

303930

8 OCT. 1964

P.- 27.582

S 3717-Z 1446  
227/6Km



8

303930

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

P A T E N T E   D E   I N V E N C I O N

formulada el 10 de septiembre de 1.964, con el nº 303.930

e n

E S P A Ñ A

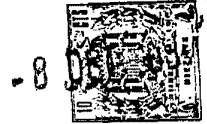
por VEINTE años

a nombre de CESKOSLOVENSKA AKADEMIE VED, entidad checoslo-  
vaca , establecida en Praga, Checoslovaquia, por:

"UN METODO PARA PRODUCIR COLOR Y DIBUJO DENTRO DE  
ARTICULOS DE HIDROGEL, TALES COMO LENTES DE CONTACTO"

=====

Según un invento anterior del mismo inventor las  
lentes de contacto a partir de hidrogeles pueden colorear-  
se con tintes orgánicos, preferentemente de modo que cier-  
tas secciones de las mismas permanezcan sin teñir. La co-  
5 loración tiene por objeto - aparte de efectos cosméticos  
- proteger al ojo contra deslumbramiento por luz intensa  
y contra rayos ultravioletas. Anteriormente han sido emplea-  
dos tintes orgánicos que no emigran desde las partes teñi-  
das a las sin teñir de las lentes o dentro del ojo. Para  
10 ésto, algunos tintes reactivos, indantreno y tintes ácidos



han demostrado ser lo mejor. También ha sido propuesto añadir pigmentos insolubles dentro de la mezcla de monómeros antes de la polimerización, hubo, sin embargo, dificultades con la sedimentación y centrifugación rápidas durante la rápida rotación antes de la gelificación. El dibujo fino del iris puede producirse por la impresión a tres colores, solo con dificultad. La impresión debe estar en la superficie interna de la lente pero no debe estropear la superficie lustrosa con objeto de evitar cualquier irritación del ojo.

Todas las desventajas y dificultades anteriormente mencionadas pueden eliminarse precipitando sustancias insolubles dentro del hidrogel hinchado de tal manera que dos o más agentes líquidos o fluidos capaces de formar precipitados insolubles son hechos entrar en contacto posteriormente o simultáneamente desde dos o más lados con el hidrogel hinchado. Así, la precipitación se lleva a cabo dentro de la masa del hidrogel hinchado. Por ejemplo los hidrogeles descritos en la patente norteamericana No. 2.976.576 (O. Wichterle y D. Lim) permiten que agentes líquidos o fluidos penetren con rapidez no usual, debido al reticulado muy infrecuente del copolímero. Utilizando esta propiedad pueden realizarse varios efectos. Es posible producir un precipitado teñido o sensible a la luz, bien directamente bajo la superficie, o a cualquier distancia deseada desde la superficie, si el agente, con que el hidrogel es empapado primero, se deja sobre la superficie antes de sumergir el artículo de hidrogel en el otro agente (precipitante), o si el primer agente es previamente eliminado por lavado de la capa superficial. En lugar de sumergir

303830



5 el artículo, tal como una lente de contacto, en el agente precipitante, también es posible poner una gota del mismo sobre el artículo impregnado con otra sustancia que forme un precipitado con el mismo. Además, es posible formar  
5 varios dibujos aplicando el agente precipitante sobre la superficie del hidrogel, previamente empapado con otro agente. El agente precipitante puede aplicarse por medio, por ejemplo, de un pincel delgado, o por medio de una pluma especial, en forma de líneas, puntos, etc.

10 También es posible permitir que dos agentes, capaces de formar un precipitado insoluble, desde ambos lados se difundan en el artículo de hidrogel de modo que la formación del precipitado comience en la mitad de la masa donde los dos agentes hacen primero contacto. Después de crear  
15 el efecto deseado la precipitación adicional puede detenerse por el lavado rápido de los agentes fuera del hidrogel. De este modo es posible obtener el precipitado solo en el medio del artículo, por ejemplo una lente de contacto, de modo que el ojo nunca entre en contacto con el precipitado.  
20 También pueden obtenerse efectos particulares aplicando el agente precipitante en pequeña cantidad sobre la superficie de la lente durante la rotación, de manera que el líquido precipitante se acumula por fuerza centrífuga sobre el borde de la lente. De este modo pueden obtenerse lentes coloreadas con el centro sin tefir.  
25

El tamaño del precipitado y así también su tonalidad, difracción de la luz y la sustancialidad de la coloración pueden controlarse escogiendo una concentración de las so-  
luciones y temperatura adecuadas, o si es necesario, añadiendo sustancias tenso activas.  
30

303930



Hay muchas combinaciones de sustancias o agentes capaces de formar precipitados insolubles dentro de la masa del hidrogel. Menos ventajosas con las combinaciones que producen precipitados relativamente solubles. Aún si  
5 estos agentes forman precipitados cuando se mezclan entre sí como líquidos, no siempre lo hacen así dentro del hidrogel reticulado, puesto que los cristales muy pequeños del tamaño de los intersticios estructurales del hidrogel son aún más solubles que los de tamaños usuales. Uno de estos  
10 precipitados menos adecuados, es, por ejemplo, sulfato bórico. Si el hidrogel es empapado primero con una solución acuosa de cloruro de bario y luego, después de un aclaramiento corto, sumergido en ácido sulfúrico diluido, casi no se forma el precipitado esperado dentro del hidrogel.  
15 El precipitado se forma solo sobre la superficie desde la cual puede fácilmente quitarse. Los fallos con dichos agentes, propuestos en la técnica anterior para deslustrar fibras textiles, disuadieron contra experimentos adicionales. Es así imposible escoger combinaciones adecuadas de sustancias para el procedimiento antes descrito  
20 según los datos conocidos sobre la solubilidad de precipitados en agua (por ejemplo el producto de solución), siendo la dependencia de la solubilidad, con relación al tamaño de los cristales, una función compleja de la estructura del cristal, apenas asequible a ecuaciones teóricas  
25 sencillas. Las limitaciones de la aplicabilidad del presente invento no pueden, sin embargo, atribuirse a un grupo particular de sustancias, pudiendo una sustancia aplicarse bien con algún tipo de hidrogel (por ejemplo con  
30 uno que tenga una estructura reticulada muy infrecuente-



mente, con intersticios espaciosos), mientras que falla con otro hidrogel (por ejemplo con uno que tenga una estructura más apretada). Generalmente, sin embargo, aún en hidrogels reticulados bastante apretadamente el precipitado se forma, por lo menos parcialmente; formando los intersticios en el hidrogel un sistema considerablemente polidisperso. Así, aún en tales hidrogels hay presente una cierta cantidad de intersticios suficientemente grandes de modo que pueden formarse algunos cristales relativamente grandes y por tanto insolubles. Por lo tanto la combinación antes mencionada de iones de bario y sulfato origina un determinado precipitado, usualmente muy delgado, dentro del gel. Este puede utilizarse prácticamente donde tenga que obtenerse una pigmentación muy fina de una lente.

El término "agente" o "sustancia" significa aquí no solamente soluciones de sustancias reactivas, sino también las sustancias como tales, a condición de que sean suficientemente solubles en el hidrogel para formar un precipitado con otro agente. Los precipitados obtenidos en el hidrogel pueden ser subsiguientemente influenciados por agentes químicos, por ejemplo por la aplicación local de un agente capaz de disolver el precipitado o de transformarlo químicamente, de modo que el producto puede ser eliminado por un disolvente adecuado. Peptizando el precipitado con agentes suaves es posible influir sobre el tamaño de las partículas y cambiar así la tonalidad de la coloración. Para dicho fin también son utilizables los ácidos o bases fuertes, siendo los hidrogels de la clase antes mencionada sorprendentemente resistentes contra agentes hidrolíticos y otros agentes químicos. Para la tonalidad

303930



obtenida y también para otras propiedades del precipitado el grado de hinchazón del hidrogel es también importante.

La formación de precipitados dentro del hidrogel no está limitada a reacciones iónicas donde se forma una  
5 sustancia insoluble excediendo el producto de solubilidad. También es posible emplear la reducción de metales a partir de sus sales disueltas por medio de agentes reductores apropiados. Puede obtenerse plata, oro o platino, metálicos, reduciendo sus sales con una solución de  
10 hidracina, con soluciones de azúcar reductora o de formaldehído, respectivamente. Una posibilidad particularmente interesante es la formación de precipitados sensibles a la luz tal como aluros de plata, de modo que las lentes o similares son hechas sensibles a la luz como un  
15 todo y adecuadas para crear efectos unicoloreados o multicoloreados por procedimientos fotográficos. Otra posibilidad es impregnar el hidrogel con sales iazónicas sensibles a la luz, exponiéndolo a la luz (por ejemplo bajo una negativa) con el revelado simultaneo o subsiguiente de la imagen latente por un agente que se condensa con la sal diazónica, sin descomponer, para formar una materia colorante.  
20 También puede producirse un dibujo adecuado dentro del hidrogel proyectando una película o similar, negativa o positiva, dentro de un gel sensible a la luz.

25 La formación de precipitados insolubles teñidos o absorbentes de la luz dentro de la lente de hidrogel posee varias ventajas importantes en comparación con el teñido usual. Los precipitados insolubles son, fisiológicamente, totalmente inertes, siendo completamente incapaces de irritar el ojo o emigrar dentro de su tejido aún si se llevan  
30



durante periodos extensos de tiempo. Además es posible, como se ha mencionado en lo anterior, formar el precipitado solo en el medio de la lente de hidrogel de modo que la superficie del ojo no pueda tocarlo en modo alguno. No es por lo tanto necesario someter ningún precipitado particular a ensayos fisiológicos severos que duren varios años, excluyéndose todo contacto con los tejidos vivientes. Cuando se usan metales reducidos tales como plata, sus efectos oligodinámicos conocidos pueden utilizarse para asegurar esterilidad constante. Cuando se forman precipitados sensibles a la luz dentro del hidrogel, pueden obtenerse varios efectos, perfectos a la vez en color y dibujo, por métodos fotográficos sin perjudicar la superficie lustrosa. A la velocidad conocida de difusión es suficiente establecer la concentración de los reactivos, temperatura y tiempo, para obtener el efecto deseado en un grado exactamente necesario.

El procedimiento según el invento es realizable solo con lentes de contacto de hidrogeles o artículos similares hechos a partir de material reticulado capaz de hinchazón considerable en agua o en otros disolventes que contengan los reactivos o agentes precipitantes necesarios. El procedimiento puede aplicarse también a hidrogeles reticulados apretadamente con pequeños intersticios en la red molecular, a condición de que pueda disponerse de disolventes y soluciones que originen una hinchazón considerable en los mismos, permitiendo así que los reactivos penetran a suficiente velocidad dentro de la masa y forman partículas relativamente grandes en la red dilatada del gel hinchado. Es posible, por ejemplo, preci-

303930



5 pitar fluoruros insolubles por la hinchazón fuerte de una lente, que contengan cationes adecuados en ácido fluorídrico concentrado. Las precipitaciones ópticamente muy efectivas no influyen notablemente sobre las propiedades coloidales y osmóticas del gel, no disminuyéndose en modo alguno, por el precipitado formado, las propiedades valiosas fisiológicamente.

Los siguientes ejemplos ilustran mas detalladamente el invento sin limitar su alcance en modo alguno.

10

EJEMPLO 1

15 Una lente de contacto hecha de una mezcla de monometacrilato de etilen glicol (60% en peso), 20% de monometacrilato de dietilenglicol, 19% de agua, 0,3% de bismetacrilato de etilenglicol, 0,4% de persulfato amónico y 0,3% de piro-sulfito potásico en un molde giratorio es mantenida a la temperatura ambiente en una solución al 2% de hidracina durante 24 horas. Entonces se lava la lente durante un minuto en una corriente de agua destilada y sujeta con presión suave sobre una placa de vidrio. La otra componente consiste en una solución de nitrato de plata al 4% de amoníaco acuoso al 10%; se colora con fenolftaleína a fin de hacer posible el control del dibujo aplicado. 25 La solución de nitrato de plata se usa para dibujar un anillo de 1 mm. de diámetro interno y 4,5 mm de diámetro externo sobre la superficie ligeramente seca de la lente. Después de aproximadamente 1 minuto, cuando la solución se ha difundido en la parte del gel empapado con hidracina, 30 plata finamente dispersada comienza a precipitarse dentro



del anillo dibujado. Después de varios minutos la plata  
reducida forma un diafragma negro absolutamente opaco. La  
lente es entonces lavada durante varias horas en agua co-  
rriente y finalmente colocada en equilibrio osmótico con  
5 una solución fisiológica (0.8% de cloruro sódico en agua).  
Puede usarse como una lente de diafragma para los pacien-  
tes que hayan perdido el poder asimilador (presbicia).

### EJEMPLO 2

10

Una lente de contacto de la misma clase que la des-  
crita que en el ejemplo 1 es colocada cuidadosamente con  
su superficie convexa sobre un nivel superficial de una so-  
lución de ferricianuro potásico acuosa al 5%. Sobre la su-  
15 perficie cóncava de la lente, previamente seca con papel  
de filtro, se aplica una gota de sulfato de hierro II acuo-  
so 5%. Después de varias horas la parte central de la lente  
está teñida de azul en un tono intenso. La coloración es  
permanente y no puede ser lavada por un contacto de largo  
20 tiempo con agua o con solución fisiológica.

### EJEMPLO 3

Una lente de contacto del tipo mencionado en el ejem-  
25 plo 1 es empapada en un baño de una solución de nitrato  
de plata al 5% durante 24 horas. La lente es entonces la-  
vada ligeramente con agua destilada y, en una habitación  
oscura o iluminada con luz roja oscura, es sumergida en un  
ácido bromídrico al 35%. Dentro del gel la precipitación  
30 de bromuro de plata ocurre instantaneamente. Después de 30

303930



minutos la lente es separada del ácido, lavada en agua  
destilada hasta que no pueden encontrarse iones de bromuro  
en el agua de lavado, y luego apretada ligeramente sobre  
una placa de vidrio uniforme. La lente puede guardarse  
5 varios días en la oscuridad y en una atmósfera húmeda. Su  
sensibilidad a la luz es comparable a la de un papel foto-  
gráfico de baja sensibilidad. Es posible exponer sobre la  
misma hasta una imagen negativa muy fina para obtener una  
positiva por el revelado y fijado usuales. El dibujo así  
10 obtenido puede teñirse en varias tonalidades por los pro-  
cedimientos conocidos.

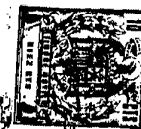
Esta solicitud que corresponde a la presentada en  
Checoslovaquia con fecha 11 de septiembre de 1.963 y bajo  
el número PV 5042-63, se acoge a los beneficios del artí-  
15 culo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

- N O T A -

20 Los puntos de invención propia y nueva que se pre-  
sentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente  
de Invención en España, por VEINTE años, son los siguien-  
tes:

25 1ª. - Un método para producir color y dibujo dentro  
de artículos de hidrogel, tales como lentes de contacto,  
que consiste en formar precipitaciones insolubles en la  
masa de hidrogel poniendo en contacto un artículo de hidro-  
gel hinchado con agentes que lo difunden en él y forman en  
30 él una dispersión sólida.

303930



2º. - Un método según el punto 1 en el cual el artículo de hidrogel es empapado primero por un agente, dicho agente es retirado de la capa superficial por un corto lavado y el artículo, inmediatamente después, es expuesto a otro agente que forma con el primero una dispersión sólida.

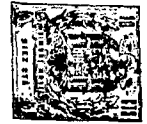
3º. - Un método según el punto 1, en el cual el artículo de hidrogel es empapado primero con un agente, y después otro, que forma una dispersión sólida con el primero, es aplicado localmente sobre la lente provocando la formación de un dibujo.

4º. - Un método según el punto 1 que consiste en poner en contacto un artículo de hidrogel hinchado con al menos dos agentes capaces de formar un precipitado sólido, de tal modo que los agentes son aplicados sobre lugares diferentes del artículo, poniéndose en contacto sólo después de haberse difundido a través de una parte de la masa de hidrogel, y eliminar por lavado los agentes residuales después de que se ha obtenido el efecto deseado.

5º. - Un método según los puntos 1 a 4, en el cual se forma en la masa de hidrogel un precipitado fotosensible después de lo cual se forma el dibujo deseado por procedimientos fotográficos en sí conocidos y se eliminan los agentes residuales y sus productos de descomposición.

6º. - Un método según el punto 5, que consiste en precipitar bromuro de plata dentro del hidrogel haciendo reaccionar nitrato de plata con ácido bromhídrico en él, eliminar por lavado las sustancias solubles, realizándose dichas operaciones sin acceso de rayos fotoquímicamente

303930



activos, exponiendo luego el artículo de hidrogel a la luz debajo de un dibujo y revelar y fijar la imagen así obtenida.

5 7º. - Un método para producir color y dibujo dentro de artículos de hidrogel, tales como lentes de contacto.

Tal y como se ha descrito en la memoria que antecede y con los fines que se han especificado.

Esta memoria consta de doce hojas escritas a máquina por una sola de sus caras.

10

Madrid,

P.A.

-8 OCT. 1964

303930

MIG/. M/Am