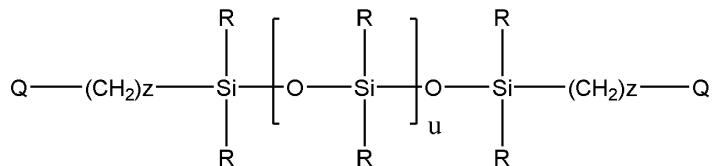
45 en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso.

El compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi incluye alguna ramificación. Aunque los solicitantes no desean estar restringido a la teoría, se cree que esta ramificación reduce la interacción intermolecular entre las 50 cadenas poliméricas, reduciendo la aparición y el tamaño de agregaciones (dominios) entre segmentos rígidos de las cadenas poliméricas y, por tanto, reduciendo la separación de fases en el polímero resultante. Por consiguiente, la incorporación de un compuesto que contiene silicona ramificado mejora la transparencia de los artículos de fabricación formados a partir del polímero resultante.

55 Generalmente, se evitaría el uso de compuestos que contienen silicona ramificados ya que éstos se asocian con una reducción en las propiedades de tracción del polímero resultante debido a una interacción intermolecular reducida entre las cadenas poliméricas. Sin embargo, sorprendentemente, a partir de una selección cuidadosa de los reactantes, los polímeros de la presente invención presentan propiedades que los hacen adecuados para la fabricación de dispositivos médicos incluyendo dispositivos oftálmicos, tales como lentes de contacto.

La mezcla de reactantes incluye generalmente un compuesto de PEG independiente.

5 Según tales realizaciones, la mezcla puede comprender al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula C:



10 en la que cada grupo R representa independientemente un grupo hidrocarbilo (generalmente un grupo alquilo pequeño) o H;

z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3;

15 u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10-40 hasta 20, incluso más adecuadamente desde 1 hasta 10;

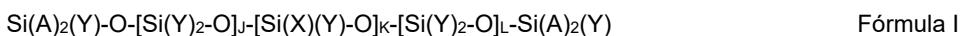
cada grupo Q representa independientemente un grupo COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR o NCO, normalmente cada Q representa OH; y

20 generalmente un compuesto de PEG.

Generalmente, el compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi comprende una porción de PEG (q es mayor de cero) (siendo normalmente la porción de PEG el 10 % en peso o más del compuesto que contiene silicona) y/o dicha mezcla comprende un compuesto de PEG.

25 Generalmente, el compuesto que contiene silicona comprende al menos una unidad de óxido de etileno (q es mayor de cero) y al menos una unidad de óxido de propileno.

30 Según un aspecto adicional de la invención, el xerogel de poliuretano proporcionado en el presente documento puede comprender un compuesto de fórmula I, y/o prepararse a partir de una mezcla que comprende un compuesto que contiene silicona de fórmula I:



35 en la que cada grupo A representa independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, normalmente un grupo alquilo, arilo o alcoxilo pequeño opcionalmente sustituido, generalmente un grupo alquilo pequeño (es decir, metilo, etilo, propilo, butilo, etc.);

40 X representa un grupo hidrocarbilo que contiene éter,

45 Cada grupo Y representa independientemente un grupo X (tal como se definió anteriormente) o un grupo A (tal como se definió anteriormente),

J representa un número entero desde 0 hasta 100, generalmente desde 0 hasta 50,

45 K representa un número entero desde 1 hasta 100, generalmente desde 1 hasta 50,

L representa un número entero desde 0 hasta 100, generalmente desde 0 hasta 50.

50 El compuesto que contiene silicona de fórmula I puede añadirse antes y/o después del curado del xerogel de poliuretano.

55 Los compuestos que contienen silicona de fórmula I pueden actuar como plastificante para reducir el módulo de la composición resultante, proporcionar un fácil procesamiento y/o modificar la superficie de artículos formados a partir de la composición resultante para reducir el ángulo de humectación asociado.

60 Sorprendentemente, la incorporación de los compuestos que contienen silicona de fórmula I antes del curado del xerogel de poliuretano reduce la temperatura de procesamiento de la composición resultante y facilita el procedimiento de RCM. La viscosidad de la composición se reduce hasta un nivel apropiado para permitir el procesamiento a una temperatura más baja. Esta reducción en la temperatura de procesamiento reduce el coste y la complejidad del procesamiento, por ejemplo, mediante técnicas de moldeo por reacción-colada o de moldeo

por inyección. Cuando se procesa usando técnicas de moldeo por inyección, el compuesto que contiene silicona también puede combinarse con el material termoplástico proporcionado tras la polimerización (curado).

Generalmente, la composición de poliuretano de la presente invención tiene una temperatura de procesamiento asociada de 130-200 °C. La adición de compuestos de fórmula I reduce generalmente la viscosidad de la mezcla de reactantes, dando como resultado un material que puede procesarse más fácilmente.

Además, la incorporación de los compuestos que contienen silicona de fórmula I actúa para alterar las propiedades de la superficie de la composición polimérica resultante. En particular, la incorporación reduce el ángulo de contacto asociado con la composición polimérica resultante, aumentando la biocompatibilidad y la comodidad sobre o en un cuerpo humano o animal. Un ángulo de contacto reducido también está asociado con un menor riesgo de infección. El riesgo y la magnitud de cualquier respuesta a cuerpos extraños se disminuirá en gran medida. La incorporación de los compuestos que contienen silicona de fórmula I aumenta la hidrofilia de la superficie de los polímeros resultantes y disminuye sus propiedades de fricción asociadas. Cuando el material polimérico está en forma de una lente de contacto, un ángulo de contacto reducido está asociado con una mejor estabilidad de la película lagrimal dando como resultado una mayor comodidad para el usuario.

Normalmente, el ángulo de contacto del polímero de poliuretano de la presente invención es de 30 a 70°, generalmente de 30 a 50°.

Generalmente, el xerogel de poliuretano se prepara a partir de una mezcla que comprende:

(a) al menos un polietilenglicol;

(b) al menos un isocianato, que puede estar en forma de un isocianato bloqueado;

(c) al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi, que comprende normalmente una porción de PEG (q es mayor de cero);

(d) al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula I,

(d) opcionalmente un compuesto polifuncional que tiene una funcionalidad promedio mayor de 2, que comprende los grupos funcionales COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR y/o NCO donde R representa un grupo alquilo,

(e) opcionalmente un extensor de cadena,

en el que el polietilenglicol, el isocianato, el compuesto que contiene silicona y opcionalmente el compuesto polifuncional y/o el extensor de cadena se hacen reaccionar en condiciones sustancialmente anhidras para completar la reacción, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,

en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y

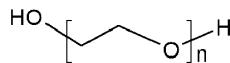
en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso; y en el que el compuesto que contiene silicona de fórmula I puede añadirse antes del curado y/o después del curado (generalmente antes del curado).

Según una realización, el xerogel de poliuretano es termoplástico y es adecuado para el procesamiento usando técnicas termoplásticas convencionales (es decir, moldeo por inyección, extrusión, moldeo por compresión, etc.).

Según una realización, la composición de poliuretano también es adecuada para técnicas de moldeo por reacción-colada.

Generalmente, al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos; normalmente al menos el 99,5 % en peso de los reactantes en la mezcla; adecuadamente sustancialmente el 100 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos.

Según una realización, la mezcla usada para formar el xerogel de poliuretano de la presente invención incluye un extensor de cadena que comprende uno o más de los grupos terminales COOH, OH, SH y NH<sub>2</sub>, generalmente al menos un diol, en particular al menos un diol de fórmula D,



D

en la que n es un número entero desde 1 hasta 25, adecuadamente desde 1 hasta 10, más adecuadamente desde 1 hasta 4.

5 En la industria de las lentes de contacto existe desde hace mucho tiempo una necesidad de materiales que tengan una alta permeabilidad al oxígeno. Los materiales que tienen una DK de más de 60 Barrer serían adecuados, adecuadamente 80 Barrer o más, más adecuadamente 100 Barrer o más, ventajosamente 120 Barrer o más. En general, cuanto más compuesto que contiene silicona se use en la fabricación del polímero de poliuretano, más alta será la DK. Sin embargo, si se usa demasiada composición que contiene silicona en la fabricación del polímero de poliuretano, la opacidad en el polímero resultante puede aumentar con la concentración, haciendo que el polímero no sea adecuado para su uso en la fabricación de lentes de contacto. La adición de un componente que contiene silicona en la fabricación de un polímero de poliuretano también está asociada con problemas de humectabilidad superficial. La cantidad de componente que contiene silicona que puede añadirse antes de que el polímero resultante se vuelva opaco o semiopaco depende del compuesto que contiene silicona usado.

20 Generalmente, resulta difícil incorporar monómeros que contienen silicona en los polímeros a base de PEG sin afectar de manera adversa a la transparencia del polímero resultante porque los monómeros que contienen silicona son relativamente hidrófobos y el PEG es hidrófilo. Esta incompatibilidad produce opacidad en el sistema. Sin embargo, los macrómeros modificados con silicona (por ejemplo, DBE C25) pueden incorporarse en los polímeros a base de PEG. Pero la fracción en peso de tales materiales modificados es generalmente de menos de ~6 %, lo que da como resultado una composición transparente (véanse los ejemplos comparativos en las tablas 2 y 3). A estos niveles de silicona (PDMS), las composiciones poliméricas generalmente no proporcionan un alto nivel de transmisión de oxígeno (DK> 50 o más) requerido por la industria de las lentes de contacto.

25 Sorprendentemente, se ha hallado que se requiere un contenido de silicona de aproximadamente el 25-35 % en peso o más de PDMS para generar polímeros a base de PEG que proporcionaría una DK de aproximadamente 50 Barrer o más.

30 Sorprendentemente, también se ha hallado que las composiciones de la presente invención pueden incluir más del 35 % en peso de silicona al tiempo que mantienen buenas propiedades de transparencia. Normalmente, los polímeros de la presente invención tienen una DK asociada de más de 70 Barrer, normalmente más de 100 Barrer o más.

35 Un segundo aspecto de la invención se refiere a un hidrogel de poliuretano que comprende el xerogel de poliuretano tal como se describió anteriormente en forma hidratada.

40 Un tercer aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un xerogel de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento:

45 (i) preparar la mezcla de reactantes tal como se describió anteriormente; y  
(ii) hacer reaccionar la mezcla formada en la etapa (i) usando materiales sustancialmente anhidros para formar un xerogel de poliuretano, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua.

50 Un cuarto aspecto de la invención se refiere a un xerogel de poliuretano que puede obtenerse mediante el procedimiento anterior.

55 Un quinto aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un hidrogel de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento preparar un xerogel de poliuretano tal como se describió anteriormente, e hidratar dicho xerogel de poliuretano con un medio acuoso para formar un hidrogel de poliuretano.

60 Un sexto aspecto de la invención se refiere a un hidrogel de poliuretano que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.

Un séptimo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un xerogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

(i) preparar una mezcla de reacción tal como se describió anteriormente;

- (ii) hacer reaccionar la mezcla de reacción formada en la etapa (i) en condiciones sustancialmente anhidras para formar un xerogel de poliuretano; y
- (iii) procesar el xerogel de poliuretano para formar un artículo moldeado.
- 5 Generalmente, la etapa de procesar el xerogel de poliuretano implica el moldeo por inyección del xerogel de poliuretano.
- 10 Un octavo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un hidrogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado, comprendiendo dicho procedimiento preparar un xerogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado tal como se describió anteriormente, e hidratar dicho artículo moldeado con un medio acuoso para formar un hidrogel de poliuretano.
- 15 Un noveno aspecto de la invención se refiere a un artículo de fabricación que comprende un xerogel de poliuretano o un hidrogel de poliuretano tal como se describió anteriormente.
- Un décimo aspecto de la invención se refiere al uso de un xerogel de poliuretano o un hidrogel de poliuretano tal como se describió anteriormente en la preparación de un dispositivo oftálmico tal como una lente de contacto.
- 20 **Descripción detallada**
- Definiciones**
- 25 La funcionalidad de un compuesto se usa para referirse al número de grupos funcionales que pueden reaccionar en la mezcla de reacción. Como tal, un "diol" se refiere a un compuesto que comprende dos grupos funcionales hidroxilo que pueden reaccionar en la mezcla de reacción y un "diisocianato" se refiere a un compuesto que comprende dos grupos funcionales NCO que pueden reaccionar en la mezcla de reacción.
- 30 "DK" es una medida de la permeabilidad al oxígeno de un material proporcionada en unidades Barrer, donde 1 Barrer =  $10^{-11} \text{cm}^2.\text{ml.mmHg}$ .
- 35 El término "hidrogel" se usa en el presente documento para referirse a un polímero que comprende el 10 % en peso o más de agua. Generalmente, un hidrogel en un medio acuoso absorberá agua y conservará su forma seca original, pero aumentará de tamaño. No se disolverá en agua para formar un fluido a menos que se degrade significativamente.
- 40 El término "xerogel" se usa para referirse a un material polimérico que puede formar un hidrogel tras el contacto con suficiente agua. Generalmente, un xerogel está seco y comprende menos del 5 % en peso de agua.
- 45 Los términos "sustancialmente anhidro" y/o "deshidratado" se usan en el presente documento para referirse a condiciones en las que la cantidad de agua es lo suficientemente baja como para producir una estructura principal de poliuretano que está sustancialmente libre de grupos urea. La cantidad de agua en la mezcla de reactantes es de menos de aproximadamente el 0,3 % en peso, más adecuadamente menos de aproximadamente el 0,1 % en peso, incluso más adecuadamente menos de aproximadamente el 0,05 % en peso.
- 50 El término "carbinol" se usa para referirse a un grupo funcional hidroxilo unido a un átomo de carbono. El átomo de carbono puede unirse a un átomo de carbono (en particular, un átomo de carbono que forma parte de un grupo de hidrocarburo), un átomo distinto de carbono incluyendo Si, N y O.
- 55 El término "grupo alquilo pequeño" se refiere a un grupo alquilo que tiene una estructura principal de carbono de 1 a 6 átomos de carbono, normalmente de 1 a 4 átomos de carbono.
- 60 El término "monómero" usado en el presente documento se refiere a compuestos de bajo peso molecular (es decir, que tienen normalmente pesos moleculares promedio en número de menos de 700) que pueden polimerizarse, y a compuestos o polímeros de peso molecular medio a alto, algunas veces denominados macromonómeros (es decir normalmente, que tienen pesos moleculares promedio en número mayores de 700), que contienen grupos funcionales que pueden polimerizarse adicionalmente. Por tanto, se entiende que los términos "monómeros que contienen silicona" incluyen monómeros, macromonómeros y prepolímeros. Los prepolímeros son monómeros parcialmente polimerizados o monómeros que pueden polimerizarse adicionalmente.
- 65 Un compuesto o monómero "que contiene silicona" es uno que contiene al menos dos unidades de repetición [-Si-O-] en un monómero, macrómero o prepolímero. Preferiblemente, el Si total y el O unido están presentes en el monómero que contiene silicona en una cantidad mayor del 20 % en peso, y más preferiblemente mayor del 30 % en peso del peso molecular total del monómero que contiene silicona.

El término “grupo alquilo pequeño” se refiere a un grupo alquilo que tiene una estructura principal de carbono de 1 a 6 átomos de carbono, normalmente de 1 a 4 átomos de carbono.

- 5 El término “reticulación parcial” se usa para referirse a composiciones que son termoplásticas pero que incluyen reticulación entre algunas cadenas poliméricas y/o ramificación entre algunas cadenas poliméricas. Generalmente, la reticulación es covalente, pero también puede haber cierto grado de enmarañamiento de las cadenas poliméricas. Generalmente, un material parcialmente reticulado comprende cierta reticulación covalente. Normalmente, menos del 20 % de las cadenas poliméricas en una composición parcialmente reticulada están 10 reticuladas covalentemente.

El término “termoplástico” se usa para referirse a una composición que funde a una temperatura inferior a la temperatura a la que se degrada.

- 15 El término “termoestable” se usa para referirse a una composición que funde a una temperatura superior a la temperatura a la que se degrada.

El término “moldeo por reacción-colada” (RCM) se usa para referirse a técnicas de moldeo que implican las etapas de mezclar los reactantes entre sí, dispensar la mezcla de reactantes en un molde y permitir la reacción y 20 el curado de la mezcla de reactantes (generalmente con la ayuda de energía, en particular energía térmica o radiación).

El término “moldeo por inyección” (IM) se usa para referirse a técnicas de moldeo que implican las etapas de mezclar los reactantes entre sí y permitir que se complete una reacción de polimerización antes de dispensarla 25 en una cavidad de molde para formar un artículo. La composición termoplástica se inyecta generalmente a través de un canal de fluido o flujo hacia una cavidad de moldeo.

El término compuesto “bloqueado” se usa para referirse a un compuesto que tiene uno o más grupos funcionales 30 que no pueden reaccionar en la mezcla de reactantes antes de su activación, donde la activación se produce generalmente a través de la exposición del compuesto bloqueado a condiciones térmicas y/o químicas conocidas. La activación es predecible y fiable. Generalmente, los grupos funcionales se bloquean por su unión química a un compuesto bloqueante. El compuesto bloqueante generalmente no es reactivo en la mezcla de reactantes en las condiciones de reacción usadas para formar el polímero de la invención. El compuesto bloqueante puede retirarse de manera fiable y predecible en condiciones predeterminadas, normalmente 35 condiciones térmicas y/o químicas. Cuando el grupo funcional bloqueado es un grupo isocianato, el compuesto bloqueante puede comprender un grupo 3,5-dimetilpirazol (DMP). El compuesto bloqueado puede activarse antes de la formación de la mezcla de reactantes, durante el mezclado de la mezcla de reactantes o después de que tenga lugar el mezclado.

40 “Interacciones físicas” o “fuerzas físicas” se usan para referirse a interacciones no covalentes incluyendo enmarañamiento de las cadenas poliméricas y enlaces de hidrógeno.

### **Material polimérico**

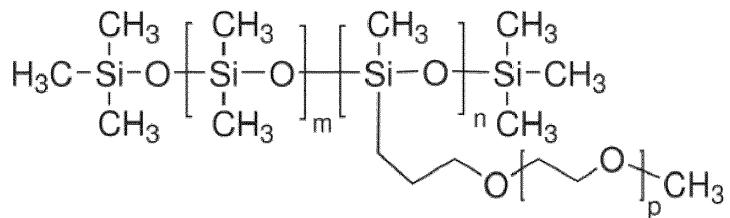
45 Desde hace mucho tiempo se reconoce que las lentes de contacto que tienen una alta permeabilidad al oxígeno o DK asociada presentan una buena comodidad ocular. Sin embargo, se ha hallado que aumentar la DK por encima de aproximadamente 40 Barrer afecta de manera adversa a la transparencia de los artículos formados a partir del material de poliuretano, lo que hace que los materiales no sean adecuados para su uso en la fabricación de lentes de contacto. Sorprendentemente, ahora se ha hallado que mediante el uso de una clase 50 específica de materiales que contienen silicona, pueden formarse polímeros que tienen una DK mucho mayor, presentando dichos polímeros una buena transparencia asociada.

En general, los artículos formados a partir de materiales de poliuretano conocidos que tienen un contenido de silicona de más del 6 % en peso son opacos o semiopacos. Normalmente, los artículos formados a partir de 55 materiales de poliuretano que tienen una DK asociada mayor de 40 Barrer son opacos o semiopacos.

Sorprendentemente, el material de poliuretano de la presente invención tiene una DK asociada mayor de 80 Barrer; normalmente mayor de 100 Barrer o más, adecuadamente mayor de 120 Barrer o más, al tiempo que mantiene una buena transparencia. El polímero de la presente invención tiene un contenido de silicona de más 60 del 25 % en peso o más, adecuadamente de aproximadamente el 40 % en peso o más.

En tales realizaciones, la mezcla de reactantes puede incluir uno o más compuestos que contienen silicona de fórmula I en los que algunos o la totalidad de los grupos terminales generalmente no reaccionan en las condiciones de polimerización. Generalmente, la totalidad de los grupos terminales no reaccionan en las 65 condiciones de polimerización. Adecuadamente, algunos o la totalidad de los grupos terminales son rematados con acetoxilo. Según una realización, así como los compuestos que contienen silicona de fórmula B o Bi, la

mezcla de reactantes comprende uno o más compuestos que contienen silicona que tienen la estructura:



- 5 Adecuadamente, los materiales poliméricos de la invención son termoplásticos, es decir, el polímero se ablanda y puede fluir cuando se expone a calor y presión. Los polímeros termoplásticos descritos en el presente documento son ideales para su uso en la industria de las lentes de contacto, ya que permiten la fabricación rentable de lentes a gran escala en comparación con los procedimientos que se basan en moldeo por reacción-colada.
- 10 Además, la ausencia de agua (en la medida en que sea prácticamente posible) minimiza la formación de grupos urea en la estructura principal polimérica, dando lugar de ese modo a materiales que tienen valores de módulo más bajos y más deseables favorecidos por la industria de las lentes de contacto.
- 15 Por tanto, los polímeros que contienen PDMS resultantes presentan alta estabilidad térmica y resistencia a la degradación oxidativa. Adecuadamente, las composiciones son insoluble en agua pero pueden hincharse en presencia de medios acuosos.
- 20 Adecuadamente, el xerogel de poliuretano de la invención está en forma de una lente de contacto.
- 25 Los compuestos que contienen silicona de fórmula I comprenden al menos un grupo hidrocarbilo que contiene éter. Según una realización, éste puede estar terminado con un grupo funcional que puede participar en la reacción de polimerización usada para curar el xerogel de poliuretano. Los grupos funcionales adecuados incluyen los grupos funcionales COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR y/o NCO (donde R representa un grupo alquilo).
- 30 Según una realización, el grupo hidrocarbilo que contiene éter está terminado con hidroxilo, adecuadamente está terminado con carbinol.
- 35 Según una realización, así como un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi, la mezcla de reactantes usada para formar el xerogel de poliuretano comprende al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula I.
- 40 Según una realización, los compuestos que contienen silicona de fórmula I no contienen ningún grupo funcional que pueda participar en la reacción de polimerización usada para formar el xerogel de poliuretano. Cualquier grupo funcional puede estar rematado adecuadamente, por ejemplo con un grupo alquilo, para impedir la reacción en la reacción de polimerización.
- 45 El compuesto que contiene silicona de fórmula I puede añadirse antes y/o después del curado del xerogel de poliuretano.
- 50 Cuando el compuesto que contiene silicona de fórmula I se añade antes del curado, la temperatura de fusión y, por tanto, la temperatura de procesamiento se reduce adecuadamente. El coste y la complejidad de un procedimiento de moldeo se reducen por consiguiente.
- 55 Para las composiciones termoestables moldeadas según métodos de RCM, resulta ventajoso dispensar la mezcla de reactantes en un molde a o alrededor de la temperatura ambiental, y la incorporación de un compuesto que contiene silicona de fórmula I puede reducir el punto de fusión de la mezcla de reactantes, reduciendo de ese modo la temperatura a la que la mezcla de reactantes se dispensa en el molde. Ventajosamente, en una realización, la mezcla de reactantes puede dispensarse en el molde desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 40 °C, cuando se incorpora al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula I.
- Cuando se añade después de la formación de la composición de poliuretano, el compuesto que contiene silicona de fórmula I puede comprender cualquier grupo funcional. Si los grupos funcionales son hidrófilos, éstos impartirán atributos beneficiosos a las composiciones de poliuretano, tales como la reducción del ángulo de humectación. El compuesto de fórmula I puede comprender uno o más de los grupos funcionales COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub> y OR (donde R representa un grupo alquilo).
- Cuando la composición de poliuretano va a moldearse por inyección, puede combinarse al menos un compuesto de fórmula I con la composición de poliuretano antes del moldeo de la misma.

Cuando el compuesto que contiene silicona se añade después de la formación de la composición de poliuretano, generalmente aumenta la hidrofilia de las superficies de la composición resultante y de los artículos formados a partir de la misma, aumentando de ese modo su biocompatibilidad. Además, generalmente se reduce el ángulo de contacto de la superficie de los artículos formados a partir de la composición resultante. Los fluidos corporales (tales como sangre, orina, lágrimas y sudor) se toleran más fácilmente por las superficies que tienen un ángulo de contacto bajo. Las películas acuosas pueden formarse más fácilmente, y una vez formadas se mantienen más fácilmente en tales superficies. Por tanto, la composición de poliuretano resultante es particularmente adecuada para aplicaciones que requieren compatibilidad en o sobre el cuerpo humano o animal, ya que una mayor hidrofilia y/o un ángulo de contacto bajo aumentarían la comodidad. También se espera que tal uso proporcione altos niveles de comodidad y un bajo riesgo de infección. En particular, se prevé que el material de la presente invención probablemente proporcione una lente de contacto con alta estabilidad de la película lagrimal y, por tanto, el usuario experimentará una mayor comodidad. Según una realización, los materiales de la presente invención tienen un ángulo de contacto asociado de 60° o menos, normalmente de 50° o menos, adecuadamente de aproximadamente 40°.

Los hidrogeles a base de siloxano tienen un ángulo de contacto alto de 80-90°. La incorporación de uno o más compuestos que contienen silicona de fórmula I generalmente reduce el ángulo de contacto por debajo de 70°, idealmente por debajo de 60°.

La composición polimérica de la presente invención se usa generalmente para formar un artículo moldeado, y el moldeo de la composición polimérica introduce tensiones. Las tensiones introducidas son particularmente notables cuando el artículo se moldea a través de procedimientos de moldeo por inyección. En particular, a menudo aparecen grietas por tensión tras la hidratación de los polímeros de poliuretano a base de PEG conocidos. Parece que la incorporación de uno o más compuestos de fórmula I en los polímeros termoplásticos reduce o elimina en gran medida las tensiones introducidas a través del ciclo de moldeo. Las tensiones se disipan. Esto aumenta en gran medida la integridad estructural de los artículos moldeados formados a partir del material polimérico de la presente invención. En particular, la forma de los artículos moldeados generalmente no cambia durante el almacenamiento, y no se forman grietas por tensión tras la hidratación del artículo moldeado.

Generalmente, los artículos de fabricación de la presente invención son dimensional y estructuralmente estables tras la hidratación y/o durante el almacenamiento.

En particular, las dimensiones de los artículos moldeados de la presente invención se alteran generalmente en menos del 2%; normalmente en menos del 1,0%; adecuadamente en menos del 0,5%, tras la hidratación y/o durante el almacenamiento durante 1 mes o más.

La estructura química del material polimérico a partir del cual se forma el artículo moldeado no se altera ni degrada en ningún grado apreciable tras la hidratación y/o durante el almacenamiento.

El xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25% en peso. Cuando la mezcla de reactantes comprende uno o más compuestos que contienen silicona de fórmula I, la mezcla de reactantes comprende generalmente del 2 al 30% en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I, normalmente del 5 al 25% en peso, adecuadamente del 5 al 20% en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I.

Cuando la mezcla de reactantes no comprende los compuestos que contienen silicona de fórmula I, el xerogel de poliuretano puede mezclarse con compuestos que contienen silicona de fórmula I después de su curado. Generalmente se forma una mezcla de xerogel de poliuretano y compuestos que contienen silicona de fórmula I. La mezcla puede comprender del 2 al 30% en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I, normalmente del 5 al 25% en peso, adecuadamente del 5 al 20% en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I (donde la parte restante de la mezcla es xerogel de poliuretano). El compuesto de fórmula I no tiene ningún grupo funcional reactivo cuando se añade a los reactantes antes de la polimerización; sin embargo, cuando se añade después de la polimerización, entonces el compuesto de fórmula I puede tener uno o más grupos funcionales que serán reactivos en las condiciones de polimerización usadas para formar la composición de poliuretano porque, en este punto, ya ha tenido lugar la etapa de polimerización. El grupo funcional/hidrófilo puede proporcionar efectos beneficiosos a la composición de poliuretano resultante y/o a los artículos fabricados a partir de la misma.

Según una realización, la mezcla de reactantes comprende compuestos que contienen silicona de fórmula I. Además, pueden añadirse uno o más compuestos de fórmula I a la composición después de la formación de la misma. Para tales realizaciones, la mezcla de reactantes comprende generalmente del 2 al 30% en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I, normalmente del 5 al 25% en peso, adecuadamente del 5 al 20% en peso; más adecuadamente del 15 al 20% en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I.

Según una realización, la composición resultante tiene un contenido de silicona relativamente alto, generalmente

del 30 al 40 % en peso. En tales realizaciones, la mezcla de reactantes puede comprender del 50 al 70 % en peso de al menos un monómero que contiene silicona de fórmula B o Bi.

- 5 En las realizaciones en las que se añade un compuesto de fórmula I después del curado, la mezcla de xerogel de poliuretano y compuestos que contienen silicona de fórmula I puede comprender del 2 al 30 % en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I, normalmente del 1 al 10 % en peso de compuestos que contienen silicona de fórmula I (mientras que la parte restante de la mezcla es xerogel de poliuretano, en la que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso).
- 10 La adición de los compuestos que contienen silicona de fórmula I tanto antes como después del curado del xerogel de poliuretano proporciona ángulos de contacto sorprendentemente bajos en el polímero resultante.

#### Isocianato

- 15 El xerogel de poliuretano de la presente invención se prepara a partir de una mezcla de reactantes que comprende al menos un isocianato, que comprende adecuadamente al menos el 25 % en peso de al menos un isocianato. Generalmente, el isocianato es un diisocianato tal como un diisocianato orgánico.

- 20 Según una realización, la mezcla de reactantes comprende del 25 al 40 % en peso de isocianato; generalmente del 25 al 35 % en peso de isocianato; normalmente del 27 al 32 % en peso.

El compuesto de isocianato puede comprender uno o más grupos isocianato bloqueados.

- 25 El isocianato realiza varias funciones diferentes. En primer lugar, actúa como agente de acoplamiento para el componente de polietilenglicol o poliol para producir el segmento blando. En segundo lugar, actúa como agente de acoplamiento para producir segmentos rígidos ricos en uretano. En tercer lugar, actúa como agente de acoplamiento para los segmentos blandos y rígidos para aumentar el peso molecular del polímero resultante.

- 30 El isocianato es generalmente un diisocianato, normalmente un diisocianato orgánico, adecuadamente un diisocianato alifático. Los diisocianatos alifáticos que son fluidos a temperaturas ambientales son particularmente adecuados.

- 35 Adecuadamente, el diisocianato tiene la fórmula OCN-R1-NCO, en la que R1 es un alquíleno C3-C18 lineal o ramificado, un aríleno C6-C10 no sustituido o sustituido con alquilo C1-C4 o sustituido con alcoxilo C1-C4, un aralquíleno C7-C18, un aríleno C6-C10-alquíleno C1-C2-aríleno C6-C10, un cicloalquíleno C3-C8, un cicloalquíleno C3-C8-alquíleno C1-C6, un cicloalquíleno C3-C8-alquíleno C1-C6-cicloalquíleno C3-C8 o un alquíleno C1-C6-cicloalquíleno C3-C8-alquíleno C1-C6.

- 40 Los ejemplos de diisocianatos típicos incluyen hexanodiisocianato, metilendiclohexidiisocianato, hexametilendiisocianato, isoforonadiisocianato, tolueno-2,4-diisocianato, tolueno-2,6-diisocianato, mezclas de tolueno-2,4 y 2,6-diisocianatos, etilendiisocianato, etilidendiisocianato, propileno-1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,2-diisocianato, ciclohexileno-1,4-diisocianato, m-fenilendiisocianato, 4,4"-bifenilendiisocianato, 3,3"-dcloro-4,4"-bifenilendiisocianato, 1,6-hexametilendiisocianato, 1,4-tetrametilendiisocianato, 1,10-decametilendiisocianato, cumeno-2,4-diisocianato, 1,5-naftalendiisocianato, 1,4-ciclohexilendiisocianato, 2,5-fluorendiisocianato, 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico.

- 45 Según una realización, el diisocianato es Desmodur W (metilen-bis(4-ciclohexilisocianato), PM = 262,5).

- 50 Según una realización adicional, el diisocianato es hexametilendiisocianato.

- 55 Adecuadamente, el diisocianato se usa en una cantidad de desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 55, más adecuadamente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 40, más adecuadamente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 20, generalmente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 17 % en peso de los reactantes. La cantidad de diisocianato en cualquier composición dada puede ajustarse para modificar las propiedades/atributos relevantes de la lente de contacto.

- 60 Según una realización el isocianato puede estar parcial o completamente bloqueado y puede activarse adecuadamente durante la polimerización mediante el uso de calor.

- 65 Normalmente, el grupo isocianato bloqueado, o cada uno de ellos, puede activarse a través de estímulos químicos o térmicos, normalmente a través de activación térmica.

- Algunos o la totalidad de los grupos isocianato pueden activarse durante el mezclado de los reactantes para formar la mezcla usada para preparar el polímero de la invención.

Bexendex comercializa compuestos de isocianato bloqueados adecuados con el nombre comercial Triexene (véase, por ejemplo, Triexene B1795 y B17960).

Según una realización, el isocianato puede estar parcial o completamente bloqueado. El monómero puede activarse durante la polimerización mediante el uso de calor (es decir, tal como se ilustra mediante la gama de Bexendex de isocianatos bloqueados térmicamente reversibles, Triexene B1795, B17960) para generar un isocianato reactivo.

La estequiometría (razón OH/NCO) de la mezcla de reacción desempeña un papel importante a la hora de determinar las propiedades del polímero resultante, por ejemplo, se espera que el peso molecular/módulo del material sea relativamente mayor para una estequiometría NCO:OH de 1:1, y también se espera que un material de este tipo proporciona un contenido de agua relativamente más bajo durante la hidratación que el polímero proporcionado por una composición que tiene una razón no estequiométrica (por ejemplo, grupos OH > grupos NCO). Por tanto, el experto apreciará que la estequiometría NCO:OH puede ajustarse para obtener un material con el módulo deseado y cierto grado de contenido de agua. Adecuadamente, la estequiometría también puede usarse para aumentar la estabilidad térmica y la estabilidad en almacenamiento.

En una realización particularmente preferida, el polietilenglicol, el extensor de cadena y los diisocianatos se emplean en proporciones tales que proporcionan una razón NCO/OH global de menos de 1,2, adecuadamente desde 0,8 hasta aproximadamente 1,1, más adecuadamente desde aproximadamente 0,85 hasta aproximadamente 0,99, más adecuadamente desde aproximadamente 0,80 hasta aproximadamente 0,90.

Adecuadamente, la reacción tiene lugar en presencia de un catalizador. Los catalizadores pueden usarse para aumentar la velocidad de la reacción de polimerización, y puede emplearse cualquiera de los catalizadores normalmente usados por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los catalizadores adecuados incluyen dilaurato de dibutilestaño,  $\text{FeCl}_3$ , octoato estannoso, aminas terciarias tales como trietilamina. En una realización muy preferida, el catalizador es dilaurato de dibutilestaño (DBTDL).

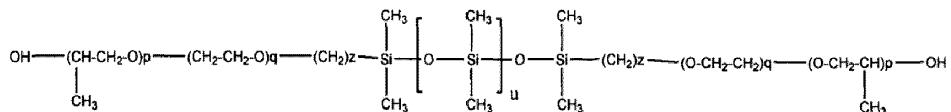
Adecuadamente, el catalizador se usa en una cantidad de desde aproximadamente el 0,01 % en peso hasta aproximadamente el 2,0 % en peso, o desde aproximadamente el 0,01 % en peso hasta aproximadamente el 1,0 % en peso de los reactantes, más adecuadamente desde aproximadamente el 0,03 hasta aproximadamente el 0,8 % en peso, incluso más adecuadamente desde aproximadamente el 0,05 % en peso hasta aproximadamente el 0,5 % en peso, todavía más adecuadamente desde aproximadamente el 0,05 % en peso hasta aproximadamente el 0,2 % en peso, más adecuadamente desde aproximadamente el 0,05 % en peso hasta aproximadamente el 0,1 % en peso de los reactantes. En una realización muy preferida, el catalizador se usa en una cantidad de aproximadamente el 0,05 % en peso de los reactantes.

Adecuadamente, la mezcla de reacción está en forma de una mezcla seca, es decir, la mezcla es sustancialmente anhidra y sustancialmente excluye agua. Adecuadamente, los componentes de la mezcla de reacción en conjunto son líquidos a temperatura ambiental.

La reacción de la invención avanza a medida que el diisocianato reacciona aleatoriamente con los grupos reactivos del/de los compuesto(s) que contiene(n) silicona y otros correactantes, incluyendo PEG y el extensor de cadena, para formar finalmente una matriz/material polimérico termoplástico. Ventajosamente, la matriz polimérica resultante permite un alto flujo de oxígeno, lo que da como resultado una lenta con alta DK.

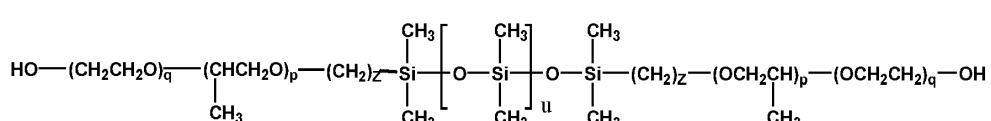
#### Compuesto que contiene silicona de fórmula B y Bi

El material polimérico de la presente invención se prepara a partir de al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi:



Fórmula B

55



Fórmula Bi

en las que

para la fórmula B, p es un número entero desde 1 hasta 40, adecuadamente desde 1 hasta 10; y

5 q es un número entero desde 0 hasta 40, adecuadamente desde 1 hasta 10;

para la fórmula Bi, p y q representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10;

10 para ambas fórmulas B y Bi, z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3;

u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10-40 hasta 20, incluso más adecuadamente desde 1 hasta 10;

15 Generalmente, el compuesto que contiene silicona es simétrico, pero también pueden emplearse compuestos que contienen silicona de estructura asimétrica.

Según una realización, p y q representan independientemente un número entero desde 1 hasta 5, respectivamente.

20 Según una realización, p y q representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10, generalmente desde 5 hasta 10, respectivamente.

25 Los compuestos de fórmula Bi adecuados están disponibles de Siltech Corporation con el nombre comercial Silsurf (siendo Silsurf 2510 un ejemplo).

En algunas realizaciones, el compuesto que contiene silicona no incluye ninguna porción de PEG, y la mezcla de reactantes incluye generalmente un compuesto de PEG independiente.

30 Generalmente, el compuesto que contiene silicona tiene un peso molecular promedio en número de 500 a 5000, adecuadamente de 500 a 3500, normalmente de 800 a 3000.

Normalmente, la composición incluye de 1 a 5 compuestos que contienen silicona, adecuadamente de 2 a 4, más adecuadamente 3 compuestos que contienen silicona.

35 Adecuadamente, la totalidad de los compuestos que contienen silicona tienen, independientemente, un peso molecular promedio en número de menos de 5000, generalmente menos de 3000, normalmente menos de 1200.

40 Generalmente, la composición incluye un primer compuesto que contiene silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 600 a 900, adecuadamente de 700 a 850, más adecuadamente de aproximadamente 800.

45 Normalmente, la composición incluye un segundo compuesto que contiene silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 800 a 1000, adecuadamente de 850 a 950, más adecuadamente de aproximadamente 900.

50 Adecuadamente, la composición incluye un tercer compuesto que contiene silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 900 a 1100, adecuadamente de 950 a 1050, más adecuadamente de aproximadamente 1000.

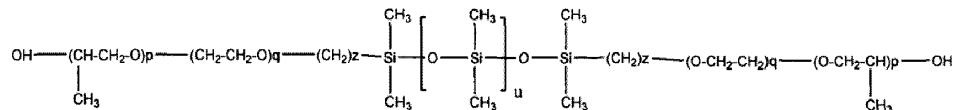
55 Según una realización adicional, la totalidad de los compuestos que contienen silicona usados tienen, independientemente, un peso molecular promedio en número de menos de 1000 a 5000, normalmente de 1500 a 3000.

60 Generalmente, la composición incluye un primer compuesto que contiene silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 1700 a 2000, adecuadamente de 1800 a 1900, más adecuadamente de aproximadamente 1850 a 1900.

Normalmente, la composición incluye un segundo compuesto que contiene silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 1900 a 2100, adecuadamente de 1950 a 2050, más adecuadamente de aproximadamente 2000.

65 Adecuadamente, la composición incluye un tercer compuesto que contiene silicona que tiene un peso molecular promedio en número de 2800 a 3200, adecuadamente de 2900 a 3100, más adecuadamente de aproximadamente 3000.

Según una realización, los compuestos que contienen silicona, o uno de ellos, tienen la estructura de fórmula B:



- 5 en la que:

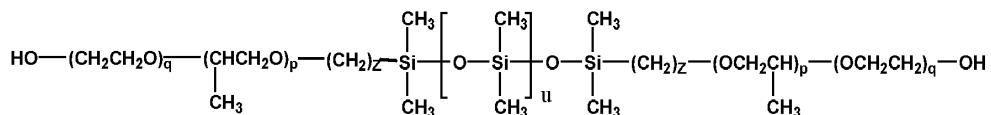
p representa un número entero desde 1 hasta 40;

- 10 q representa un número entero desde 0 hasta 40, generalmente desde 1 hasta 10;  
z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3; y  
u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10 hasta 40, normalmente desde 1 hasta 10.

- 15 Alternativamente, el compuesto que contiene silicona puede tener la estructura de fórmula  $\text{Bi}_2\text{Si}_3\text{O}_{10}$ .

Según una realización, el compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi no incluye ninguna porción de PEG, y en tales realizaciones la mezcla de reactantes incluye generalmente un compuesto de PEG independiente.

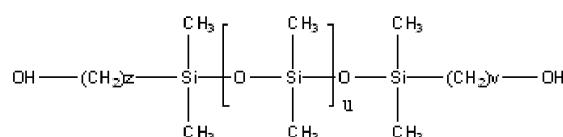
- 20 Ventajosamente, el uno o más compuestos que contienen silicón tienen la estructura de fórmula  $\text{Bi}_2$ :



- en la que  $p$  y  $q$  representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10.

- 25 Adecuadamente, la mezcla de reactantes comprende de uno a cinco compuestos de compuesto que contiene silicona de fórmula B, adecuadamente de uno a tres compuestos de compuesto que contiene silicona de fórmula Bi.

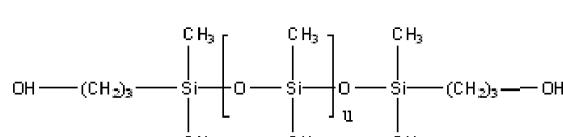
- 30 Adicionalmente, la mezcla de reactantes puede incluir un compuesto que contiene silicona que tiene la estructura de fórmula C:



- 35 en la que  $z$  y  $v$  representan independientemente un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3; y

- u representa un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10 hasta 40, normalmente desde 1 hasta 10.

- 40 Ventajosamente, la mezcla de reactantes puede comprender uno o más compuestos que contienen silicona que



- 45 en la que  $u$  representa un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10 hasta 40, normalmente desde 1 hasta 10.

- 50 Adecuadamente, la mezcla de reactantes comprende un compuesto que contiene silicona de fórmula C y de uno a tres compuestos que contienen siliceno de fórmula P.

Generalmente, el compuesto que contiene siliceno tiene un peso molecular de 500 a 10000, normalmente de

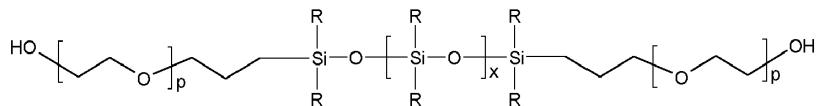
1000 a 7000.

Normalmente, los grupos alquilo del compuesto que contiene silicona son grupos alquilo pequeños. Según una realización, el compuesto que contiene silicona es un polidialquilsiloxanodiol, normalmente un polidimetilsiloxanodiol.

Generalmente, el contenido que no es siloxano de los compuestos que contienen silicona es del 10 al 60 % en peso o más.

10 Además del compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi, la mezcla de reactantes también puede comprender uno o más compuestos que contienen silicona adicionales, en particular uno o más de copolímeros de bloque/injerto de dimetilsiloxano-óxido de etileno, polímeros de bloque de óxido de etileno-dimetilsiloxano-óxido de etileno y compuestos de polidimetilsiloxanodicarbinol (mono)terminados.

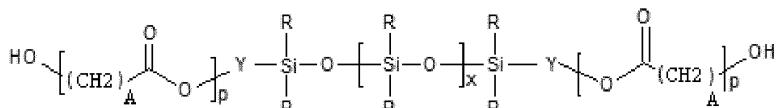
15 Según una realización, además de los compuestos que contienen silicona de fórmula B o Bi, la mezcla de reactantes también comprende uno o más compuestos de fórmula V o VI:



20

Fórmula V

en la que R es alquilo, p es un número entero desde 1 hasta 110 y x es un número entero desde 1 hasta 324.



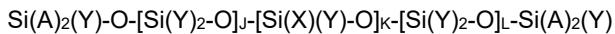
25

Fórmula VI

en la que R representa un grupo alquilo pequeño, normalmente metilo, Y representa un grupo alquilo, p es un número entero desde 1 hasta 110, x es un número entero desde 1 hasta 324 y A es un número entero desde 1 hasta 25.

#### Compuestos que contienen silicona de fórmula I

35 Según una realización, el xerogel de poliuretano de la presente invención comprende un compuesto de fórmula I, y/o se prepara a partir de una mezcla que comprende un compuesto que contiene silicona de fórmula I:



40 en la que cada grupo A representa independientemente un grupo hidrocarbilo opcionalmente sustituido, normalmente un grupo alquilo, arilo o alcoxilo pequeño opcionalmente sustituido, generalmente un grupo alquilo pequeño (es decir, metilo, etilo, propilo, butilo, etc.) o un grupo acetoxilo;

X representa un grupo hidrocarbilo que contiene éter,

45 cada grupo Y representa independientemente un grupo X (tal como se definió anteriormente) o un grupo A (tal como se definió anteriormente),

J representa un número entero desde 0 hasta 100, generalmente desde 0 hasta 50,

50 K representa un número entero desde 1 hasta 100, generalmente desde 1 hasta 50,

L representa un número entero desde 0 hasta 100, generalmente desde 0 hasta 50.

55 El grupo X puede comprender unidades de repetición  $-(\text{CH}_2)_m\text{O}-$  en las que m representa normalmente un número entero desde 1 hasta 50, adecuadamente desde 1 hasta 20, generalmente desde 1 hasta 10. Adecuadamente, X representa un grupo PEG, que puede incluir un grupo alquilo pequeño tal como un grupo propilo para unir el grupo PEG a la estructura principal de siloxano.

El grupo X puede estar terminado con un grupo funcional que puede participar en la reacción de polimerización

usada para curar el xerogel de poliuretano. Los grupos funcionales adecuados incluyen los grupos funcionales COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR y/o NCO (donde R representa un grupo alquilo). Generalmente, X está terminado con un grupo OH o NH<sub>2</sub>, normalmente un grupo OH.

- 5 Según una realización, el grupo X comprende un grupo hidroxilo terminal. Alternativamente, el grupo hidroxilo terminal puede estar rematado, por ejemplo, con un grupo alquilo pequeño, normalmente metilo. Como tal, el grupo X puede comprender un grupo éter terminal.

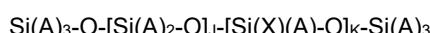
10 Generalmente, al menos el 95 % de los grupos A de la fórmula I representan independientemente un grupo alquilo pequeño opcionalmente sustituido (es decir, metilo, etilo, propilo, butilo, etc.); normalmente al menos el 99 %; adecuadamente la totalidad de los grupos A de la fórmula I representan un grupo alquilo pequeño opcionalmente sustituido.

Según una realización, Y representa A.

- 15 Alternativamente, algunos o la totalidad de los grupos Y representan X

Generalmente, el compuesto de fórmula I comprende de 1 a 3 grupos hidrocarbilo que contienen éter, es decir, de 0 a 2 de los grupos Y representan X. Adecuadamente, el compuesto de fórmula I comprende 1 ó 2 grupos hidrocarbilo que contienen éter.

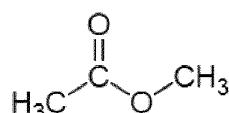
Según una realización, el compuesto que contiene silicona de fórmula I tiene la estructura de fórmula II:



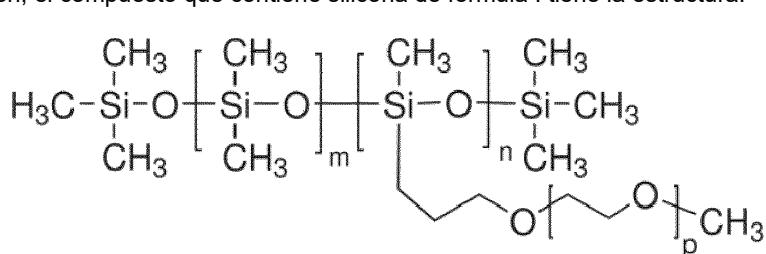
en la que  $A$ ,  $X$ ,  $J$ ,  $K$  y  $L$  son tal como se definieron anteriormente

Generalmente, cada grupo A representa un grupo alquilo pequeño, en particular metilo, etilo o propilo.

- 30 Alternativamente, cada grupo A puede representar un grupo acetoxilo:



Según una realización, el compuesto que contiene silicona de fórmula I tiene la estructura:



Según una realización, el compuesto que contiene silicona de fórmula I tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 7000, adecuadamente de 300 a 1000, normalmente de 500 a 700, generalmente de aproximadamente 600.

Los monómeros que contienen silicona adecuados que tienen la estructura de fórmula I son comercializados con el nombre comercial DBE 712, "COPOLÍMERO DE BLOQUE DE (DIMETILSILOXANO)-(ÓXIDO DE ETILENO)" rematado, y pueden adquirirse de Gelest Incorporated.

45 Normalmente, la composición incluye de 1 a 5 compuestos que contienen silicona según la fórmula I,

50 Adecuadamente, la totalidad de los compuestos que contienen silicona según la fórmula I tienen, independientemente, un peso molecular promedio en número de 100 a 1500.

Generalmente, el contenido de silicona en porcentaje de los compuestos monoméricos que contienen silicona es del 10 al 50 % en peso, generalmente del 20 al 40 % en peso.

**Polietilenglicol**

La presente invención puede implicar el uso de al menos un compuesto de polietilenglicol (PEG).

5 Adecuadamente, el polietilenglicol tiene un peso molecular de desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 20.000, más adecuadamente desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 8000, incluso más adecuadamente desde aproximadamente 600 hasta aproximadamente 3500.

10 Alternativa o adicionalmente, el compuesto de polietilenglicol puede tener un peso molecular promedio en número de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 8000, adecuadamente desde aproximadamente 4000 hasta aproximadamente 8000.

15 Hay disponibles comercialmente polietilenglicoles de pesos moleculares variables, y pueden usarse para proporcionar los materiales poliméricos de la presente invención. También pueden usarse combinaciones de dos o más polietilenglicoles de pesos moleculares diferentes.

15 Según una realización, se usa más de un polietilenglicol de pesos moleculares diferentes. Normalmente, el peso molecular del/de los polietilenglicol(es) usado(s) para formar el polímero de la presente invención es de menos de 8000, generalmente menos de 4000. Adecuadamente, el peso molecular del/de los polietilenglicol(es) usado(s) para formar el polímero de la presente invención es de desde aproximadamente 100 hasta aproximadamente 6000, generalmente desde aproximadamente 200 hasta aproximadamente 3500.

20 La mezcla de reactantes puede comprender un compuesto de PEG de bajo peso molecular, que tiene normalmente un peso molecular promedio en número de menos de 1000, y un compuesto de PEG de alto peso molecular, que tiene normalmente un peso molecular promedio en número de más de 5000.

25 25 Según una realización, la mezcla de reactantes de la presente invención incluye un primer compuesto de PEG que tiene un peso molecular promedio en número de 4000 a 6500, generalmente de 5000 a 6000, y un segundo compuesto de PEG que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 500; generalmente de 100 a 300, adecuadamente de aproximadamente 200. La mezcla de reactantes también puede incluir un tercer compuesto 30 de PEG, que tiene generalmente un peso molecular promedio en número de 2500 a 4500, generalmente de 3000 a 4000, adecuadamente de 3000 a 3500, normalmente de aproximadamente 3350.

35 35 El uso de compuestos de PEG que tienen más de un peso molecular en la composición permite que se mantenga la compatibilidad de los diversos componentes de la composición, incluyendo los componentes que contienen silicona.

40 Finalmente, el PEG de peso molecular relativamente mayor (es decir, PEG 5000 a 6000) dentro de la composición permite el ajuste del contenido de agua de la lente. Éste es un atributo que desempeña un papel muy importante en el movimiento de artículos de fabricación colocados sobre o en un cuerpo humano o animal, y 45 fomenta la comodidad del usuario. En segundo lugar, el uso del compuesto de PEG de mayor peso molecular dentro de la composición permite controlar y ajustar el módulo del material.

En una realización, la mezcla de reactantes comprende tres compuestos de PEG que tienen un peso molecular promedio en número de PEG 5500 a 6000 (normalmente PEG 5767), PEG 100 a 300 (normalmente PEG 200) y 45 PEG 3000 a 4000 (normalmente PEG 3350), respectivamente.

50 En general, las lentes a base de hidrogel de silicona tienen una resistencia más débil que las que son a base de hidrogeles sin silicona debido a la densidad de energía cohesiva más baja de las siliconas. Además, las lentes fabricadas de polímeros de hidrogel de silicona lineales son relativamente más débiles que los polímeros reticulados. Esto es porque, en los polímeros lineales, la resistencia proviene en gran medida de la interacción inter/intramolecular debida en gran medida a los enlaces de hidrógeno entre los grupos que interactúan, que es mucho más débil que la obtenida a través de un enlace químico covalente. Estos grupos que interactúan incluyen los segmentos de uretano dentro de la estructura principal polimérica. Cuantos más segmentos de uretano haya dentro de la estructura principal polimérica, mayor será la resistencia, por lo que el uso de PEG de menores 55 pesos moleculares proporciona más segmentos de uretano después de la reacción con el isocianato, de modo que pueden lograrse lentes con una resistencia apropiada. Pero además, la alta concentración de los segmentos rígidos de uretano puede asociarse para formar agregados (dominios) en la matriz de segmentos blandos, que también se vuelven más autoasociados en el procedimiento. Estos fenómenos pueden dar lugar a una morfología heterofásica detectable en los poliuretanos, dando como resultado opacidad en los polímeros hidratados si el tamaño de los dominios se vuelve más grande que la longitud de onda de la luz. Sin embargo, en la presente invención, sorprendentemente, no se produce opacidad debida a la formación de dominios a pesar de la alta concentración de los grupos uretano que surgen como resultado de la reacción de los PEG de menores pesos moleculares y el isocianato.

65 65 El uso de compuestos de PEG que tienen más de un peso molecular en la composición permite que se mantenga la compatibilidad de los diversos componentes de la composición, incluyendo los componentes que

contienen silicona.

Finalmente, el PEG de peso molecular relativamente mayor (es decir, PEG 3350) dentro de la composición permite ajustar el contenido de agua de la lente. Éste es un atributo que desempeña un papel muy importante el 5 movimiento de la lente cuando se coloca en el ojo y proporciona comodidad al usuario. En segundo lugar, el uso del compuesto de PEG de mayor peso molecular dentro de la composición permite controlar y ajustar el módulo del material. Además, el PEG de mayor peso molecular dentro de una composición imparte cristalinidad, que desempeña un papel importante a la hora de proporcionar resistencia al xerogel resultante. Este atributo puede proporcionar facilidad de desmoldeo de la lente a partir de una cavidad de molde dada, por ejemplo, en un 10 procedimiento de moldeo por inyección.

Además, el uso de varios monómeros que contienen silicona (es decir, compuestos de fórmula B o Bi con 15 diversas fracciones de PDMS) en la presente invención proporciona compatibilidad, así como también permite aumentar el contenido de silicona global hasta un nivel que genera un polímero final con las propiedades deseadas del material, incluyendo adecuadamente una DK alta.

Según una realización, el PEG se selecciona de PEG 3350 y PEG 2100.

Adecuadamente, el polietilenglicol se usa en una cantidad de desde aproximadamente el 5 hasta 20 aproximadamente el 80 % en peso de los reactantes, más adecuadamente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 70 % en peso, más adecuadamente desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 60 % en peso, todavía más adecuadamente desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 50 % en peso de los reactantes. Según una realización, el polietilenglicol se usa en una cantidad de desde 25 aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 25 % en peso, adecuadamente desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 25 % en peso o más de los reactantes.

La mezcla de reactantes comprende un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi. La cantidad de 30 compuesto de PEG en la mezcla de reactantes puede ser del 30 % en peso o menos, normalmente del 25 % en peso o menos, generalmente del 15 a aproximadamente el 25 % en peso de la mezcla de reactantes.

En general, las lentes a base de hidrogel de silicona tienen una resistencia más débil que las que son a base de hidrogeles sin silicona debido a la densidad de energía cohesiva más baja de las siliconas. Además, los artículos formados a partir de polímeros de hidrogel de silicona lineales son relativamente más débiles que los polímeros reticulados. Esto es porque, en los polímeros lineales, la resistencia proviene en gran medida de los enlaces de hidrógeno entre los grupos que interactúan (que es mucho más débil que la de un enlace químico). Estos grupos que interactúan incluyen los segmentos de uretano dentro de la estructura principal polimérica. Cuantos más enlaces uretano haya dentro de la estructura principal polimérica, mayor será la resistencia, por lo que el uso de PEG de menores pesos moleculares proporciona más segmentos de uretano después de la reacción con el isocianato, de modo que pueden lograrse lentes con una resistencia apropiada. Pero además, la mayor 40 concentración de los segmentos rígidos de uretano puede asociarse para formar agregados (dominios) en la matriz de segmentos blandos, que también se vuelven más autoasociados en el procedimiento. Estos fenómenos dan lugar a una morfología heterofásica detectable en los poliuretanos, dando como resultado opacidad en los polímeros hidratados si el tamaño de los dominios se vuelve más grande que la longitud de onda de la luz. Sin embargo, en la presente invención, sorprendentemente, no se produce opacidad debida a la formación de 45 dominios a pesar de la alta concentración de los grupos uretano que surgen como resultado de la reacción de los PEG de menores pesos moleculares y el compuesto de isocianato.

El uso de compuestos de PEG que tienen más de un peso molecular en la composición puede ser una manera 50 de garantizar que se mantenga la compatibilidad de los diversos componentes de la composición, incluyendo los componentes que contienen silicona.

Además, la mezcla de reactantes de la presente invención proporciona compatibilidad, así como también permite que el contenido de silicona global sea sorprendentemente alto, al tiempo que se conservan una transparencia y propiedades de transmisión de luz buenas. El contenido de silicona relativamente alto del polímero final permite 55 que el polímero final tenga las propiedades deseadas del material, incluyendo normalmente una DK relativamente alta requerida para la salud ocular.

### Compuesto polifuncional

60 El compuesto polifuncional tiene una funcionalidad promedio de al menos dos, generalmente 2,5 o más, normalmente 2,7 o más, adecuadamente 3 o más, más adecuadamente de 3 a 4. Generalmente, el compuesto polifuncional tiene una funcionalidad promedio de aproximadamente 3.

Según una realización, el compuesto polifuncional tiene un peso molecular promedio en número de 1500 o 65 menos, normalmente 1000 o menos; generalmente 500 o menos.

El compuesto polifuncional puede tener un peso molecular de desde 90 hasta 1500; generalmente desde 90 hasta 1000; normalmente desde 90 hasta 700. Generalmente, el compuesto polifuncional puede tener un peso molecular promedio en número de menos de 300.

- 5 El compuesto polifuncional comprende más de dos grupos funcionales que pueden reaccionar en la polimerización; normalmente el compuesto polifuncional comprende tres grupos funcionales que pueden reaccionar en la polimerización. El compuesto polifuncional puede incluir grupos funcionales tales como hidroxilo, isocianato y amina. Según una realización, el compuesto polifuncional comprende uno o más de los siguientes tipos de grupo funcional: COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR (donde R representa un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo pequeño, adecuadamente metilo) y NCO. Alternativa o adicionalmente, cualquier otro grupo que pueda reaccionar con los correactantes en las condiciones de la reacción de polimerización.

Según una realización, el compuesto polifuncional comprende grupos funcionales isocianato y/o hidroxilo; generalmente grupos funcionales hidroxilo.

- 15 15 Generalmente, el compuesto polifuncional comprende tres grupos funcionales iguales.

Generalmente, el compuesto polifuncional comprende tres grupos funcionales hidroxilo.

- 20 20 Alternativamente, el compuesto polifuncional puede comprender una mezcla de grupos funcionales diferentes.

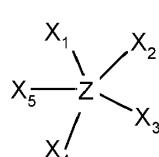
Como compuesto polifuncional pueden usarse agentes de reticulación convencionales, tales como alkanos, (trioles, tritioles, triaminas, triamidas, ácidos tricarboxílicos), alquenos, (trioles, tritioles, triaminas, triamidas, ácidos tricarboxílicos) y/o alquinos (trioles, tritioles, triaminas, triamidas, ácidos tricarboxílicos).

- 25 25 Los ejemplos de compuestos polifuncionales adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcanotrioles tales como hexanotriol (HT), trimetilolpropano (TMP), glicerol e isocianatos multifuncionales, normalmente triisocianatos.

Según una realización, el compuesto polifuncional es TMP.

- 30 30 Según una realización adicional, el compuesto polifuncional es HT.

El compuesto polifuncional puede tener la fórmula A:



35

Fórmula A

- 40 40 en la que al menos tres de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> son cada uno independientemente OH, NH<sub>2</sub>, COOH, SH, NHR (donde R representa un grupo alquilo, en particular un grupo alquilo pequeño, adecuadamente metilo) preferiblemente grupo terminado con OH o NH<sub>2</sub>, y los demás de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> son cada uno independientemente H o están ausentes, y Z es una unidad de unión central. Normalmente, al menos tres de X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub> y X<sub>5</sub> son cada uno independientemente un grupo polioxialquíleno terminado con OH o NH<sub>2</sub>.

- 45 45 El poliol es un resto que comprende grupos hidroxilo iniciadores unidos a un grupo de unión central, que generalmente es esencialmente un hidrocarburo. El resto de unión central Z producido finalmente generalmente no tiene átomos de hidrógeno activos, es decir, átomos de hidrógeno que pueden iniciar la polimerización. Z puede contener grupos que son inertes a la reacción con los grupos NCO o las cadenas de polioxialquíleno que están polimerizándose o copolimerizándose. Generalmente, el grupo Z tiene un peso molecular de 1500 o menos.

Generalmente, el compuesto polifuncional tiene un peso molecular de 90 a 500 g·mol<sup>-1</sup>, normalmente de 90 a 200 g·mol<sup>-1</sup>.

- 55 55 Según una realización, el compuesto polifuncional es un poliol que tiene tres grupos funcionales hidroxilo.

Según una realización, el compuesto polifuncional es un poliol tal como glicerol, trimetilpropano (TMP) o hexanotriol (HT). El poliol es generalmente líquido (por ejemplo, HT) o sólido (por ejemplo, TMP) a temperatura ambiental o a temperaturas ligeramente superiores (de 20 a 40 °C).

- 60 60 60 El compuesto polifuncional puede ser un isocianato trifuncional.

- En particular, la composición polimérica de la invención puede prepararse usando al menos un poliisocianato, es decir, que tiene más de dos grupos funcionales reactivos. Normalmente, el poliisocianato es un poliisocianato orgánico. En tales realizaciones, el compuesto polifuncional es generalmente un poliisocianato. La mezcla de reactantes también comprende generalmente un compuesto de diisocianato.
- El poliisocianato realiza varias funciones diferentes. En primer lugar, actúa como agente de acoplamiento para el componente de diol para producir el segmento blando. En segundo lugar, actúa como agente de acoplamiento para producir segmentos rígidos ricos en uretano. En tercer lugar, actúa como agente de acoplamiento para los segmentos blandos y rígidos para aumentar el peso molecular del polímero resultante. También puede actuar como agente de reticulación, pudiéndose incluir en este caso un diisocianato y un poliisocianato en la mezcla de reactantes.
- Los poliisocianatos adecuados para su uso en las composiciones de la presente invención incluyen trímero trifuncional (isocianurato) de isoformonadiisocianato, trímero trifuncional (isocianurato) de hexametilendiisocianato y 4,4'-difenilmetanodiisocianato polimérico.
- Más adecuadamente, el poliisocianato es alifático. Normalmente, el poliisocianato es líquido a temperatura ambiental.
- El poliisocianato puede estar parcial o completamente bloqueado y activarse *in situ* mediante el uso de calor y/o estímulos químicos. Baxenden comercializa compuestos de isocianato bloqueados adecuados con el nombre comercial Triexene (véase, por ejemplo, Triexene B1795 y B17960).
- Según una realización, la totalidad de los grupos funcionales del compuesto polifuncional pueden estar bloqueados antes de la formación de la mezcla de reactantes.
- Según una realización adicional, algunos de los grupos funcionales del compuesto polifuncional están bloqueados antes de la formación de la mezcla de reactantes.
- Los grupos funcionales pueden bloquearse con cualquier compuesto adecuado que impida la reacción de los grupos funcionales relevantes en las condiciones de reacción generalmente usadas para formar el polímero de la invención antes de la activación del grupo funcional. Normalmente, la activación implica la exposición del compuesto polifuncional a agentes de activación térmica y/o química. Generalmente, los grupos funcionales bloqueados se activan a través de activación térmica.
- Generalmente, el poliisocianato se usa en una cantidad de desde aproximadamente el 0,04 hasta aproximadamente el 5 % en peso, adecuadamente desde aproximadamente el 0,05 hasta aproximadamente el 3 % en peso. La cantidad de poliisocianato en cualquier composición dada puede ajustarse para modificar las propiedades/atributos de la composición de poliuretano resultante.
- Generalmente, el compuesto polifuncional tiene un peso molecular promedio en número de menos de 300, normalmente menos de 250, adecuadamente menos de 200.
- Según una realización, el compuesto polifuncional puede comprender silicona. Normalmente, puede comprender al menos un grupo silicona.
- Según una realización, el compuesto polifuncional puede ser una silicona terminada con alquilo con al menos tres sustituyentes hidrocarbilo terminados con un grupo que se polimeriza en las condiciones de reacción usadas para polimerizar la mezcla de reactantes. Generalmente, el grupo hidrocarbilo está terminado con un grupo COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub> o NCO o NCHR (donde R representa alquilo, adecuadamente un grupo alquilo pequeño), normalmente un grupo OH o NH<sub>2</sub>, adecuadamente un grupo OH).
- Según una realización, el compuesto polifuncional comprende tres grupos funcionales hidroxilo, amina o isocianato.
- Generalmente, el contenido que no es silicona del compuesto polifuncional es del 10 al 60 % en peso.
- Generalmente, los grupos funcionales del compuesto polifuncional (generalmente grupos hidroxilo) reaccionan con los grupos isocianato formando grupos uretano. La multifuncionalidad del compuesto polifuncional produce una matriz polimérica reticulada o ramificada. En general, el grado global de densidad de reticulación del material resultante determina la resistencia asociada del material de los materiales resultantes.
- La mezcla de reactantes usada para formar el polímero de la presente invención comprende el 5 % en peso o menos de compuesto polifuncional; normalmente el 4 % en peso o menos; generalmente el 3 % en peso o menos. Según una realización, el compuesto polifuncional está presente en una cantidad del 0,05 al 2 % en peso

de la mezcla de reactantes, generalmente del 0,5 al 1,5 % en peso.

Según una realización, la mezcla de reactantes usada para formar el polímero de la presente invención comprende el 2 % en peso o menos de compuesto polifuncional.

- 5 La mezcla de reactantes usada para formar el polímero comprende generalmente del 0,5 al 2 % en peso de compuesto polifuncional.
- 10 La mezcla de reactantes usada para formar el polímero de la presente invención comprende generalmente el 5 % en peso o menos de cualquier compuesto que tenga una funcionalidad promedio de más de 2 (que tenga normalmente una funcionalidad de 3 ó 4). Generalmente, la mezcla de reactantes comprende el 3 % en peso o menos de cualquier compuesto que tenga una funcionalidad promedio de más de 2; normalmente el 2 % en peso o menos de cualquier compuesto que tenga una funcionalidad promedio de más de 2.
- 15 Generalmente, el compuesto polifuncional es la única especie en la mezcla de reactantes que tiene una funcionalidad promedio mayor de 2.

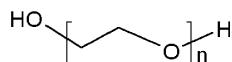
Según una realización, el compuesto polifuncional puede representar más de un compuesto que puede tener, cada uno de ellos, la misma o diferente funcionalidad promedio.

- 20 Generalmente, los artículos moldeados de la presente invención tienen una resistencia al desgarro asociada de al menos 5 Pa, normalmente 7 Pa o más, adecuadamente 8 Pa o más. Normalmente, los artículos moldeados de la presente invención tienen una DK asociada de al menos 50 Barrer y normalmente tienen un contenido de agua de más del 10 % en peso.
- 25 La incorporación de un compuesto polifuncional dentro de la mezcla de reactantes produce reticulación en la composición resultante. En general, las composiciones termoestables reticuladas se degradan a temperaturas inferiores a sus temperaturas de fusión. No es posible hacer que las composiciones termoestables reticuladas fluyan sin provocar la degradación de la composición y, por tanto, las composiciones que comprenden un alto grado de reticulación no son termoplásticos ni son adecuadas para técnicas de moldeo por inyección. Las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden ser termoestables o termoplásticas. Las composiciones de poliuretano de la presente invención pueden estar total o parcialmente reticuladas.

35 Generalmente, las composiciones de poliuretano de la presente invención están parcialmente reticuladas.

#### Extensor de cadena

- La composición polimérica de la invención puede prepararse usando al menos un extensor de cadena que comprende uno o más de los grupos terminales COOH, OH, SH y NH<sub>2</sub>, generalmente al menos un diol, en particular al menos un diol de fórmula D,



D

- 45 en la que n es un número entero desde 1 hasta 25, adecuadamente desde 2 hasta 25, adecuadamente desde 2 hasta 10, más adecuadamente desde 2 hasta 4. Cuando n es 2 o más, el diol incluye uno o más grupos éter. La presencia de tales grupos éter aumenta la hidrofilia de la composición resultante.

En una realización, el diol es etilenglicol (EG), es decir, n es 1, o dietilenglicol (DEG), es decir, n es 2.

- 50 En una realización, el diol es trietilenglicol (TEG), es decir, n es 3. Ventajosamente, las composiciones derivadas de TEG producen polímeros termoconformables que muestran una alta transmisibilidad de luz en el estado totalmente hinchado con agua.

- 55 En una realización, el diol es un compuesto de PEG, que adecuadamente tiene un peso molecular de 500 o menos, adecuadamente de 100 a 300, generalmente de aproximadamente 200. Un compuesto de PEG de este tipo es similar al tetraetilenglicol (TTEG), es decir, n es 4.

- 60 Normalmente, la mezcla de reactantes comprende desde el 2 hasta aproximadamente el 20 % en peso de extensor de cadena, generalmente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 15 % en peso de los reactantes.

Generalmente, el extensor de cadena se usa una cantidad de desde el 2 hasta aproximadamente el 15 % en peso de los reactantes, más adecuadamente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 13 % en

peso de los reactantes.

Cuando el diol es EG, puede usarse en una cantidad de desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 10 % en peso de los reactantes, generalmente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 6 % en peso de los reactantes.

Cuando el diol es DEG, puede usarse en una cantidad de desde aproximadamente el 5 hasta aproximadamente el 20 % en peso de los reactantes, generalmente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 16 % en peso de los reactantes.

10 Cuando el diol es TEG, puede usarse en una cantidad de desde aproximadamente el 8 hasta aproximadamente el 45 % en peso de los reactantes, generalmente desde aproximadamente el 14 hasta aproximadamente el 30 % en peso de los reactantes, normalmente desde aproximadamente el 15 hasta aproximadamente el 25 % en peso de los reactantes.

15 Cuando el diol es TTEG, puede usarse en una cantidad de desde aproximadamente el 1 hasta el 20 % en peso de los reactantes, generalmente desde aproximadamente el 2 hasta aproximadamente el 13 % en peso de los reactantes.

20. Según una realización, la mezcla de reactantes puede comprender más de un compuesto extensor de cadena.

Adecuadamente, el extensor de cadena es un compuesto de alcanodiol o triol. El grupo alcano del alcanodiol puede tener adecuadamente una estructura principal de carbono de 2 a 10 átomos de carbono, generalmente de 2 a 5 átomos de carbono.

25 Según una realización, la mezcla de reactantes comprende un compuesto de butanolodiol.

Cuando la mezcla de reactantes comprende un compuesto de alcanodiol, puede estar presente en una cantidad del 1 al 10 % en peso de la mezcla de reactantes, normalmente del 1 al 5 % en peso.

30 La mezcla de reactantes puede comprender un extensor de cadena terminado con amina. Esto es particularmente adecuado para fomentar la generación de grupos urea en el polímero resultante. La incorporación de un extensor de cadena terminado con amina en la mezcla de reactantes puede aumentar el nivel de enlaces de hidrógeno en el polímero resultante. El nivel de reticulación covalente en el polímero resultante puede disminuir por consiguiente.  
35

Adecuadamente, el extensor de cadena terminado con amina puede tener la estructura:



en la que  $n$  representa un número entero de 2 a 50, generalmente de 2 a 20, normalmente de 2 a 12.

Según una realización, el extensor de cadena terminado con amina es etilendiamina. En la estructura anterior, puede reemplazarse un grupo  $\text{NH}_2$  por otro grupo funcional, por ejemplo, grupo  $\text{OH}$  tal como en monoetanolamina.

Alternativa o adicionalmente, el extensor de cadena terminado con amina puede ser un compuesto de polietilenglicol terminado con amina o polipropilenglicol terminado con amina.

50 Según una realización, el extensor de cadena puede comprender dos grupos terminales diferentes, por ejemplo, un grupo amina y un grupo hidroxilo.

El extensor de cadena puede tener la estructura:



en la que  $n$  representa un número entero de 2 a 50, generalmente de 2 a 20, normalmente de 2 a 12.

60 La proporción del diol dentro de una composición dada también puede afectar a las propiedades del material. El diol reacciona con los grupos NCO (por ejemplo, Desmodur W) para formar los bloques "rígidos" dentro de la matriz polimérica resultante que proporcionan la resistencia (propiedades de tracción) al material. Por tanto, el experto apreciará que la proporción del diol dado puede ajustarse con el fin de precisar las propiedades de

tracción y otras propiedades del material resultante.

### Componentes adicionales

5 En una realización, la composición comprende además uno o más antioxidantes. Los antioxidantes adecuados incluyen los generalmente usados para los poliuretanos. Pueden mencionarse particularmente los polisiloxanouretanos, incluyendo BHA (hidroxianisol butilado), BHT (hidroxitolueno butilado) y ácido ascórbico, etc. Adecuadamente, el antioxidante es BHA.

10 Adecuadamente, el antioxidante se usa en una cantidad de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 10 % en peso de los reactantes, más adecuadamente desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 5 % en peso, incluso más adecuadamente desde aproximadamente el 0,2 hasta aproximadamente el 1 % en peso de los reactantes en cualquier composición dada.

15 Según una realización de la presente invención, el antioxidante está presente en una cantidad de aproximadamente el 1,0 a aproximadamente el 3,0 % en peso de los reactantes.

En una realización de la invención, la composición comprende además uno o más componentes adicionales tales como un modificador de módulo, plastificante, humectante, lubricante, adyuvante de procesamiento, reductor de viscosidad, potenciador de compatibilidad y/o modificador de estructura de la matriz polimérica. Adecuadamente, el componente adicional está presente en una cantidad del 0 a aproximadamente el 20 % en peso, más adecuadamente desde aproximadamente el 2,5 hasta aproximadamente el 10 % en peso, todavía más adecuadamente de aproximadamente el 4 a aproximadamente el 6 % en peso de los reactantes.

25 Los modificadores de módulo adecuados incluyen componentes que alteran la propiedad de módulo del poliuretano y también pueden alterar la propiedad de permeabilidad al oxígeno. En una realización, el componente adicional es dimetil éter de polietilenglicol (PEGDME), que puede actuar como modificador de módulo, plastificante, humectante/lubricante, adyuvante de procesamiento, reductor de viscosidad, potenciador de compatibilidad y modificador de estructura de la matriz polimérica. Hay disponibles comercialmente PEGDME de diversos pesos moleculares (por ejemplo, 250, 500, 1000, 2000) y son adecuados para su uso en la presente invención. Generalmente, para los propósitos de la presente invención, el PEGDME tiene un peso molecular de 1000 (por ejemplo, PEGDME-1000). Como alternativa, también puede usarse dibutil éter de polietilenglicol. El modificador de módulo puede ser un compuesto a base de PDMS con un grupo polioxialquílico con un grupo OCH<sub>3</sub> terminal, tal como un compuesto de polidialquilsiloxano de fórmula B.

35 Ventajosamente, la incorporación de PEGDME en las composiciones poliméricas de la invención conduce a lentes que tienen un módulo reducido. Normalmente, el módulo de las lentes preparadas a partir de las composiciones poliméricas de la invención es de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,2 MPa, generalmente desde aproximadamente 0,3 hasta aproximadamente 0,8 MPa, adecuadamente desde aproximadamente 0,4 hasta aproximadamente 0,5 MPa.

40 En una realización, la composición de la invención comprende además uno o más agentes de tinción. A modo de ejemplo, los agentes de tinción adecuados habitualmente usados en la industria de las lentes de contacto incluyen los siguientes: ácido 4-(4,5-dihidro-4-((2-metoxi-5-metil-4-((2-(sulfooxi)etil)sulfonil)fenil)azo-3-metil-5-oxo-1H-pirazol-1-il)bencenosulfónico; ácido [7-(acetilamino)-4-hidroxil-3-((4-((sulfo-oxietil)sulfonil)fenil)azo)-2-naftalenosulfónico]; sal trisódica del ácido 5-((4,6-dicloro-1,3,5-triazin-2-il)amino-4-hidroxi-3-((1-sulfo-2-naftalenil)azo-2,7-naftalenodisulfónico; derivado de 29H,31H-ftalocianinato(2-)-N<sub>29</sub>,N<sub>30</sub>,N<sub>31</sub>,N<sub>32</sub>)-sulfo((4-((2-sulfooxi)etil)sulfonil)-fenil)amino)sulfonilo de cobre; y sal tetrasódica del ácido 4-amino-5-hidroxi-3,6-bis((4-((2-sulfooxi)etil)sulfonil)fenil)azo)-2,7-naftalenosulfónico.

50 Los agentes de tinción adecuados para su uso en la presente invención incluyen pigmentos de ftalocianina tales como azul de ftalocianina y verde de ftalocianina, óxido crómico-alumínico-cobaltoso, óxidos de cromo y diversos óxidos de hierro para los colores rojo, amarillo, marrón y negro, violeta Chromophtal y verde Chromophtal Oxide. Se prefiere el uso de pigmentos orgánicos, particularmente pigmentos de ftalocianina, más particularmente pigmentos de ftalocianina de cobre e incluso más particularmente pigmento azul de ftalocianina de cobre (por ejemplo, pigmento azul 15 del índice de colores, n.º de constitución 74160). También pueden incorporarse agentes opacificantes tales como dióxido de titanio. Para determinadas aplicaciones, puede emplearse una mezcla de colores para una mejor simulación del aspecto natural del iris.

60 En una realización, el agente de tinción es una tinta de manipulación tal como azul reactivo 4.

Generalmente, el porcentaje en peso del agente de tinción es de desde aproximadamente el 0,0001 % hasta aproximadamente el 0,08 %, más adecuadamente desde el 0,0001 % hasta aproximadamente el 0,05 %. En una realización, el agente de tinción está presente en una cantidad de desde aproximadamente el 0,005 hasta el 0,08 % en peso. En una realización, el porcentaje en peso de la tinta es de desde aproximadamente el 0,0001 % hasta aproximadamente el 0,04 %, generalmente desde aproximadamente el 0,0001 % hasta aproximadamente

el 0,03 % en peso de los reactantes.

En una realización, la composición de la invención comprende además uno o más bloqueadores de UV o absorbedores de UV. Un absorbedor de UV puede ser, por ejemplo, un absorbedor de UV fuerte que muestra

5 valores de absorción relativamente altos en el intervalo UV-A de aproximadamente 320-380 nanómetros, pero es relativamente transparente por encima de aproximadamente 380 nm. Generalmente, el bloqueador de UV es un bloqueador de UV disponible comercialmente tal como AEHB (acriloxietoxihidroxibenzoferona; C<sub>18</sub>H<sub>16</sub>O<sub>5</sub>).

10 En términos generales, un absorbedor de UV, si está presente, se proporciona en una cantidad de desde aproximadamente el 0,5 % en peso hasta aproximadamente el 1,5 % en peso o más de los reactantes. Generalmente, las composiciones incluyen desde aproximadamente el 0,6 % en peso hasta aproximadamente el 1,0 % en peso de absorbedor de UV, más adecuadamente aproximadamente el 1,0 % en peso de los reactantes.

15 El agente de tinción y/o los bloqueadores de UV pueden cargarse en las lentes en una etapa de hidratación de la lente posterior a la polimerización después de la formación de las lentes mediante moldeo por inyección/compresión. Alternativamente, pueden mezclarse aditivos (por ejemplo, agentes de tinción, bloqueadores de UV y otros) con el polímero fundido y extruirse antes de la microgranulación.

#### Composiciones específicas

20 Según una realización, se proporciona un xerogel de poliuretano preparado a partir de una mezcla que comprende:

25 (a) al menos un polietilenglicol que tiene un peso molecular de desde 1500 hasta 3500;

(b) al menos un diisocianato, adecuadamente hexanodiisocianato;

30 (c) al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi, normalmente de uno a tres compuestos que contienen silicona de fórmula B;

(d) al menos un diol de fórmula D;

en el que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,

35 en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y

40 en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso, en el que el polietilenglicol, el diisocianato, el compuesto que contiene silicona y el diol se hacen reaccionar en condiciones sustancialmente anhidras.

Según una realización adicional, se proporciona un xerogel de poliuretano preparado a partir de una mezcla que comprende:

45 (a) al menos un polietilenglicol que tiene un peso molecular de desde 1000 hasta 6000, generalmente desde 2000 hasta 2200, normalmente desde 2050 hasta 2150;

(b) al menos un diisocianato, adecuadamente hexanodiisocianato;

50 (c) al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi, adecuadamente de uno a tres compuestos que contienen silicona de fórmula B;

(d) al menos un diol de fórmula D, normalmente en la que n es un número entero desde 3 hasta 4;

55 (e) opcionalmente un catalizador, por ejemplo, DBTDL;

en el que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,

60 en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y

65 en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso, en el que el polietilenglicol, el diisocianato, el compuesto que contiene silicona y el diol se hacen reaccionar en condiciones sustancialmente anhidras.

Según una realización, se proporciona un xerogel de poliuretano preparado a partir de una mezcla que comprende:

- 5 a) al menos un monómero que contiene silicona de fórmula B o Bi;
- b) al menos un compuesto de PEG, en particular un compuesto de PEG de alto peso molecular (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 5000 a 7000) y un segundo compuesto de PEG, que normalmente tiene un peso molecular promedio en número de 3000 a 4000;
- 10 c) opcionalmente al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula I, generalmente de fórmula II;
- d) un compuesto polifuncional que tiene un peso molecular promedio en número de 1500 o menos, generalmente un triol tal como TMP o HT, normalmente TMP;
- 15 e) al menos un extensor de cadena, normalmente un diol, generalmente un compuesto de PEG de bajo peso molecular (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 500);
- f) al menos un diisocianato, adecuadamente diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (DMDI);
- 20 en el que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,
- en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y
- 25 en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso; en el que los componentes de la mezcla de reactantes se hacen reaccionar en condiciones sustancialmente anhidras para permitir el curado, en el que el compuesto que contiene silicona de fórmula I se incluye en la mezcla de reactantes y/o se añade después del curado.
- 30

Una mezcla de reactantes usada para formar una composición a modo de ejemplo de la presente invención comprende:

- 35 a. del 25 al 50 % en peso de al menos un diisocianato, adecuadamente diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (DMDI);
- b. del 40 al 60 % en peso de al menos un monómero que contiene silicona de fórmula B o Bi;
- 40 c. del 10 al 20 % en peso de un compuesto de PEG de bajo peso molecular (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 500);
- d. del 1 al 10 % en peso de un compuesto de PEG de alto peso molecular (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 5000 a 7000);
- 45 e. del 0 al 5 % en peso de un tercer compuesto de PEG (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 3000 a 4000);
- f. opcionalmente del 2 al 20 % en peso, generalmente del 15 al 20 % en peso de al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula I, generalmente de fórmula II;
- 50 g. del 0,5 al 2 % en peso de un compuesto polifuncional, generalmente un triol tal como TMP o HT;
- h. del 0,5 al 5 % en peso de al menos un extensor de cadena, normalmente un diol;
- i. del 0 al 0,5 % en peso de catalizador;
- 55 en la que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,
- 60 en la que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y
- en la que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso;
- 65 en la que los componentes de la mezcla de reactantes se hacen reaccionar en condiciones sustancialmente

anhidras para permitir el curado, en la que el compuesto que contiene silicona de fórmula I se incluye en la mezcla de reactantes y/o se añade después del curado.

5 Cuando el compuesto que contiene silicona de fórmula I se añade únicamente después del curado, se añade en una cantidad del 2 al 20 % en peso de la composición de poliuretano.

Según una realización, la composición resultante tiene un contenido de silicona relativamente alto, generalmente del 30 al 40 % en peso. En tales realizaciones, una mezcla de reactantes usada para formar una composición a modo de ejemplo de la presente invención comprende:

10 a. del 10 al 20 % en peso de al menos un diisocianato, adecuadamente Desmodur W o diciclohexilmetano-4,4'-diisocianato (DMDI);

15 b. del 50 al 70 % en peso de al menos un monómero que contiene silicona de fórmula B o Bi;

c. del 5 al 15 % en peso de un primer compuesto de PEG (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 3000 a 5000);

20 d. del 1 al 10 % en peso de un segundo compuesto de PEG (que generalmente tiene un peso molecular promedio en número de 1000 a 3000);

e. del 1 al 5 % en peso de al menos un extensor de cadena, normalmente un diol tal como un compuesto de PEG que tiene un peso molecular promedio en número de 100 a 300;

25 f. del 0 al 2 % en peso de un compuesto polifuncional, generalmente un triol tal como TMP o HT;

g. del 0 al 0,5 % en peso de catalizador,

en la que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,

30 en la que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y

35 en la que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso.

Generalmente, los componentes enumerados en cualquiera de las mezclas de reactantes anteriores constituyen el 100 % en peso de la mezcla de reactantes.

40 Alternativamente, los componentes enumerados anteriormente pueden constituir hasta el 90 % en peso de la mezcla de reactantes, estando la parte restante de la mezcla de reactantes constituida por componentes adicionales tal como se describe en el presente documento.

45 En otra realización, los reactantes que contienen hidroxilo (incluyendo el catalizador) pueden deshidratarse conjuntamente y hacerse que reaccionen con el isocianato en condiciones sustancialmente anhidras.

En otra realización, puede aumentarse la escala del procedimiento de fabricación y puede usarse un método de extrusión de doble husillo en el que puede hacerse que los reactantes que contienen hidroxilo deshidratados tal como se detalló anteriormente reaccionen con el compuesto que contiene isocianato.

## 50 Procedimiento

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un xerogel de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento:

55 (i) preparar una mezcla de reacción tal como se detalló anteriormente; y

(ii) hacer reaccionar la mezcla formada en la etapa (i) en condiciones sustancialmente anhidras para formar un xerogel de poliuretano, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua.

Generalmente, el xerogel de poliuretano se procesa entonces para formar un artículo moldeado tal como una lente de contacto. Las técnicas de procesamiento adecuadas incluyen moldeo por colada, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por colada-centrifugación y torneado. Adicionalmente, pueden fabricarse láminas del material polimérico y pueden perforarse dispositivos. Las láminas del material pueden fabricarse mediante compresión del material termoplástico entre dos placas (por ejemplo, placas de Teflon) y también a

partir de la disolución del material en un disolvente orgánico. En el último caso, se requeriría la evaporación del disolvente.

- 5 El procedimiento de la invención implica hacer reaccionar los reactantes en condiciones sustancialmente anhidras para formar un xerogel de poliuretano, sin la adición de agua como reactante. Esto da como resultado una estructura principal de poliuretano que está sustancialmente libre de grupos urea, a diferencia de los métodos conocidos en la técnica. La ausencia de agua (en la medida de lo posible) impide cualquier formación significativa de grupos urea que pueden provocar un aumento del módulo de hinchado por agua hasta un grado que es indeseable para las lentes de contacto.
- 10 10 Tal como se usa en el presente documento, el término "sustancialmente anhidro" se refiere a condiciones en las que la cantidad de agua es lo suficientemente baja como para producir una estructura principal de poliuretano que está sustancialmente libre de grupos urea.
- 15 15 Normalmente, la reacción tiene lugar con tan poca agua como sea prácticamente posible. Generalmente, la reacción tiene lugar con tan poca agua como sea prácticamente posible. La cantidad de agua en la mezcla de reacción es de menos de aproximadamente el 0,3 %, más adecuadamente menos de aproximadamente el 0,1 %, incluso más adecuadamente menos de aproximadamente el 0,05 %.
- 20 20 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un xerogel de poliuretano que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.
- Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un hidrogel de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento preparar un xerogel de poliuretano tal como se describió anteriormente, e hidratar dicho xerogel de poliuretano con un medio acuoso para formar un hidrogel de poliuretano.
- 25 25 Aún otro aspecto de la invención se refiere a un hidrogel de poliuretano que puede obtenerse mediante el procedimiento descrito anteriormente.
- 30 30 En una realización preferida, se añade un catalizador a la mezcla de reacción. Catalizadores adecuados (junto con pautas en cuanto a la cantidad apropiada) son tal como se describió anteriormente. En una realización muy preferida, el catalizador es dilaurato de dibutilestaño (DBTDL).
- 35 35 En la mezcla de reacción también pueden estar presentes componentes adicionales, tales como modificadores de módulo, plastificantes, humectantes, lubricantes, adyuvantes de procesamiento, reductores de viscosidad, agentes de tinción, potenciadores de compatibilidad y/o modificadores de estructura de la matriz polimérica tal como se describió anteriormente.
- 40 40 Tal como se mencionó anteriormente, la reacción de polimerización se lleva a cabo en condiciones sustancialmente anhidras, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua. Generalmente, los reactantes se deshidratan a vacío para reducir el contenido de agua tanto como sea posible. Adecuadamente, los reactantes (por ejemplo, el componente de diol y el componente de PEG) se deshidratan a vacío a temperatura elevada usando un evaporador rotario. Normalmente, los reactantes se deshidratan a vacío a una temperatura de al menos 80 °C, más adecuadamente al menos 95 °C. Generalmente, los reactantes se deshidratan a vacío a temperatura elevada durante al menos 1 hora, normalmente durante al menos 2 horas, adecuadamente durante al menos 4 horas o más. Después de esta etapa de deshidratación, el contenido de humedad de los reactantes tal como se mide mediante Karl Fischer es normalmente < 0,050 %, adecuadamente < 0,035 %. Las condiciones y el momento del procedimiento de deshidratación dependerán de los equipos usados y del peso de material que esté deshidratándose, generalmente más material requerirá más tiempo para su deshidratación. Opcionalmente, para la deshidratación también pueden emplearse otros métodos, por ejemplo, secado por congelación, etc.
- 45 45 En una realización preferida, los reactantes dihidroxilados deshidratados (y opcionalmente el antioxidante y/o plastificante) se añaden a un vaso de precipitados y se agitan. El vaso de precipitados se coloca en el horno con nitrógeno seco libre de oxígeno circulante. Adecuadamente, la cantidad requerida de catalizador (por ejemplo, dilaurato de dibutilestaño) se añade entonces a la mezcla y se determina el contenido de humedad usando valoración de Karl Fischer. Normalmente, se permite que la temperatura alcance aproximadamente 73 °C +/- 2 °C. Luego se transfiere el vaso de precipitados a una campana extractora y se agita vigorosamente el contenido para dar una mezcla homogeneizada. La cantidad requerida del diisocianato (por ejemplo, hexanodiisocianato) se añade entonces a la mezcla y se agita hasta que sea transparente. Normalmente, la mezcla se dispensa entonces en tubos de polipropileno precalentados que se sellan con tapas y se hacen reaccionar hasta su completitud en un horno colocado en una campana extractora.
- 50 50 En una realización preferida, la reacción tiene lugar a una temperatura de desde aproximadamente 70 °C hasta aproximadamente 120 °C, más adecuadamente desde aproximadamente 80 °C hasta aproximadamente 110 °C. En una realización muy preferida, la reacción tiene lugar a una temperatura de desde aproximadamente 90 °C

hasta aproximadamente 100 °C.

Adecuadamente, la mezcla se hace reaccionar durante de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 24 horas, más adecuadamente durante de aproximadamente 3 a aproximadamente 12 horas. Incluso más

5 adecuadamente, la mezcla se hace reaccionar durante de al menos aproximadamente 5 horas a aproximadamente 18 horas, más adecuadamente durante aproximadamente 8 horas. La desaparición de la banda de absorción de NCO a 2260 cm<sup>-1</sup> en el espectro de FTIR del producto resultante significa que la reacción se ha completado.

10 El producto se deja enfriar hasta temperatura ambiental y se desmoldea, si es necesario, después del enfriamiento hasta una temperatura reducida.

Adecuadamente, el producto se retira del horno y se deja enfriar hasta temperatura ambiental.

15 En una realización preferida, el producto se enfría hasta una temperatura de desde aproximadamente -30 °C hasta aproximadamente -120 °C antes de retirar el producto del molde.

Opcionalmente, el producto se enfría en una nevera para el desmoldeo.

20 Posteriormente se granula el producto desmoldado, adecuadamente a temperatura ambiental, lo que produce gránulos adecuados para su introducción a una máquina de moldeo por inyección.

Aún otro aspecto se refiere al uso de un xerogel de poliuretano o hidrogel de poliuretano según la invención en la preparación de una lente de contacto.

25 **Procedimiento para preparar un artículo moldeado**

Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un xerogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

30 (i) preparar una mezcla de reacción tal como se describió anteriormente;

(ii) hacer reaccionar la mezcla de reacción formada en la etapa (i) en condiciones sustancialmente anhidras para formar un xerogel de poliuretano, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 35 0,3 % en peso de la mezcla es agua; y

(iii) procesar el xerogel de poliuretano para formar un artículo moldeado.

40 Generalmente, el xerogel de poliuretano se procesa según la etapa (iii) a través de técnicas de moldeo por inyección (IM).

Alternativamente, el xerogel de poliuretano puede procesarse según la etapa (iii) a través de técnicas de moldeo por reacción-colada (RCM).

45 En una realización, el xerogel de poliuretano formado en la etapa (ii) se granula mediante trituración o formación de microgránulos (normalmente mediante extrusión y corte para formar microgránulos adecuados para el moldeo por inyección), y opcionalmente se seca a vacío, antes del moldeo por inyección. El moldeo por inyección tiene lugar adecuadamente usando un aparato de moldeo por inyección convencional (tal como una máquina BOY 50M), que resultará familiar para un experto habitual en la técnica.

50 Un aspecto adicional de la invención se refiere a un procedimiento para preparar un hidrogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado, comprendiendo dicho procedimiento preparar un xerogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado tal como se describió anteriormente, e hidratar dicho artículo moldeado con un medio acuoso para formar un hidrogel de poliuretano.

55 **Artículo de fabricación**

Otro aspecto de la invención se refiere a un artículo de fabricación que comprende un polímero tal como se describió anteriormente.

60 El artículo moldeado puede estar en forma de un dispositivo médico para su uso en o sobre el cuerpo. El dispositivo médico puede ejemplificarse por, pero no se limita en modo alguno a, dispositivos de las vías urinarias (incluyendo endoprótesis ureterales y catéteres urinarios), dispositivos oculares (incluyendo lentes de contacto y dispositivos disparadores de lentes intraoculares), lentes intraoculares, dispositivos ortopédicos, dispositivos respiratorios (incluyendo tubos endotraqueales), dispositivos cardiovasculares, dispositivos dentales, dispositivos neurológicos, dispositivos gastrointestinales, dispositivos auditivos, dispositivos quirúrgicos,

5 incluyendo guantes quirúrgicos, dispositivos para el cuidado de los pies, dispositivos de cicatrización de heridas, preservativos, equipos de aféresis, bolsas de recogida de sangre; tubos para administración de sangre; equipos de oxigenación por membrana extracorpórea; bolsas de diálisis y de drenaje peritoneal; bolsas de recogida de orina; catéteres urológicos; tubos y bolsas de drenaje de heridas; equipos de alimentación entérica; tubos

10 5 nasogástricos; catéteres intravenosos, cámaras de goteo, tubos y bolsas de disolución; bolsas de nutrición parenteral total; catéteres y tubos de hemodiálisis; envoltura de película; guantes; tubos endotraqueales; tubos de traqueostomía; tubos esofágicos; humidificadores; prótesis oculares; o tubos y bolsas de agua estéril.

10 10 Según una realización, los dispositivos médicos son una lente, tal como una lente de contacto, un catéter o un dispositivo disparador de lentes intraoculares.

Generalmente, el artículo de fabricación está en forma de una lente de contacto.

15 15 Una lente de contacto debe ser permeable al oxígeno con el fin de que la lente facilite el metabolismo corneal normal. Generalmente, las lentes de contacto preparadas usando la composición polimérica de la invención presenta un valor de DK de al menos 60 Barrer, normalmente al menos 70, adecuadamente al menos 80 Barrer, más adecuadamente las lentes tienen una DK de al menos aproximadamente 85 Barrer o más.

20 20 En el pasado no ha sido posible obtener un material termoplástico a base de PEG con buena transparencia y una permeabilidad al oxígeno y DK asociada de más de 40 Barrer. Desde hace mucho tiempo se siente la necesidad de materiales para su uso en la fabricación de lentes de contacto que tengan alta permeabilidad al oxígeno, ya que se sabe que ésta está asociada con una buena comodidad ocular. Sin embargo, a pesar de muchos intentos, hasta ahora ha sido difícil de conseguir un material de este tipo.

25 25 Debido al uso de la combinación particular de componentes detallada anteriormente, es posible obtener niveles muchos mayores de permeabilidad al oxígeno que los materiales termoplásticos a base de PEG usados en la fabricación de lentes de contacto, al tiempo que conservan la transparencia. En particular, el solicitante cree que el uso de la clase reivindicada de compuesto que contiene silicona es de particular importancia. Además, el uso de compuestos de PEG que generalmente tienen un peso molecular de menos de 5000 también puede permitir 30 30 los beneficios de mayor hidrofilia y buena transparencia.

En una realización preferida, las lentes tienen una DK de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 Barrer, más adecuadamente desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 90 Barrer o más.

35 35 Una lente de contacto debe poder transmitir la luz en la región visible para funcionar eficazmente en la corrección de defectos visuales. Adecuadamente, las lentes de contacto preparadas usando la composición polimérica de la invención presentan una transmisibilidad de luz de al menos el 80 %, generalmente al menos el 90 %, normalmente al menos el 95 % o el 97 %. Adecuadamente, la transmisibilidad de luz es de desde aproximadamente el 90 hasta aproximadamente el 100 %, más adecuadamente desde aproximadamente el 95 hasta aproximadamente el 100 %, todavía más adecuadamente del 100 %.

40 40 Generalmente, las lentes de contacto preparadas usando la composición polimérica de la invención presentan un módulo de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 1,50 MPa, normalmente desde aproximadamente 0,25 hasta aproximadamente 0,75 MPa.

45 45 El módulo de una lente de contacto desempeña un papel clave en el control de las propiedades mecánicas de una lente de contacto blanda. Además, el rendimiento ocular se ve afectado directamente por el módulo. Es probable que un valor de más de 1,25 MPa provoque tinción corneal, mientras que es probable que un módulo inferior a 0,1 MPa conduzca a una lente con propiedades de manipulación deficientes.

50 50 Sorprendentemente, el módulo de artículos de fabricación formados a partir de los materiales de la presente invención es generalmente de desde 0,25 hasta 0,75 MPa a pesar del uso de un contenido relativamente alto de polidimetilsiloxano (PDMS)/silicona.

55 55 Generalmente, las lentes de contacto preparadas usando la composición polimérica de la invención tienen un contenido de agua del 10 a aproximadamente el 90 % en peso, normalmente desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 80 % en peso, adecuadamente desde aproximadamente el 25 hasta aproximadamente el 75 % en peso, más adecuadamente desde aproximadamente el 30 hasta aproximadamente el 70 % en peso, todavía más adecuadamente desde aproximadamente el 30 hasta aproximadamente el 50 % en peso.

60 60 El contenido de agua en equilibrio de la lente depende de las propiedades del material y desempeña un papel clave en la determinación de las propiedades generales, mecánicas y físicas de la lente. El agua proporciona el medio para transmitir oxígeno y junto con el módulo controla el rendimiento/propiedades oculares de la lente. También desempeña un papel importante en el movimiento de la lente cuando se encuentra en el ojo y, ventajosamente, las lentes de la presente invención proporcionan el nivel óptimo requerido, es decir, ~30 % en

peso o más.

La presente invención se describe adicionalmente con referencia a los siguientes ejemplos no limitativos, en los que:

- 5 la tabla 4 detalla la estabilidad y la transparencia de las lentes formadas a partir de las composiciones de la presente invención después de la esterilización;
- 10 la tabla 5 proporciona detalles de los ángulos de contacto de las lentes formadas a partir de las composiciones de la presente invención que comprenden diferentes compuestos que contienen silicona de fórmula I.

### Ejemplos

15 DBE C25 representa polímero de bloque de óxido de etileno-dimetilsiloxano-óxido de etileno (fórmula VI anterior),

Silmer OH representa un compuesto de fórmula C de la presente invención tal como se describió anteriormente (Mwt = 1000 disponible de Siltech Corporation),

20 Silsurf 1010 representa un compuesto de fórmula Bi que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 800,

Silsurf 1508 representa un compuesto de fórmula Bi que tiene un peso molecular promedio en número de 25 aproximadamente 900,

Silsurf 2510 representa un compuesto de fórmula Bi que tiene un peso molecular promedio en número de aproximadamente 1000,

30 HDI representa hexametilendiisocianato,

35 DBTDL representa el catalizador dilaurato de dibutilestaño, BHA representa el antioxidante hidroxianisol butilado,

PEG 200, PEG 600, PEG 2100, PEG 3350 y PEG 6000 representan compuestos de polietilenglicol que tienen un peso molecular promedio en número de aproximadamente 200, 600, 2100, 3350 y 6000, respectivamente,

40 DBE 712 se usa para referirse a COPOLÍMERO DE BLOQUE DE (DIMETILSILOXANO)-(ÓXIDO DE ETILENO) de fórmula I,

PEGdme 1000 se usa para referirse a compuestos de dimetil éter de polietilenglicol que tienen un peso molecular promedio en número de 1000,

45 DES. W y DMDI se usan para referirse al diisocianato Desmodur W,

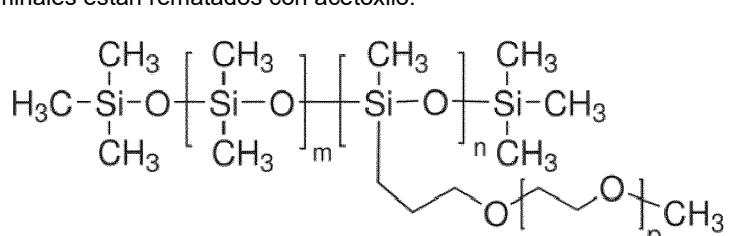
MDI se usa para referirse a metilendiisocianato,

45 TEG se usa para referirse a trietilenglicol,

50 TMP se usa para referirse a trimetilolpropano,

55 Silicone macromer 1580 se usa para referirse a un compuesto de fórmula V,

A008AC-UP representa un compuesto que contiene silicona que tiene la estructura, en particular en la que uno o más de los grupos terminales están rematados con acetoxilo:



### Ejemplo comparativo 1: Preparación de Silicone macromer 1580

Los componentes y los pesos reales se definen a continuación:

- Hidruro de polidimetilsiloxano terminado (Aldrich 423785)
- Monoalil-polietilenglicol (Polyglycol A500 y A1100, Clariant)
- Disolución en xileno de complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano, Pt ~2 % (Aldrich 479519) (catalizador de platino)

5 Se añadieron 20,050 g de hidruro de polidimetilsiloxano terminado a un matraz de tres bocas y se colocó en un baño de aceite. Luego se añadió el catalizador de platino. Cuando la temperatura del contenido era de 50 °C, se añadió gota a gota el monoalil-polietilenglicol A500 (34,527 g) a través de una aguja de jeringa durante un periodo de cincuenta minutos mientras se agitaba el contenido del matraz con un agitador magnético. La temperatura de la mezcla de reacción se aumentó hasta y se mantuvo a 65 °C. Después de la adición del monoalil-polietilenglicol, la temperatura de reacción se mantuvo a 65 °C y se permitió que la reacción continuara durante 2 horas adicionales. Después de este tiempo, se extrajo el matraz del baño de aceite y se dejó enfriar hasta temperatura ambiental.

10 **Ejemplo comparativo 2: Método de fabricación de polímeros IM de PEG-Si basados en Silicone macromer 1580**

15 Se deshidrató polietilenglicol, PEG 6000 (Clariant), a vacío a 95 °C durante cuatro horas y se determinó su peso molecular promedio en número ( $M_n$ ) mediante análisis de grupos terminales. El análisis proporcionó un peso molecular promedio en número  $M_n = 6088$ . De manera similar, se determinaron los pesos moleculares promedio en número para los otros polietilenglicoles usados y a los cuales se hace referencia en los ejemplos en las tablas a continuación.

20 Se comprobó el contenido de humedad de dietilenglicol (DEG), trietilenglicol (TEG), tetraetilenglicol (TTEG) y etilenglicol (Aldrich) mediante Karl Fisher, y si el contenido de agua era < 0,035 %, entonces se consideró que estos materiales eran sustancialmente anhidros y se usaron sin deshidratación adicional, de lo contrario se deshidrataron a vacío durante un mínimo de 2 horas a 95 °C usando un evaporador rotario. Se deshidrató PEG 3350 ( $M_n = 3350$ ) de Cariant durante 4 horas a 95 °C a vacío o hasta lograr un bajo nivel de contenido de humedad, normalmente < 0,050 %.

25 Usando una blanca analítica (AG 285) de Mettler Toledo, se pesó BHA (0,1836 g) en un recipiente de pesaje y se añadió a un matraz Quickfit de 250 ml, y luego se añadió Silicone macromer 1580 (14,1421 g) al mismo matraz. Se taponó el matraz y se colocó en un horno a 95 °C durante 15 minutos para disolver el BHA. Se añadió TEG deshidratado (16,186 g) al matraz y se unió a un evaporador rotario con una temperatura de baño de 95 °C, y se desgasificó el contenido del matraz, rotando cuidadosamente, dando inicialmente una o dos vueltas, hasta que la mayoría de las burbujas habían desaparecido, luego rotando completamente para desgasificar durante ~5 minutos. Una vez desgasificado, se añadió DBTDL (0,0576 g) a través de una jeringa y una aguja fina y se mezcló haciendo girar el contenido del matraz. Se añadió PEG 3350 fundido deshidratado (30,48 g) al matraz, que se desgasificó nuevamente durante ~5 minutos. Finalmente, se añadió Desmodur W (33,316 g) al matraz a través de una jeringa que contenía la cantidad apropiada. Se taponó el matraz y se mezcló el contenido haciendo rotar suavemente el matraz para reducir la formación de burbujas.

30 40 45 Luego se dispensó la mezcla en moldes de lente mediante el método habitual y se cerraron. Por separado, se dispensó el material restante en un vaso de polipropileno precalentado que se cubrió mediante una tapa con cierre de rosca. Tanto los moldes de lente como el vaso de polipropileno se colocaron en un horno a 95 °C y se hicieron reaccionar durante 5 horas. El producto resultante estaba en forma de lentes moldeadas por colada, y se desmoldeó a partir del vaso de polipropileno mediante enfriamiento en una nevera a -80 °C durante 30 minutos. Las lentes se colocaron directamente en viales de vidrio que contenían solución salina.

50 55 Estas lentes, después de 24 horas de hidratación, lucían transparentes, presentando una transmisión UV a 550 nm de >95 %. Las lentes también se usaron para determinar el módulo. El producto del vaso de polipropileno se granuló usando una granuladora SG (de Shini Plastic Technologies Inc.). Estos gránulos se cargaron en una máquina de moldeo comercial (máquina Boy 50M) y se moldearon las partes hembra usando una herramienta de moldeo de lentes convencional. Tras la hidratación, estas piezas moldeadas seguían siendo transparentes.

60 Los gránulos también se usaron para fabricar algunos objetos con forma de lente mediante moldeo por compresión. Estos objetos similares a una lente se usaron para determinar la DK del material.

65 Estos resultados demuestran la termoplásticidad del material. También se determinó el contenido de agua de la pieza moldeada.

**Ejemplo comparativo 3**

Se usó el mismo método tal como se describió anteriormente para fabricar estas composiciones, excepto que las cantidades de los reactantes variaron según los valores proporcionados en las tablas 1, 2 y 3.

- 5 DBE821 representa copolímeros de bloque/injerto de dimetilsiloxano-óxido de etileno (fórmula V anterior).  
 DBEC25 representa polímero de bloque de óxido de etileno-dimetilsiloxano-óxido de etileno (fórmula VI anterior).  
 MCRC61 representa polidimetilsiloxanodicarbonil (mono)terminado que tiene la estructura:  
 10  $\text{CH}_3\text{CH}_2\text{CCH}_2\text{OCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O}(-\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{O})_m\text{Si}(\text{CH}_3)_2\text{C}_2\text{H}_5$

Todas las composiciones detalladas en la tabla 3 tenían una DK asociada de menos de 40 Barrer. Sólo se lograron sistemas transparentes cuando el contenido de silicona del material era de menos del 5-6 % en peso.  
 15 Para todas las composiciones detalladas en la tabla 3, los sistemas eran opacos cuando el contenido de silicona era mayor del 6 % en peso.

**Ejemplo 4**

- 20 Se usó el mismo método tal como se describió anteriormente para fabricar estas composiciones, excepto que las cantidades de los reactantes variaron según los valores proporcionados en la tabla 4.  
 Las composiciones 1-4 en la tabla 4 son ejemplos comparativos y no son según la invención.  
 25 Sorprendentemente, los artículos formados a partir de la totalidad de los materiales detallados en la tabla 4 eran transparentes.

**Ejemplo 5**

- 30 Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla J.  
 Silsurf 1010 se usa para referirse a un compuesto de fórmula Bi.  
 35 La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,423:1. Las propiedades de una lente de contacto formada a partir de la composición se detallan en la tabla K.

**Ejemplo 6**

- 40 Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla 6. La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,423:1. Las propiedades de una lente de contacto formada a partir de la composición se detallan en la tabla 7.

**Ejemplo 7**

- 45 Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla 8. La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,423:1. Las propiedades de una lente de contacto formada a partir de la composición se detallan en la tabla 9.

**Ejemplo 8**

- 50 Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla 10. La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,423:1.

**Ejemplo 9**

- 55 Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla 11. La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,423:1. Las propiedades de una lente de contacto formada a partir de la composición se detallan en la tabla 12.

**Ejemplo 10**

- 60 Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla 13. La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,10 a 1,40:1. Las propiedades de una lente de contacto formada a partir de la composición se detallan en la tabla 14.

65

**Ejemplo 11**

Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla 15. La mezcla de reactantes tenía una razón NCO:OH asociada de 1,10 a 1,40:1.

**5 Ejemplo comparativo 12**

Se formaron las composiciones detalladas en las tablas 16 a 25. Se formó la mezcla de reactantes detallada en la tabla superior, y luego se mezcló con los componentes detallados en la tabla inferior antes de moldearse usando técnicas de moldeo por reacción-colada. Se sometieron a prueba las propiedades de una lente de contacto formada a partir de las diferentes composiciones y los resultados se resumen en la tabla 26.

**Ejemplo 13**

Se formó la mezcla de reactantes tal como se detalla en la tabla X. Se añadieron diferentes cantidades de compuesto que contiene silicona según la fórmula I para formar seis composiciones diferentes. Las propiedades de una lente de contacto formada a partir de las seis composiciones diferentes se detallan en la tabla Y.

Se evaluó el ángulo de contacto de las composiciones resultantes.

20 Cabe señalar que el ángulo de contacto disminuye a medida que aumenta la cantidad de compuesto que contiene silicona de fórmula I.

Se formó la composición de la tabla X usando diferentes compuestos que contienen silicona de fórmula I.

**25 Contenido de agua**

El contenido de agua se calcula después de la medición del peso seco y el peso hidratado de una lente usando la siguiente ecuación:

$$30 \quad \text{Contenido de agua (\%)} = (\text{P}_\text{lente hidratada} - \text{P}_\text{lente seca}) / \text{P}_\text{lente hidratada} \times 100$$

Se pesan en una balanza analítica por separado cinco lentes hidratadas, con el agua superficial en exceso retirada, y se toma el valor promedio como  $\text{P}_\text{lente hidratada}$ . Luego se secan las lentes en un horno a 75 °C durante 2 horas y se pesan nuevamente por separado. El valor promedio se toma como  $\text{P}_\text{lente seca}$ .

**35 % de transmitancia**

40 Se determinó el % de transmitancia según las pautas de la norma ISO 8599 usando un espectrofotómetro UV de doble haz (Jasco V530). Se coloca una lente en una cubeta que contiene solución salina convencional. Se coloca la cubeta en el compartimento de la muestra. Se coloca una cubeta correspondiente que contiene solución salina en el compartimento de referencia del espectrofotómetro UV y se registra un espectro como porcentaje de transmitancia entre 200-780 nm. Se repitió el ensayo cuatro veces más y se registró el valor medio (% de transmitancia) a 550 nm.

**45 Medición de DK**

La medición de DK (es decir, permeabilidad al oxígeno) se llevó a cabo mediante la técnica polarográfica tal como se describe brevemente a continuación:

50 Se colocaron diez lentes en la incubadora Gallenkamp ajustada a 35 +/- 0,5 °C durante 24 horas. Se midió el grosor central (CT) de cada una de las diez lentes mediante un calibre electrónico de grosor Rehder ET-3 y se apilaron estas lentes de la siguiente manera: un apilamiento de una sola lente, un apilamiento de dos lentes, un apilamiento de tres lentes y un apilamiento de cuatro lentes. Se midió tres veces el CT de cada apilamiento y se calculó el valor medio para cada una, y se introdujo en una hoja de cálculo desarrollada específicamente para el método. También se registró la presión atmosférica en la hoja de cálculo. Se reemplazó el apilamiento de lentes en la incubadora ajustada a 35 +/- 0,5 °C y una humedad > 98 %.

60 Cada apilamiento se colocó por separado en un electrodo (permeámetro Rehder con electrodo de 8,7 mm) garantizando que no había burbujas atrapadas entre las lentes y el electrodo. Cuando la corriente alcanzó su punto más bajo, se registró la lectura en la sección relevante de la hoja de cálculo. Este ensayo se repitió para todos los apilamientos.

65 Se registró la lectura de corriente oscura (fondo) del sistema de medición, cuando el oxígeno no podía pasar a través del electrodo, y se restó de los valores de corriente del material de ensayo. Se analizaron los datos teniendo en cuenta la presión parcial de oxígeno y el área de superficie del sensor polarográfico usado y finalmente se corrigieron los efectos de borde. Luego se representó un gráfico de  $Dk/t$  corr. frente al grosor (cm)

y la inversa del gradiente del mejor ajuste tomado para representar la permeabilidad (DK) del material de lente. Estos valores se denominan en el presente documento DK (Ocutech).

- 5 En paralelo, para evitar cualquier discrepancia que pudiera surgir a partir de los ensayos en laboratorios diferentes y por operarios diferentes, Ocutech ha medido los valores de DK para los productos de DK conocidos convencionales mediante el método descrito anteriormente, y ha desarrollado un gráfico de calibración (valores de DK conocido frente a valores de DK medidos por Ocutech) y ha usado este gráfico para determinar el valor ajustado de DK correspondiente de una composición dada.
- 10 Por tanto, pueden proporcionarse los dos valores de DK para una composición en algunas tablas (por ejemplo, las tablas 5, 7, 9).

#### **Datos de módulo**

- 15 Los datos de módulo se midieron para lentes de contacto preparadas según la invención mediante ensayos de tracción usando el sistema de ensayo de tracción Instron 5842 con el software Merlin.

Correlación con Norma/Regulación: ISO 9001:2008 (Quality Standards: Par 7.6; ISO 13485:2003 Medical Device Directive: Par 7.6; FDA Part 820 QS Regulation Subpart G: Control of inspection, monitoring and test equipment 20 820.72).

#### **Preparación de muestras**

- 25 Se obtuvieron lecturas de grosor para cada lente usando el calibre de grosor ET-3. Las lentes se colocaron planas sobre la malla de corte y se cortaron dos piezas largas desde aproximadamente el centro de la lente plana usando una cuchilla de afeitar. Se colocaron estas piezas cortadas en solución salina en una placa para muestras. Se cargó la muestra en las abrazaderas usando unas pinzas, cargándola cuidadosamente en primer lugar en la pinza superior y luego en la inferior. El hueco entre las abrazaderas se ajustó a 10 mm usando un calibre Vernier calibrado. Una vez ajustadas, se presionó el botón "Reset GL" para ajustar la longitud de calibre.
- 30 Una vez cargada la muestra, se ajustó la carga de la balanza a 0,000 N y se inició el ensayo usando los controles de la consola.

35 De hecho, se pretende que diversas modificaciones de los modos descritos para llevar a cabo la invención, que resultan obvias para los expertos en los campos relevantes, estén dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

Tabla 1. Ejemplos comparativos para composiciones IM de PEG-Si basadas en Silicone macromer 1580

Composición	Peso de PEG 6088 (g)	Peso de PEG 3350 (g)	Peso de PEG 1000 (g)	Peso de TEG (g)	Peso de Silicone macromer 1580 (g)	Peso de Desmodur W (g)	Peso de DBTDL (g)	Peso de BHA (g)	Módulo (MPa)	DK (Barrer)	EWC (%)	Aspecto visual de muestra hidratada
1	20,000			7,9060	10,0074	15,778	0,0416	0,0576				opaca
% en peso =	37,18			14,69	18,60	29,33	0,0773	0,10				
Moles =	3,2851 X10 <sup>-3</sup>			0,0526	6,33337x10 <sup>-3</sup>	0,0601						
3			30,33	13,56	14,1638	29,946	0,1000	0,1000				opaca
% en peso =			34,39	15,37	16,05	33,95	0,11	0,11				
Moles =			0,0303	0,0903	8,9644x10 <sup>-3</sup>	0,1141						

Tabla 2. Ejemplos comparativos para composiciones IM de PEG-Si basadas en Silicone macromer DBE C25 (Mwt = de 3500 a 4500 = media de ~4000)

Composición	Peso de PEG 3350 (g)	Peso de PEG 1000 (g)	Peso de PEG 1500 (g)	Peso de PEG 600 (g)	Peso de TEG (g)	Peso de Silicone macromer (DBEC25) (g)	Peso de Desmodur W (g)	Peso de DBTDL (g)	Peso de BHA (g)	Peso de RB4 (g)	PEGdme 1000 (g)	EWC (%)	Aspecto visual de muestra hidratada
1				10,073	12,751	6,672	26,279	0,1671	0,5546			31,2	opaca
% en peso =				17,83	22,57	11,80	46,51	0,29	0,98				
Moles =				0,0167	0,0849	$1,668 \times 10^{-3}$	0,1001						
5		10,0162			15,0408	8,1160	28,954	0,1976	0,6192			44,6	opaca
% en peso =	15,91				23,89	12,89	46,00	0,31	0,98				
Moles =	0,0100				0,1001	$2,3 \times 10^{-3}$	0,1103						
9	5,02	5,1			10,3678	7,3770	19,313	0,1252	0,4006				Tyndall
% en peso =	10,52	10,69			21,73	15,46	40,48	0,26	0,84				
Moles =	$1,5 \times 10^{-3}$	$5,1 \times 10^{-3}$			0,0690	$1,84 \times 10^{-3}$	0,0735						

Tabla 3. Ejemplos comparativos para las composiciones IIM de PEG-Si

Composición	PEG 600 (g)	PEG 1000 (g)	PEG 1500 (g)	PEG 2000	PEG 3350	PEG 5761	TEG (g)	PTM O 250 (g)	PTM O 650 (g)	DBE C25 (g)	Desmodur W (g)	MC R- C61 (g)	DBE 821 (g)	Silicona (%)	Transparencia tras la hidratación (%)	EWC (%)	Ref. de Ocute
1	10,073					12,575				6,672	26,279			4,75	opaca	31	1
2	10,020					25,041				6,673	48,276			2,93	transparente	22	2
3	5,118					18,784				3,363	35,074			2,12	transparente	4	3
4	10,016					15,040				8,116	28,954			5,17	opaca	44	5
5	10,017					30,074				8,069	55,307			3,34	transparente	33	7
6	10,264					20,230				5,338	36,807			2,9	transparente	39	8
*7	25,43			25,04		69,06				36,90	129,38			5,0	transparente	47	10
*8		10,22				20,46				27,195	39,18			10,6	opaca	47	SiHy3
*9			15,19			22,55				12,45	41,70			6,05	opaca		SiHy19
10			10,38			20,03			8,00	10,69	41,32			5,32	transparente		SiHy22
*11					20,03	17,51		7,61	24,34	36,80			11,0	opaca		SiHy26	
*12						19,99	10,42					3,47		opaca	53	SiHy34P	
*13							20,01	10,42					24,98	4,8	opaca	72	SiHy52B

\* PEGdme 1000 se usó en estas composiciones al 2 % en peso

DBTDL se usó como catalizador al 0,1 % en peso en todas las composiciones

DBE821: copolímeros de bloques/injerto de dimetilsiloxano-óxido de etileno

DBE C25: polímero de bloques de óxido de etileno-dimetilsiloxano-óxido de etileno

MCR C61: polidimethylsiloxanodicarbinol (mono)terminado

# ES 2 955 943 T3

Tábla 4

Materias primas												Análisis						
	Composición	PEG 200	PEG 2100	PEG 3350 (g)	TMP (g)	DBE C25	DBE 712	Slimer OH Di 10	Silsurf 1508	Desmodur W 2510	BHA (g)	DBTDL (g)	PEGdme 1000	Módulo (MPa)	EWC (%)	DK (Barrer)	Ref. de Outec	
1	6.556				21.390	20.000			19.615		0.700	0.079					SiHy313	
% en peso =	12.30				30.75	28.75			28.20		1.00	0.10						
Moles x 10 <sup>-3</sup>	42.78				21.39	10.70			74.87									
2	8.556	2.099			21.390	20.000			20.870		0.696	0.069			10.6		SiHy314	
% en peso =	11.73	2.88			29.34	27.43			28.62		1.00	0.10						
Moles x 10 <sup>-3</sup>	42.78	1.00			21.39	10.70			75.86									
3	8.556	2.246			21.390	20.000			21.478		0.696	0.069			9.5		SiHy315	
% en peso =	11.57	3.04			28.92	27.04			29.04		1.00	0.10						
Moles x 10 <sup>-3</sup>	42.78	1.07			21.39	10.70			78.07									
4	3.209	5.615			10.695		10.000	10.695		11.489		0.696	0.069					SiHy316
% en peso =	5.13	8.98			0.23	10.10		17.10	15.99	17.10		18.37		1.00	0.10			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	16.04	2.67			2.67		10.70		5.35	5.35		43.85					SiHy317 SiHy317	
5	10.695	22.460			0.144			10.000	21.390	37.433		15.771	0.491	0.049				
% en peso =	9.07	19.05			0.12				8.48	18.14	31.75		13.38	1.00	0.10			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	53.48	10.70			1.07				5.35	10.70	12.48		93.76					
6	10.695	22.460			0.144				20.000	21.390	37.433		16.670	0.491	0.049		SiHy318	
% en peso =	8.30	17.44			0.11				15.53	16.61			12.94	1.00	0.10			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	53.48	10.70			1.07				10.70	10.70	12.48		99.11					
7	5.000	26.250			0.671				20.000	45.000	37.500		50.435		0.928	0.093	SiHy319	
% en peso =	2.70	14.20			0.35				10.82	24.34	20.29		27.28		1.00	0.10		
Moles x 10 <sup>-3</sup>	25.00	12.50			5.00				25.00	50.00	75.00		192.50					
8	2.500	13.125			0.335				10.000	22.500	18.750		16.399	0.232	0.023		SiHy320	
% en peso =	2.99	15.70			0.40				11.96	26.91	22.43		19.61	1.00	0.10			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	12.50	6.25			250				12.50	25.00	37.50		97.50					
9	2.500	13.125			0.335				10.000	22.500	18.750		25.545		0.232	0.023	SiHy321	
% en peso =	2.70	14.15			0.36				10.78	24.26	20.21		72.46		1.00	0.10		
Moles x 10 <sup>-3</sup>	12.50	6.25			250				12.50	25.00	37.50		97.50					
10	2.500	13.125			0.335				10.000	22.500	18.750		16.399	0.232	0.023		SiHy322	
% en peso =	2.99	15.70			0.40				11.96	26.91	22.43		19.61	1.00	0.10			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	12.50	6.25			2.50				12.50	25.00	37.50		97.50					
11	2.000	2.000			2.000				10.000	14.000	10.000		8.866	0.349	0.035		54.9 SiHy332	
% en peso -	4.14	4.14			4.14				20.69	28.96	20.69		7.222	0.420	0.042			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	10.00	0.95			1.19				12.50	15.56	10.00		52.71					
12	2.000	2.000			0.95				10.000	14.000	10.000		8.972	0.349	0.035		SiHy334	
% en peso =	3.93	3.93			7.86				19.66	27.52	19.66		17.43	1.00	0.10			
Moles x 10 <sup>-3</sup>	10.00	0.95			1.19				12.50	15.56	10.00		11.147	0.327	0.033			
13	2.000	2.000			6.000				18.88	26.43	18.88		16.94	1.00	0.10			
% en peso =	3.78	3.78			11.33				12.50	15.56	10.00		53.34				27.7 SiHy335	
Moles x 10 <sup>-3</sup>	10.00	0.95			1.79				15.000	20.000	10.000		11.147	0.327	0.033			
14	2.000	2.000			4.000				23.38	31.18	15.59		17.38	1.00	0.10			
% en peso =	3.12	3.22			6.24													

# ES 2 955 943 T3

Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		66,27		
15	2,000	2,000	6,000			15,000	20,000	10,000		11,253	0,327	0,033
% en peso =	3,02	3,02	9,06			22,64	30,19	15,09		16,98	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,79			18,75	22,22	10,00		66,90		
16	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		10,617	0,327	0,033
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		16,69	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		63,12		
17	2,000	3,000	6,000			15,000	25,000	25,000		11,451	0,437	0,044
% en peso =	2,29	3,43	6,86			17,15	28,59	28,59		13,09	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	1,43	1,79			18,75	27,79	8,33		68,08		
18	3,000	3,000	8,000			10,000	40,000	30,000		13,584	0,520	0,052
% en peso =	2,81	2,81	7,51			9,38	37,53	28,15		12,74	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	1,43	2,39			12,50	44,44	10,00		80,76		
19	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		10,617	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		16,69	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		63,12		
20	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		10,617	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		16,69	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		63,12		
21	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		10,617	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		16,69	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		63,12		
22	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		10,086	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		15,86	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		59,96		
23	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		9,555	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		15,02	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		56,81		
24	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		9,024	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		14,19	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		53,65		
25	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		8,494	0,636	0,064
% en peso =	3,14	3,14	6,29			23,58	31,44	15,72		13,35	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		50,50		
26	2,000	2,000	4,000			15,000	20,000	10,000		9,024	0,636	0,064
% en peso =	3,22	3,22	6,45			24,18	32,25	16,12		14,55	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	10,00	0,95	1,19			18,75	22,22	10,00		63,12		
27	1,000	1,000	2,000			0,620	7,500	10,000		4,512	0,310	0,031
% en peso =	3,22	3,22	6,45			2,00	24,18	32,25	16,12	14,55	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	5,00	0,48	0,60			9,38	11,11	5,00		31,56		
28	1,000	1,000	2,000			1,241	7,500	10,000		4,512	0,310	0,031
% en peso =	3,22	3,22	6,45			4,00	24,18	32,25	16,12	14,55	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	5,00	0,48	0,60			9,38	11,11	5,00		31,56		
29	1,000	1,000	2,000			1,861	7,500	10,000		4,512	0,310	0,031
% en peso =	3,22	3,22	6,45			6,00	24,18	32,25	16,12	14,55	1,00	0,10
Moles $\times 10^{-3}$	5,00	0,48	0,60			9,38	11,11	5,00		31,56		

ES 2 955 943 T3

Valores de  $Mw$  de SiH313 a SiH318 usados de 1870, 000 y 3000, respectivamente. Cambiados a valores de Mn de 800, 900 y 1000 desde SiH319 en adelante

# ES 2 955 943 T3

Tabla J

Material	*Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1692,56	47	15	0,0089	24,3042	5
Silsurf 1508	1761,66	54	20	0,0114	32,4055	
Silsurf 2510	2462,15	60	10	0,0041	16,2028	
PEG 200	200		2	0,0100	3,2406	
PEG 2100	2100		2	0,0010	3,2406	10
PEG 3350	3350		4	0,0012	6,4811	
HDI	168,2		8,718	0,0518	14,1253	
DBTDL	0,100 %		0,0617			
BHA	1,000 %		0,6172			
Total			61,718			38,64

Tabla K que detalla las propiedades de la composición detallada en la tabla J

Medición	Resultados
Dk (Ocutech) (Barrer)	64,5
Dk (ajustada) (Barrer)	92,1
R <sup>2</sup> de Dk	0,99
Módulo (MPa)	1,12 +/- 0,3
Resistencia al desgarro (g/mm)	8,89
Transmitancia UV a 550 nm (%)	97,3 +/- 0,6
Ángulo de contacto (º)	90,6 +/- 4,7
Contenido de agua (%)	40,09 +/- 1,8

• Los valores de Mn proporcionados en las tablas respectivas se usaron para los cálculos de los componentes de la composición detallada en el presente documento.

Tabla 6

Material	Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1641,56	47	15	0,0091	24,2749	
Silsurf 1508	1756,14	54	20	0,0114	32,3665	
Silsurf 2510	2462,15	60	10	0,0041	16,1833	
PEG 200	200		2	0,0100	3,2367	
PEG 2100	2100		2	0,0010	3,2367	
PEG 3350	3350		4	0,0012	6,4733	
HDI	168,2		8,792	0,0523	14,2288	
DBTDL	0,100 %		0,0618			
DBE 712	15,000 %		9,2688			
Total			61,792			38,60

Tabla 7 que detalla las propiedades de la composición de la tabla 6

Medición	Resultados
Dk (Ocutech) (Barrer)	75,72
Dk (ajustada) (Barrer)	111,84
R <sup>2</sup> de Dk	0,99
Módulo (MPa)	0,64 +/- 0,07
Resistencia al desgarro (g/mm)	8,89
Transmitancia UV a 550 nm (%)	96,91 +/- 0,55
Ángulo de contacto (º)	55,55 +/- 4,36
Contenido de agua (%)	41,10 +/- 0,64

# ES 2 955 943 T3

Tabla 8

Material	Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1641,56	47	15	0,0091	24,2749	
Silsurf 1508	1756,14	54	20	0,0114	32,3665	
Silsurf 2510	2462,15	60	10	0,0041	16,1833	
PEG 200	200		2	0,0100	3,2367	
PEG 2100	2100		2	0,0010	3,2367	
PEG 3350	3350		4	0,0012	6,4733	
HDI	168,2		8,792	0,0523	14,2288	
DBTDL	0,100 %		0,0618			
DBE 712	20,000 %		12,3585			
Total			61,792			38,60

Tabla 9 que detalla las propiedades de la composición de la tabla 8

Medición	Resultados
Dk (Ocutech) (Barrer)	78,10
Dk (ajustada) (Barrer)	116,09
R <sup>2</sup> de Dk	0,98
Módulo (MPa)	0,78 +/- 0,13
Resistencia al desgarro (g/mm)	6,59
Transmitancia UV a 550 nm (%)	97,65 +/- 0,16
Ángulo de contacto (º)	52,97 +/- 2,41
Contenido de agua (%)	41,64 +/- 0,65

Tabla 10

Material	Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1641,56	47	15	0,0091	24,2749	
Silsurf 1508	1756,14	54	20	0,0114	32,3665	
Silsurf 2510	2462,15	60	10	0,0041	16,1833	
PEG 200	200		2	0,0100	3,2367	
PEG 2100	2100		2	0,0010	3,2367	
PEG 3350	3350		4	0,0012	6,4733	
HDI	168,2		8,792	0,0523	14,2288	
DBTDL	0,100 %		0,0618			
PEGdme	5-20 %					
Total			61,792			38,60

Tabla 11

Material	Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1641,56	47	15	0,0091	24,2749	
Silsurf 1508	1756,14	54	20	0,0114	32,3665	
Silsurf 2510	2462,15	60	10	0,0041	16,1833	
PEG 200	200		2	0,0100	3,2367	
PEG 2100	2100		2	0,0010	3,2367	
PEG 3350	3350		4	0,0012	6,4733	
HDI	168,2		8,792	0,0523	14,2288	
DBTDL	0,100 %		0,0618			
A008AC-UP	5-20 %					
Total			61,792			38,60

Tabla 12 que detalla las propiedades de la composición de la tabla 11

Medición	Resultados
Dk (Ocutech) (Barrer)	56,36
Dk (ajustada) (Barrer)	78,32
R <sup>2</sup> de Dk	0,99
Módulo (MPa)	0,57 +/- 0,15
Resistencia al desgarro (g/mm)	

# ES 2 955 943 T3

Transmitancia UV a 550 nm (%)	97,54
Ángulo de contacto (º)	47,43 +/- 1,52
Contenido de agua (%)	39,61 +/- 1,07

Tabla 13

Material	Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1641,56	47	22,5	0,0137	54,8453	
PEG 200	200		3	0,0150	7,3127	
PEG 2100	2100		3	0,0014	7,3127	
PEG 3350	3350		6	0,0018	14,6254	
HDI	168,2		6,525	0,0388	15,9039	
DBTDL	0,100 %		0,0410			
A008AC-UP	5-20 %					
Total			41,025			25,78

Tabla 14 que detalla las propiedades de la composición de la tabla 13

Medición	Resultados
Dk (Ocutech) (Barrer)	51,45
Dk (ajustada) (Barrer)	70,18
R <sup>2</sup> de Dk	0,99
Módulo (MPa)	0,59 +/- 0,11
Resistencia al desgarro (g/mm)	
Transmitancia UV a 550 nm (%)	
Ángulo de contacto (º)	54,06 +/- 7,14
Contenido de agua (%)	61,05 +/- 1,14

Tabla 15

Material	Mn	% de Si	Masa	N.º de moles	% en peso	% de Si
Silsurf 1010	1641,56	47	22,5	0,0137	42,1673	
Silsurf 1508	1756,14	54	10	0,0057	18,7410	
PEG 200	200		3	0,0150	5,6223	
PEG 2100	2100		3	0,0014	5,6223	
PEG 3350	3350		6	0,0018	11,2446	
HDI	168,2		8,859	0,0527	16,6024	
DBTDL	0,100 %		0,0534			
A008AC-UP	0-20 %					
Total			53,359			29,94

Tabla X

Material	Mn	% de Si	Masa	Masa (*6,3)	Real (g)	N.º de moles	N.º de moles (x10 <sup>-3</sup> )	% en peso	% de Si
Silsurf 2510	2259,364	60	22	138,6	138,6	0,0097	9,7373	52,2622	
PEG 200	200		6	37,8	37,82	0,0300	30,0000	14,2533	
PEG 6000	5767		1,5	9,45	9,46	0,0003	0,2601	3,5633	
PEG 3350	3350		0,5	3,15	3,16	0,0001	0,1493	1,1878	
DPG	134,17		0,7	4,41	4,41	0,0052	5,2173	1,6629	
TMP	134,17		0,6	3,78	3,7900	0,0045	4,4719	1,4253	
DMDI	262,5		13,3955		13,4001	0,0521	52,0718	31,8216	
DBTDL	0,05 %		0,0210	0,132600714	0,1278				
DBE-712	0,00 %	35	0,0000						
Total			42,0955						31,36

# ES 2 955 943 T3

Tabla Y

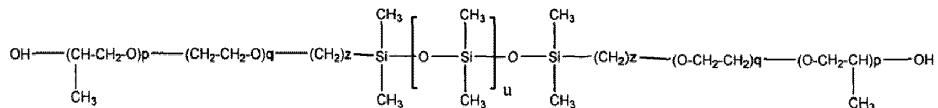
Composición	% en peso de SBSiHy 89 + DBE-712	Ángulo de contacto (º)
SBSiHy 89	0	86,44+/-1,95
SBSiHy 90	2	74,20+/-1,77
SBSiHy 91	5	66,30+/-6,06
SBSiHy 92	10	52,42+/-3,00
SBSiHy 93	15	43,78+/-5,86
SBSiHy 94	20	38,56+/-3,15

## REIVINDICACIONES

1. Xerogel de poliuretano preparado a partir de una mezcla que comprende:

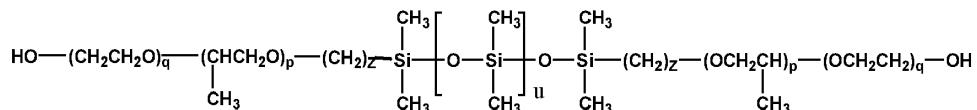
5 (a) al menos un isocianato;

(b) al menos un compuesto que contiene silicona de fórmula B o Bi:



10

Fórmula B



15 Fórmula Bi

en las que

para la fórmula B, p representa un número entero desde 1 hasta 40; y

20 q representa un número entero desde 0 hasta 40, generalmente desde 1 hasta 10;

para la fórmula Bi, p y q representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10;

25 para ambas fórmulas B y Bi, z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3; y

u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10 hasta 40, normalmente desde 1 hasta 10;

30 (c) opcionalmente al menos un extensor de cadena que comprende uno o más de los grupos terminales COOH, OH, SH y NH<sub>2</sub>, en el que cuando el extensor de cadena es un compuesto de PEG, el extensor de cadena tiene un peso molecular promedio en número de 500 o menos;

35 (d) opcionalmente uno o más compuestos de PEG que tienen un peso molecular promedio en número de 600 a 20.000;

en el que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua,

40 en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, generalmente en el que al menos el 99 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos, y

en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso.

45 2. Xerogel según la reivindicación 1, que comprende un compuesto polifuncional que tiene una funcionalidad promedio mayor de 2, que comprende grupos funcionales COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR y/o NCO donde R representa un grupo alquilo.

3. Xerogel según una cualquiera de la reivindicación 1 y la reivindicación 2, en el que

50 q representa un número entero desde 1 hasta 10;

z es un número entero desde 1 hasta 10, y

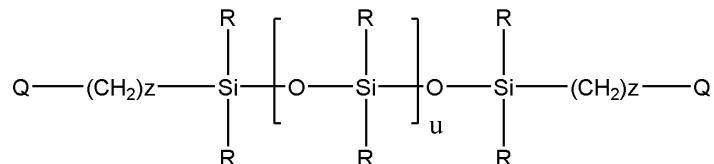
55 u es un número entero desde 10 hasta 40.

4. Xerogel según una cualquiera de la reivindicación 1 y la reivindicación 2, en el que:

z es un número entero desde 1 hasta 3; y

u es un número entero desde 1 hasta 10.

5. Xerogel según cualquier reivindicación anterior, que comprende un compuesto que contiene silicona de fórmula C, y de uno a tres compuestos de compuesto que contiene silicona de fórmula B



## Fórmula C

en la que cada grupo R representa independientemente a grupo hidrocarbilo o H;

$z$  es un número entero desde 1 hasta 50;

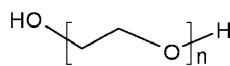
15  $u$  es un número entero desde 1 hasta 100;

cada grupo Q representa independientemente un grupo COOH, OH, SH, NH<sub>2</sub>, NHR o NCO, normalmente cada Q representa OH.

20 6. Xerogel según cualquier reivindicación anterior, en el que los compuestos que contienen silicona, o cada uno de ellos, tienen un peso molecular promedio en número de menos de 3000.

7. Xerogel según cualquier reivindicación anterior, que comprende un compuesto de polietilenglicol (PEG) en el que el compuesto de PEG tiene un peso molecular de desde 1500 hasta 3500.

25 8. Xerogel de poliuretano según cualquier reivindicación anterior, en el que el extensor de cadena tiene la estructura de fórmula D,



D

30 en la que  $n$  es un número entero desde 1 hasta 25.

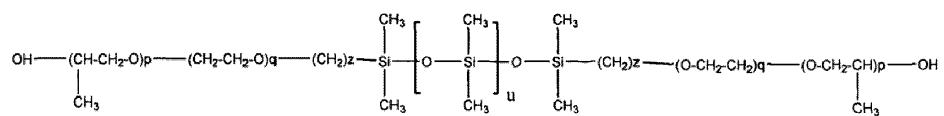
9. Hidrogel de poliuretano que comprende el xerogel de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en forma hidratada.

35 10. Procedimiento para preparar un xeroquel de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento:

(i) preparar una mezcla que comprende

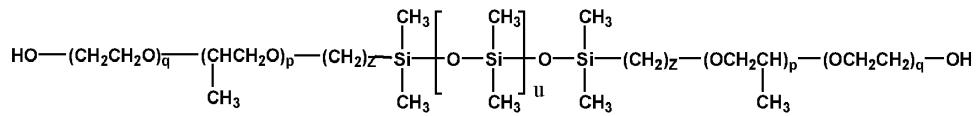
40 (a) al menos un isocianato:

(b) al menos un compuesto que contiene silicium de fórmula B o Bi:



45

## Fórmula B



50 Fórmula Bi

en las que

para la fórmula B,  $p$  representa un número entero desde 1 hasta 40; y

5 q representa un número entero desde 0 hasta 40, generalmente desde 1 hasta 10;

para la fórmula  $B_1$ ,  $p$  y  $q$  representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10;

10 para ambas fórmulas B y Bi, z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3; y

u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10 hasta 40, normalmente desde 1 hasta 10;

15 (c) opcionalmente al menos un extensor de cadena que comprende uno o más de los grupos terminales COOH, OH, SH y NH<sub>2</sub>, en el que cuando el extensor de cadena es un compuesto de PEG, el extensor de cadena tiene un peso molecular promedio en número de 500 o menos:

20 (d) opcionalmente uno o más compuestos de PEG que tienen un peso molecular promedio en número de 600 a 20,000;

en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos.

25 (ii) hacer reaccionar la mezcla formada en la etapa (i) en condiciones sustancialmente anhidras para formar un xerogel de poliuretano, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua;

30 — en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicena de más del 25 % en peso.

11. Procedimiento para preparar un hidrogel de poliuretano, comprendiendo dicho procedimiento preparar un xerogel de poliuretano según la reivindicación 10, e hidratar dicho xerogel de poliuretano con un medio acuoso para formar un hidrogel de poliuretano.

35 para formar un hidrogel de poliuretano.

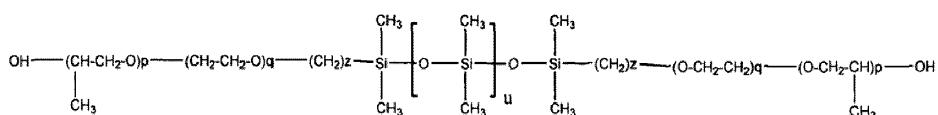
12. Xerogel de poliuretano que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 10 o hidrogel de poliuretano que puede obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 11.

40 13. Procedimiento para preparar un xerogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

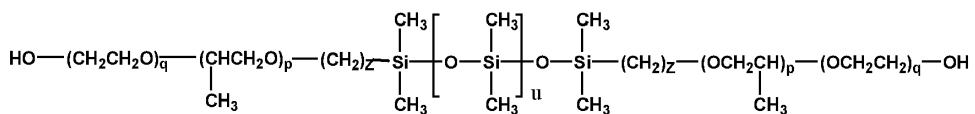
(i) preparar una mezcla que comprende

(a) al menos un isocianato:

(b) al menos un compuesto que contiene silicium de fórmula B o Bi:



50 Fórmula B



## Fórmula Bi

55

- q representa un número entero desde 0 hasta 40, generalmente desde 1 hasta 10;
- para la fórmula Bi, p y q representan independientemente un número entero desde 1 hasta 10;
- 5 para ambas fórmulas B y Bi, z es un número entero desde 1 hasta 50, generalmente desde 1 hasta 10, adecuadamente desde 1 hasta 3; y
- 10 u es un número entero desde 1 hasta 100, adecuadamente desde 10 hasta 40, normalmente desde 1 hasta 10;
- 15 (c) opcionalmente al menos un extensor de cadena que comprende uno o más de los grupos terminales COOH, OH, SH y NH<sub>2</sub>, en el que cuando el extensor de cadena es un compuesto de PEG, el extensor de cadena tiene un peso molecular promedio en número de 500 o menos;
- 20 (d) opcionalmente uno o más compuestos de PEG que tienen un peso molecular promedio en número de 600 a 20.000;
- en el que al menos el 95 % en peso de los reactantes en la mezcla tienen una funcionalidad promedio de 2 o menos,
- 25 (ii) hacer reaccionar la mezcla de reacción formada en la etapa (i) en condiciones sustancialmente anhidras para formar un xerogel de poliuretano, donde condiciones sustancialmente anhidras se define como que menos del 0,3 % en peso de la mezcla es agua;
- 30 en el que el xerogel de poliuretano tiene un contenido de silicona de más del 25 % en peso; y
- (iii) procesar el xerogel de poliuretano para formar un artículo moldeado, generalmente a través de técnicas de moldeo por inyección.
- 35 14. Procedimiento para preparar un hidrogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado, comprendiendo dicho procedimiento preparar un xerogel de poliuretano en forma de un artículo moldeado según la reivindicación 13, e hidratar dicho artículo moldeado con un medio acuoso para formar un hidrogel de poliuretano.
15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 13 y 14, en el que el artículo moldeado está en forma de un dispositivo oftálmico tal como una lente de contacto.
- 30 16. Artículo de fabricación, generalmente en forma de un dispositivo oftálmico tal como una lente de contacto, que comprende un xerogel de poliuretano según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 o la reivindicación 12 o un hidrogel de poliuretano según la reivindicación 9.
- 40