



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 359 946**

51 Int. Cl.:  
**C08G 77/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07717892 .9**

96 Fecha de presentación : **03.01.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **1969033**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **17.09.2008**

54 Título: **Prepolímero de siloxano que contiene grupos catiónicos colgantes y polimerizables.**

30 Prioridad: **06.01.2006 US 756638 P**  
**15.12.2006 US 611508**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.05.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.05.2011**

73 Titular/es: **BAUSCH & LOMB INCORPORATED**  
**One Bausch & Lomb Place**  
**Rochester, New York 14604-2701, US**

72 Inventor/es: **Schorzman, Derek, A.;**  
**Salamone, Joseph, C. y**  
**Kunzler, Jay, F.**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

**ES 2 359 946 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**

Prepolímero de siloxano que contiene grupos catiónicos colgantes y polimerizables

5 **Campo**

La presente invención se refiere a composiciones poliméricas útiles en la fabricación de dispositivos médicos biocompatibles. Más particularmente, la presente invención se refiere a determinados co-polímeros aleatorios catiónicos que se puede polimerizar para formar composiciones poliméricas que tienen características físicas deseadas útiles en la fabricación de dispositivos oftálmicos. Tales propiedades incluyen la capacidad para extraer los dispositivos médicos polimerizados con agua. Esto evita el uso de disolventes orgánicos que resulta típica en la técnica. Las composiciones poliméricas comprenden un prepolímero de siloxano polimerizado que contiene grupos catiónicos colgantes y polimerizables.

15 **Antecedentes y sumario**

Varios productos, incluyendo los dispositivos biomédicos, están formados por materiales que contienen organosilicio. Una clase de materiales de organosilicio útiles en los dispositivos biomédicos, tales como lentes de contacto blandas, son los materiales de hidrogel que contienen silicio. El hidrogel es un sistema polimérico reticulado e hidratado que contiene agua en estado de equilibrio. Con frecuencia, las lentes de contacto de hidrogel ofrecen una elevada permeabilidad de oxígeno así como también propiedades deseadas de biocompatibilidad y confort. La inclusión de un material que contiene silicio en la formulación de hidrogel generalmente proporciona una mayor permeabilidad de oxígeno ya que los materiales de silicio tienen una mayor permeabilidad de oxígeno que el agua.

Otra clase de materiales de organosilicio son los materiales rígidos permeables a gas usados para lentes de contacto rígidas. De manera general, dichos materiales están formados por copolímeros de silicio o fluorosilicio. Estos materiales son permeables a oxígeno y más rígidos que los materiales usados para las lentes de contacto blandas. Los materiales que contienen organosilicio útiles para dispositivos biomédicos, incluyendo las lentes de contacto, se divulgan en las siguientes patentes de EE.UU.: patente de EE.UU. N°. 4.686.267 (Ellis et al.); patente de EE.UU. N°. 5.034.461 (Lai et al.); y patente de EE.UU. N°. 5.070.215 (Bambury et al.).

El documento WO 2007/075320 se refiere a composiciones poliméricas útiles en la fabricación de dispositivo médicos biocompatibles. Se sugiere usar determinados monómeros catiónicos susceptibles de polimerización.

Además, los monómeros tradicionales de tipo siloxano son hidrófobos y las lentes fabricadas a partir de ellos con frecuencia requieren un tratamiento adicional para proporcionar una superficie hidrófila. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, los inventores piensan que proporcionar un copolímero aleatorio, cargado, de tipo siloxano tal como el copolímero aleatorio, cuaternario de tipo siloxano divulgado en el presente documento tiene como resultado un copolímero aleatorio, hidrófilo, de tipo siloxano. Se piensa que los grupos hidrófilos cuaternarios interactúan con la parte electronegativa de la molécula de agua polar.

Los materiales de las lentes de contacto blandas están fabricados para polimerizar y reticular monómeros hidrófilos tal como metacrilato de 2-hidroxietilo, N-vinil-2-pirrolidona y sus combinaciones. Los polímeros producidos mediante polimerización de estos monómeros hidrófilos exhiben un importante carácter hidrófilo por sí mismos y son capaces de absorber una cantidad importante de agua en sus matrices poliméricas. Debido a su capacidad para absorber agua, con frecuencia estos polímeros se refieren a "hidrogeles". Estos hidrogeles son ópticamente transparentes y, debido a sus elevados niveles de agua de hidratación, resultan materiales particularmente útiles para fabricar lentes de contacto blandas. Se sabe que los monómeros de tipo siloxano son poco solubles en agua así como en disolventes hidrófilos y, por tanto, los monómeros son difíciles de polimerizar y procesar usando técnicas de hidrogel estándar. Por tanto, existe una necesidad de nuevos copolímeros aleatorios de tipo siloxano que presente mayor solubilidad en los materiales, de manera específica en los diluyentes, usados para fabricar las lentes de hidrogel. Además, son necesarios copolímeros aleatorios que den lugar a un dispositivo médico polimerizado que se pueda someter a extracción con agua en lugar de con los disolventes orgánicos usados en la técnica anterior.

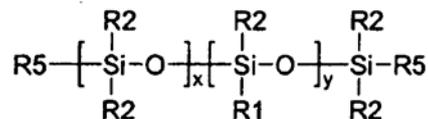
La presente invención proporciona nuevos copolímeros aleatorios, catiónicos que contienen organosilicio que resultan útiles en productos tales como dispositivos biomédicos que incluyen lentes de contacto.

**Breve descripción de los dibujos**

60 Ninguna

**Descripción detallada**

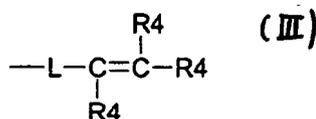
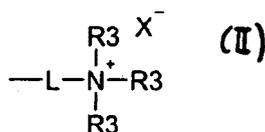
En un primer aspecto, la invención se refiere a copolímeros aleatorios de fórmula (I):



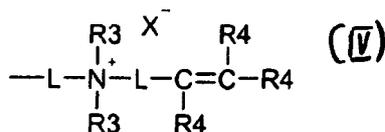
fórmula (I)

en la que R1 se escoge entre una de las siguientes fórmulas:

5



y



10 x es de 0 a 100, y es de 1 a 300, L puede ser igual o diferente y se escoge en el grupo que consiste en uretanos, carbonatos, carbamatos, carboxil ureidos, sulfonilos, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> de cadena lineal o ramificada, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> fluoroalquilo, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éster, un éter de alquilo, éter de cicloalqueno, éter de arilo, éter de arilalquilo, un grupo que contiene poliéter, un grupo ureido, un grupo amida, un grupo amina, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alcóxido sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> cicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> cicloalqueno sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> arilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> arilalquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> heteroarilo sustituido o no sustituido, un anillo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> heterocíclico sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> heteroarilalquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> fluoroarilo o un éter de alilo con sustitución hidroxilo y sus combinaciones.

20 X<sup>-</sup> es al menos un contra ión de carga unitaria. Ejemplos de contra iones de carga unitaria incluyen el grupo que consiste en Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, p-toluensulfonato, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CH<sub>3</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>. Ejemplos de contra iones de carga doble podrían incluir SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y HP<sub>4</sub><sup>2-</sup>. Otros contra iones cargados podrían resultar obvios para el experto en la técnica. Debe comprenderse que puede estar presente una cantidad residual de contra ion en el producto hidratado. Por tanto, el uso de contra iones tóxicos no resulta aconsejable. De igual forma, debe entenderse que, para un contra ion de carga unitaria, la proporción de contra ion con respecto a siloxanilo cuaternario es de 1:1. Los contra iones con carga negativa mayor dan lugar a proporciones diferentes con respecto a la carga total del contra ion.

30 Cada R2, R3 y R5 es de manera independiente hidrógeno, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alquilo, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> fluoroalquilo, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> éster, un éter de alquilo, un éter de cicloalquilo, éter, éter de cicloalqueno, éter de arilo, éter de arilalquilo, un grupo que contiene poliéter, un grupo ureido, un grupo amida, un grupo amina, un grupo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> alcóxido sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> cicloalqueno sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> arilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> arilalquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> heteroarilo sustituido o no sustituido, un anillo heterocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, un grupo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> heteroalquilo sustituido o no sustituido, flúor, un grupo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> fluoroarilo o un grupo hidróxilo. Cada R4 es de forma independiente hidrógeno o metilo.

35

Ejemplos representativos de uretanos para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, una

amina secundaria unida a un grupo carboxilo que también puede estar unido a otro grupo tal como un alquilo. De igual forma, la amina secundaria puede también estar unida a otro grupo tal como un alquilo.

5 Ejemplos representativos de carbonatos para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, carbonatos de alquilo, carbonatos de arilo y similares.

Ejemplos representativos de carbamatos, para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, carbamatos de alquilo, carbamatos de arilo y similares.

10 Ejemplos representativos de carboxil ureidos, para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, alquil carboxil ureidos, aril carboxil ureidos y similares.

Ejemplos representativos de sulfonilos para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, sulfonilos de alquilo, sulfonilos de arilo y similares.

15 Ejemplos representativos de grupos alquilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical de cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que contiene átomos de carbono e hidrógeno de 1 a aproximadamente 18, con o sin insaturación, con respecto al resto de la molécula, por ejemplo, metilo, etilo, n-propilo, 1-metiletilo, (isopropilo), n-butil, n-pentilo, etc. y similares.

20 Ejemplos representativos de grupos fluoroalquilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un grupo alquilo de cadena lineal o ramificada como se ha definido anteriormente que tiene uno o más átomos de flúor unidos al átomo de carbono, por ejemplo,  $-CF_3$ ,  $-CF_2CF_3$ ,  $-CH_2CF_3$ ,  $-CH_2CF_2H$ ,  $-CF_2H$  y similares.

25 Ejemplos representativos de grupos éster para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un éster de ácido carboxílico que tiene de uno a 20 átomos de carbono y similares.

30 Ejemplos representativos de grupos que contienen éter o poliéter para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, éter de alquilo, éter de cicloalquilo, éter de cicloalqueno, éter de arilo, éter de arilalquilo en el que los grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo y arilalquilo son como se ha definido anteriormente, por ejemplo, óxidos de alquilo, poli(óxidos de alquilo) tales como óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, poli(óxidos de etileno), poli(etilenglicoles), poli(óxidos de propileno), poli(óxidos de butileno) y sus mezclas o copolímeros, un grupo éter o poliéter de fórmula general  $-R_8OR_9$ , en el que  $R_8$  es un enlace, un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo como se ha definido anteriormente y  $R_9$  es un grupo alquilo, cicloalquilo o arilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo,  $-CH_2CH_2OC_6H_5$  y  $-CH_2CH_2OC_2H_5$  y similares.

35 Ejemplos representativos de grupos amida para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, una amida de fórmula general  $-R_{10}C(O)NR_{11}R_{12}$  en la que  $R_{10}$ ,  $R_{11}$  y  $R_{12}$  son de forma independiente hidrocarburos  $C_1-C_{30}$ , por ejemplo,  $R_{10}$  puede ser grupos alquilo, grupos arilo, grupos cicloalquilo y  $R_{11}$  y  $R_{12}$  pueden ser grupos alquilo, grupos arilo y grupos cicloalquilo como se ha definido en el presente documento y similares.

40 Ejemplos representativos de grupos amina para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, una amina de fórmula general  $-R_{13}NR_{14}R_{15}$  en la que  $R_{13}$  es un alquilo  $C_2-C_{30}$ , arilo o cicloalquilo y  $R_{14}$  y  $R_{15}$  son de forma independiente hidrocarburos  $C_1-C_{30}$  tales como, por ejemplo, grupos alquilo, grupos arilo o grupos cicloalquilo según se definen en el presente documento y similares.

45 Ejemplos representativos de grupo ureido para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un grupo ureido que tiene uno o más sustituyentes o un grupo ureido no sustituido. Preferentemente, el grupo ureido es un grupo ureido que tiene de 1 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de sustituyentes incluyen grupos alquilo y grupos arilo. Ejemplos de grupo ureido incluyen 3-metilureido, 3,3-dimetilureido y 3-fenilureido.

50 Ejemplos representativos de grupos alcóxido para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un grupo alquilo tal y como se ha definido anteriormente por medio de un enlace de oxígeno al resto de la molécula, es decir, de fórmula general  $-OR_{20}$ , en el que  $R_{20}$  es alquilo, cicloalquilo, cicloalqueno, arilo o arilalquilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo,  $-OCH_3$ ,  $-OC_2H_5$  ó  $-OC_6H_5$  y similares.

55 Ejemplos representativos de grupos cicloalquilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un sistema de anillo mono o multicíclico no aromático no sustituido de aproximadamente 3 a aproximadamente 18 átomos de carbono tal como, por ejemplo, grupos ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, perhidronaftilo, adamantilo y norbornilo con un grupo cíclico de puente o grupos espirobicíclicos, por ejemplo, espiro-(4,4)-no-2-ilo y similares, que de manera opcional contienen uno o más heteroátomos, por ejemplo, O y N, y similares.

60 Ejemplos representativos de grupos cicloalqueno para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical que contiene anillo cíclico no sustituido o sustituido que contiene de aproximadamente 3 a

aproximadamente 18 átomos de carbono con al menos un doble enlace carbono-carbono tal como, por ejemplo, ciclopropenilo, ciclobutenilo, ciclopentenilo y similares, en el que el anillo cíclico puede contener de manera opcional uno o más heteroátomos, por ejemplo, O y N y similares.

- 5 Ejemplos representativos de grupos arilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical monoaromático o poliaromático sustituido o no sustituido que contiene de aproximadamente 5 a aproximadamente 25 átomos de carbono tal como, por ejemplo, fenilo, naftilo, tetrahidronaftilo, indenilo, bifenilo y similares, que contienen de manera opcional uno o más heteroátomos, por ejemplo, O y N y similares.
- 10 Ejemplos representativos de grupos arilalquilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un grupo arilo sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente unido directamente a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente, por ejemplo,  $-\text{CH}_2\text{C}_6\text{H}_5$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_5\text{C}_6\text{H}_5$  y similares, en el que el grupo arilo puede contener de manera opcional uno o más heteroátomos, por ejemplo, O y N y similares.
- 15 Ejemplos representativos de grupos fluoroarilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un grupo arilo como se ha definido anteriormente que tiene uno o más átomos de flúor unidos al grupo arilo.

- Ejemplos representativos de grupos de anillo heterocíclicos para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical de anillo de 3 a aproximadamente 15 miembros, estable, sustituido o no sustituido, que contiene átomos de carbono y de uno a cinco heteroátomos, por ejemplo, nitrógeno, fósforo, oxígeno, azufre y sus mezclas. Radicales de anillo heterocíclicos apropiados para su uso en el presente documento pueden ser sistemas de anillo monocíclicos, bicíclicos o tricíclicos, que pueden incluir sistemas de anillo espiro, puente o fusionados y los átomos de nitrógeno, fósforo, carbono, oxígeno o azufre del radical de anillo heterocíclico pueden estar oxidados de manera opcional hasta diferentes estados de oxidación. Además, de manera opcional, el átomo de nitrógeno puede ser cuaternario; y el radical de anillo puede estar parcial o completamente saturado (es decir, heteroaromático o heteroaril aromático). Ejemplos de tales radicales de anillo heterocíclicos incluyen, pero no se limitan a, acetidinilo, acridinilo, benzodioxolilo, benzodioxanilo, benzofurnilo, carbazolilo, cinnolinilo, dioxolanilo, indolicinilo, naftiridinilo, perhidroacepinilo, fenazinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, ftalazinilo, piridilo, pteridinilo, purinilo, quinazolinilo, quinoxalinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, tetrazolo, imidazolilo, tetrahidroisouinolilo, piperidinilo, piperazinilo, 2-oxopiperazinilo, 2-oxopiperidinilo, 2-oxopirrolidinilo, 2-oxoazepinilo, azepinilo, pirrolilo, 4-piperidonilo, pirrolidinilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, oxazolilo, oxazolinilo, oxasolidinilo, triazolilo, indanilo, isoxazolilo, isoxasolidinilo, morfolinilo, tiazolilo, tiazolinilo, tiazolidinilo, isotiazolilo, quinuclidinilo, isotiazolidinilo, indolilo, isoindolilo, indolinilo, isoindolinilo, octahidroindolilo, octahidroisoindolilo, quinolilo, isoquinolilo, decahidroisoquinolilo, benzimidazolilo, tiadiazolilo, benzopiranilo, benzotiazolilo, benzooxazolilo, furilo, tetrahidrofurtilo, tetrahidropiranilo, tienilo, benzotienilo, tiamorfolinilo, tiamorfolinilo, sulfóxido, tiamorfolinil sulfona, dioxapofolanilo, oxadiazolilo, cromanilo, isocromanilo y similares y sus mezclas.
- 20
- 25
- 30
- 35

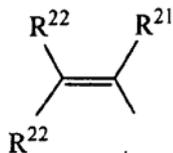
- Ejemplos representativos de grupos heteroarilo para su uso en el presente documento incluye, a modo de ejemplo, un radical de anillo heterocíclico, sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente. El radical de anillo heteroarilo puede estar unido a la estructura principal en cualquier heteroátomo o átomo de carbono lo que da como resultado la creación de una estructura estable.
- 40

- Ejemplos representativos de grupos heteroarilalquilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical de anillo heteroarilo, sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente unido directamente a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente. El radical heteroarilalquilo puede estar unido a la estructura principal en cualquier átomo de carbono del grupo alquilo lo que da lugar a la creación de una estructura estable.
- 45

- Ejemplos representativos de grupos heterociclo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical de anillo heterocíclico, sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente. El radical de anillo heterociclo puede estar unido a la estructura principal en cualquier heteroátomo o átomo de carbono, lo que da como resultado la creación de una estructura estable.
- 50

- Ejemplos representativos de grupos heterocicloalquilo para su uso en el presente documento incluyen, a modo de ejemplo, un radical de anillo heterocíclico, sustituido o no sustituido como se ha definido anteriormente, unido directamente a un grupo alquilo como se ha definido anteriormente. El radical heterocicloalquilo puede estar unido a la estructura principal en cualquier átomo de carbono del grupo alquilo, lo que da como resultado la creación de una estructura estable.
- 55

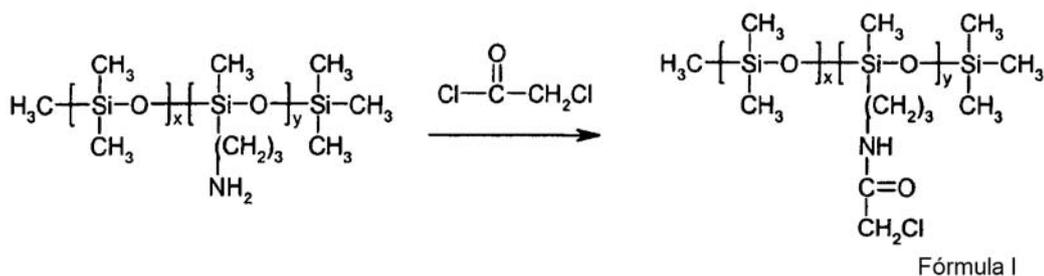
- Ejemplos representativos de "radicales orgánicos polimerizables insaturados etilénicamente" incluyen, a modo de ejemplo, radicales que contiene (met)acrilato, radicales que contienen (met)acrilamida, radicales que contienen carbonato de vinilo, radicales que contienen carbamato de vinilo, radicales que contienen estireno y similares. En una realización, el radical orgánico polimerizable insaturado etilénicamente puede estar representado por medio de la fórmula general:
- 60



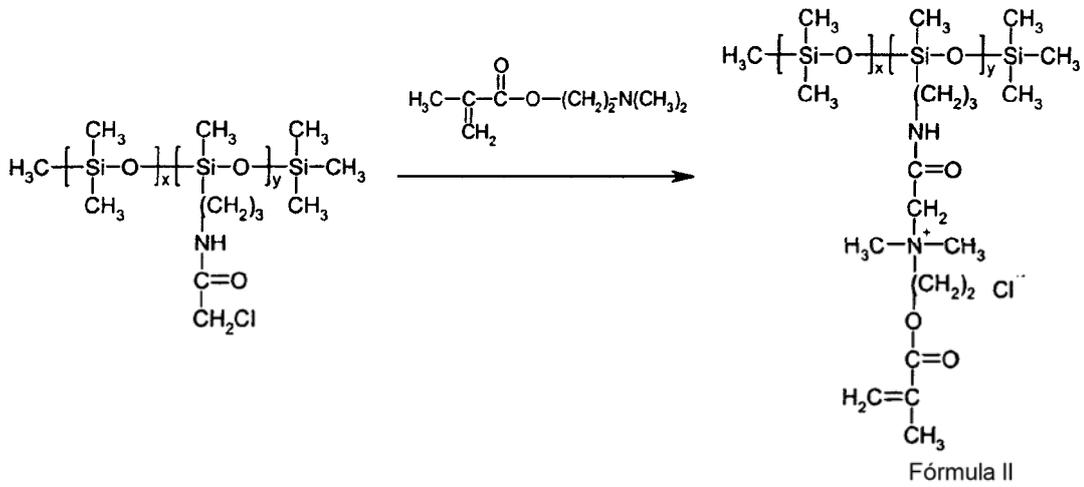
5 en la que R21 es hidrógeno, flúor o metilo; R22 es de manera independiente hidrógeno, flúor, un radical alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, o un radical -CO-Y-R24 en el que Y es - O -, - S - ó - NH - y R24 es un radical alquilenlo divalente que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono.

10 Los sustituyentes en el “alquilo sustituido”, “alcóxido sustituido”, “cicloalquilo sustituido”, “cicloalqueno sustituido”, “arilalquilo sustituido”, “arilo sustituido”, “anillo heterocíclico sustituido”, “anillo de heteroarilo sustituido”, heteroarilalquilo sustituido”, “anillo de heterocicloalquilo sustituido”, “anillo cíclico sustituido” y “derivado de ácido  
 15 carboxílico sustituido” pueden ser iguales o diferentes e incluyen uno o más sustituyentes tales como hidrógeno, hidróxido, halógeno, carboxilo, ciano, nitro, oxo, (=O), tio (=S), alquilo sustituido o no sustituido, alcóxido sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, arilalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalqueno sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, anillo heterocicloalquilo sustituido o no sustituido, heteroarilalquilo sustituido o no sustituido, anillo heterocíclico sustituido o no sustituido, guanidina sustituida o no sustituida, -COOR<sub>x</sub>, -C(O)R<sub>x</sub>, -C(S)R<sub>x</sub>, -C(O)NR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, -C(O)ONR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, -NR<sub>x</sub>CONR<sub>y</sub>R<sub>z</sub>, -N(R<sub>x</sub>)SOR<sub>y</sub>, -N(R<sub>x</sub>)SO<sub>2</sub>R<sub>y</sub>, -(=N-N(R<sub>x</sub>)R<sub>y</sub>), -NR<sub>x</sub>C(O)OR<sub>y</sub>, -Nr<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, -NR<sub>x</sub>C(O)R<sub>y</sub>, -NR<sub>x</sub>C(S)R<sub>y</sub>, -NR<sub>x</sub>C(S)Nr<sub>y</sub>R<sub>z</sub>, -SONR<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, -SO<sub>2</sub>Nr<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, -Or<sub>x</sub>, -Or<sub>x</sub>C(O)Nr<sub>y</sub>R<sub>z</sub>, -Or<sub>x</sub>C(O)Or<sub>y</sub>, -OC(O)R<sub>x</sub>, -OC(O)Nr<sub>x</sub>R<sub>y</sub>, -R<sub>x</sub>NR<sub>y</sub>C(O)R<sub>z</sub>, -R<sub>x</sub>OR<sub>y</sub>, -R<sub>x</sub>C(O)Or<sub>y</sub>, -R<sub>x</sub>C(O)Nr<sub>y</sub>R<sub>z</sub>, -R<sub>x</sub>C(O)R<sub>x</sub>, -R<sub>x</sub>OC(O)R<sub>y</sub>, -SR<sub>x</sub>, -SOR<sub>x</sub>, -SO<sub>2</sub>R<sub>x</sub>, -ONO<sub>2</sub>, en las que R<sub>x</sub>, R<sub>y</sub> y R<sub>z</sub> en  
 20 cada uno de los grupos anteriores pueden ser iguales o diferentes y pueden ser un átomo de hidrógeno, alquilo sustituido o no sustituido, alcóxido sustituido o no sustituido, alqueno sustituido o no sustituido, alquino sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, arilalquilo sustituido o no sustituido, cicloalquilo sustituido o no sustituido, cicloalqueno sustituido o no sustituido, amino sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, anillo heterocicloalquilo sustituido, heteroarilalquilo sustituido o no sustituido o  
 25 anillo heterocíclico sustituido o no sustituido.

A continuación se proporciona una representación esquemática de un método sintético para preparar los nuevos copolímeros catiónicos aleatorios que contienen silicio divulgados en el presente documento:

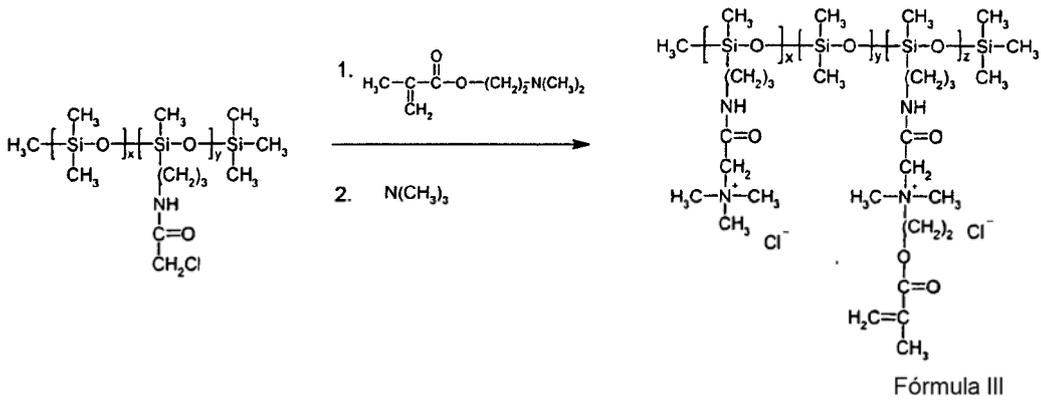


30 A continuación se proporciona un esquema sintético de los grupos catiónicos polimerizables que soportan poli(dimetilsiloxano) colgante.



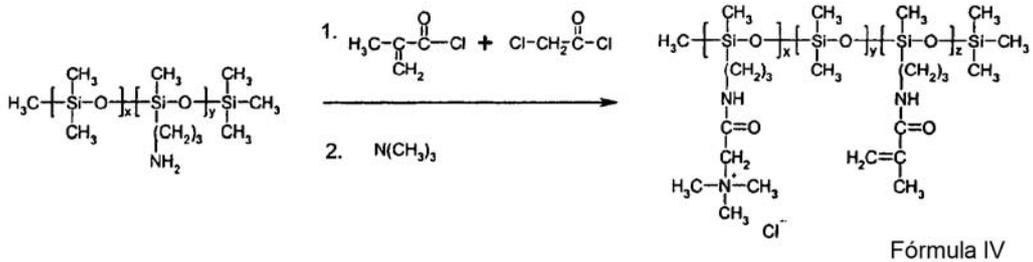
A continuación se proporciona un esquema sintético de los grupos catiónicos que soportan poli(dimetilsiloxano) colgante y de los grupos catiónicos polimerizables colgantes.

5



A continuación se proporciona un esquema sintético de los grupos polimerizables que soportan poli(dimetilsiloxano) colgante y de los grupos catiónicos colgantes.

10



15

En un segundo aspecto, la invención incluye productos formados por mezclas de monómeros conformadas en un dispositivo que comprenden los co-polímeros aleatorios de fórmula (I-IV). De acuerdo con las realizaciones preferidas, el producto es el resultado de la polimerización una mezcla que comprende los co-polímeros aleatorios anteriormente mencionados y al menos un segundo monómero. Los productos preferidos son ópticamente transparentes y resultan útiles como lentes de contacto.

La presente invención también proporciona dispositivos médicos tales como válvulas para el corazón, películas,

dispositivos quirúrgicos, sucedáneos para vasos sanguíneos, dispositivos intra-uterinos, membranas, diafragmas, implantes quirúrgicos, vasos sanguíneos, uréteres artificiales, tejidos mamarios artificiales y membranas que se pretende que entren en contacto con el fluido corporal por fuera del cuerpo, por ejemplo, membranas para diálisis de riñón y máquinas de corazón/pulmón y similares, catéteres, protectores bucales, sondas para prótesis dentales, dispositivos oftálmicos y especialmente lentes de contacto.

Los productos útiles fabricados con estos materiales pueden requerir monómeros hidrófobos que posiblemente contienen silicio. Las composiciones preferidas tiene monómeros tanto hidrófilos como hidrófobos. La invención se puede aplicar a una amplia variedad de materiales poliméricos, bien rígidos o blandos. Materiales especialmente preferidos son las lentes que incluyen lentes de contacto, lentes intra-oculares fáquicas o afáquicas e implantes para la córnea, aunque todos los materiales poliméricos que incluyen bio-materiales quedan contemplados dentro del alcance de esta invención. Los hidrogeles que contienen silicio son especialmente preferidos.

Los hidrogeles que contienen silicio se preparan mediante polimerización de una mezcla que contiene al menos un monómero que contiene silicio y al menos un monómero hidrófilo. El monómero que contiene silicio puede funcionar como agente de reticulación (un agente de reticulación definido como un monómero que tiene múltiples funcionalidades polimerizables) o se puede emplear un agente de reticulación por separado.

La patente de EE.UU. N°. 4.153.641 (Deichert et al concedida a Bausch & Lomb Incorporated) divulga un ejemplo de lentes de contacto que contienen silicio. Las lentes están fabricadas a partir de monómeros de poli(organosiloxano) que se encuentran  $\alpha$ ,  $\omega$  unidos en posición terminal, por medio de un grupo hidrocarburo divalente, a un grupo insaturado activados polimerizado. Se copolimerizaron varios pre-polímeros hidrófobos que contenían silicio tales como 1,3-bis(metacriloxialquilo)-polisiloxanos con monómeros hidrófilos conocidos tales como metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA).

La patente de EE.UU. N°. 5.358.995 (Lai et al) describe un hidrogel que contiene silicio que está formado por un pre-polímero de polisiloxano con terminación de éster acrílico, polimerizado con un monómero de bloques de poli((met)acrilato de siloxanilalquilo) y al menos un monómero hidrófilo. Lai et al está concedido a Bausch & Lomb Incorporated. Este pre-polímero de polisiloxano con terminación de éster acrílico, comúnmente denominado  $M_2D_x$  consiste en dos grupos terminales de éster acrílico y un número "x" de unidades repetidas de dimetilsiloxano. Los monómeros preferidos de bloques de poli((met)acrilato de siloxanilalquilo) son metacriloxipropil tris (trimetilsiloxi)silano de tipo TRIS, conteniendo los monómeros hidrófilos bien grupos acrílicos o vinilo.

Los copolímeros aleatorios que contienen silicio se pueden copolimerizar con una amplia variedad de monómeros hidrófilos para producir lentes de hidrogel de silicio. Monómeros hidrófilos preferidos pueden ser los que contienen acrílicos o vinilo. La expresión monómeros de "tipo vinilo" o "que contienen vinilo" se refiere a monómeros que contienen grupos vinilo ( $CH_2=CHR$ ) y, generalmente, son reactivos. Se sabe que dichos monómeros hidrófilos que contienen vinilo polimerizan de forma sencilla. Los monómeros que contienen acrílicos son los monómeros que contienen el grupo acrílico ( $CH_2=CRCOX$ ) en el que  $R = H$  ó  $CH_3$  y  $X = O$  ó  $NH$ , que se sabe que polimerizan de forma sencilla.

Otros ejemplos de mezclas de monómeros que contienen silicio que se pueden usar con esta invención incluyen las siguientes: mezclas de monómero de carbonato de vinilo y carbamato de vinilo como las divulgadas en las patentes de EE.UU. Nos. 5.070.215 y 5.610.252 (Bambury et al.); mezclas de monómero de fluorosilicio como las divulgadas en las patentes de EE.UU. Nos. 5.321.108; 5.387.662 y 5.539.016 (Kunzler et al); mezclas de monómero de fumarato como las divulgadas en las patentes de EE.UU. Nos. 5.374.662; 5.420.324 y 5.496.871 (Lai et al) y mezclas de monómero de uretano como las divulgadas en las patentes de EE.UU. Nos. 5.451.651; 5.648.515; 5.639.908 y 5.594.085 (Lai et al), todas ellas comúnmente concedidas en el presente documento a Bausch & Lomb Incorporated.

Ejemplos de materiales hidrófobos que no contiene silicio incluyen acrilatos y metacrilatos de alquilo.

Los copolímeros aleatorios catiónicos que contienen silicio se pueden copolimerizar con una amplia variedad de monómeros hidrófilos para producir lentes de hidrogel de silicio. Monómeros hidrófilos apropiados incluyen: ácidos carboxílicos insaturados, tales como ácido metacrílico y acrílico; alcoholes sustituidos acrílicos, tales como metacrilato de 2-hidroxietilo y acrilato de 2-hidroxietilo; lactamas de vinilo, tales como N-vinil pirrolidona (NVP) y 1-vinilazonam-2-ona; y acrilamidas, tales como metacrilamida y N,N-dimetilacrilamida (DMA).

Otros ejemplos son los monómeros hidrófilos de carbonato de vinilo o carbamato de vinilo divulgados en la patente de EE.UU. Nos. 5.070.215, y los monómeros hidrófilos de oxazolona divulgados en la patente de EE.UU. N°. 4.910.277. Otros monómeros hidrófilos apropiados resultarán evidentes para el experto en la técnica.

Los agentes de reticulación hidrófobos incluyen metacrilatos tales como dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA) y metacrilato de alilo (AMA). Al contra de lo que sucede con las mezclas tradicionales de monómero de hidrogel de

silicio, las mezclas de monómero que contienen el copolímero aleatorio de silicio cuaternario de la presente invención son solubles en agua. Esta característica proporciona ventajas con respecto a las mezclas tradicionales de monómero de hidrogel de silicio en las que existe menos riesgo de separación de fases por incompatibilidad lo que da como resultado lentes no transparentes, los materiales polimerizados se pueden someter a extracción con agua. No obstante, cuando se desea, se pueden usar también métodos tradicionales de extracción con sustancias orgánicas. Además, las lentes sometidas a extracción muestran una buena combinación de permeabilidad de oxígeno (Dk) y bajo valor de módulo, propiedades que se sabe que son importantes para obtener las lentes de contacto deseables. Además, las lentes preparadas con los copolímeros aleatorios de silicio cuaternario de la presente invención se pueden mojar incluso sin necesidad de tratamiento superficial, proporcionan una liberación de molde en seco, no requieren disolventes en la mezcla de monómeros (aunque se pueden usar disolventes tales como glicerol), el material polimerizado sometido a extracción no es citotóxico y la superficie resulta resbaladiza al tacto. En los casos en los que la mezcla de monómeros polimerizada que contiene los copolímeros aleatorios de silicio cuaternario de la presente invención no demuestra una resistencia al desgarro deseada, se pueden añadir a la mezcla de monómeros agentes para conferir rigidez tales como TBE (metacrilato de 4-t-butil-2-hidroxiclohexilo). Otros agentes de fortalecimiento resultan bien conocidos para los expertos en la técnica y también se pueden usar cuando sea necesario.

Aunque una ventaja de los copolímeros aleatorios catiónicos que contiene silicio divulgados en el presente documento es que son relativamente solubles en agua y también solubles en sus co-monómeros, se puede incluir un diluyente orgánico en la mezcla monomérica inicial. Según se emplea en el presente documento, la expresión "diluyente orgánico" engloba compuestos orgánicos que minimizan la incompatibilidad de los componentes en la mezcla inicial monomérica y son considerablemente no reactivos con los componentes de la mezcla inicial. De manera adicional, el diluyente orgánico sirve para minimizar la separación de fases de los productos polimerizados producidos mediante polimerización de la mezcla monomérica. De igual forma, generalmente el diluyente orgánico es relativamente no inflamable.

Diluyentes orgánicos contemplados incluyen ter-butanol (TBA); dioles, tales como etilenglicol y polioles, tales como glicerol. Preferentemente, el diluyente orgánico es suficientemente soluble en el disolvente de extracción para facilitar su eliminación del producto curado durante la etapa de extracción. Otros diluyentes orgánicos apropiados resultarán evidentes para la persona experta en la técnica.

El diluyente orgánico se incluye en una cantidad eficaz para proporcionar el efecto deseado. De manera general, el diluyente se incluye en 5 a 60 % en peso de la mezcla monomérica, siendo de 10 a 50 % en peso especialmente preferido.

De acuerdo con el presente proceso, la mezcla monomérica, que comprende al menos un monómero hidrófilo, al menos un copolímero aleatorio catiónico que contiene silicio y de manera opcional un diluyente orgánico, se conforma y se cura por medio de métodos convencionales tales como colada estática o giratoria.

La formación de las lentes puede ser mediante polimerización de radicales libres tales como azobisisobutironitrilo (AIBN) y catalizadores de peróxido empleando iniciadores y en condiciones tales como las descritas en la patente de EE.UU. N°. 3.808.179. La foto-iniciación de la polimerización de la mezcla de monómeros, bien conocida en la técnica, se puede usar en el proceso de conformado del producto descrito en el presente documento. Se pueden añadir colorantes y similares antes de la polimerización del monómero.

Posteriormente, se retira la cantidad suficiente de monómero sin reaccionar y, cuando está presente, del diluyente orgánico procedentes del producto curado con el fin de mejorar la bio-compatibilidad del mismo. La liberación de monómeros sin polimerizar en el interior del ojo una vez colocada la lente puede provocar irritación y otros problemas. A diferencia de otras mezclas de monómeros que se pueden someter a extracción con disolventes inflamables tal como alcohol isopropílico, debido a las propiedades de los nuevos copolímeros aleatorios de siloxano cuaternario divulgados en el presente documento, se pueden usar disolventes no inflamables que incluyen agua para el proceso de extracción.

Una vez que se conforman los materiales procedentes de la mezcla de monómero polimerizado que contiene los copolímeros aleatorios catiónicos que contienen silicio divulgados en el presente documento, se someten a extracción con objeto de prepararlos para el envasado y el uso corriente. La extracción se consigue exponiendo los materiales polimerizados a varios disolventes tales como agua, ter-butanol, etc., durante periodos de tiempo variable. Por ejemplo, un proceso de extracción consiste en sumergir los materiales polimerizados en agua durante aproximadamente tres minutos, retirar el agua y posteriormente sumergir los materiales polimerizados en otra alícuota de agua durante aproximadamente tres minutos, retirar esta alícuota de agua y posteriormente tratar en autoclave el material polimerizado en agua o en disolución tampón.

Tras la extracción de los monómeros que no han reaccionado y de cualquier disolvente orgánico, el producto conformado, por ejemplo una lente RGP, se somete a maquinizado de manera opcional por medio de varios

procesos conocidos en la técnica. La etapa de maquinizado incluye el corte torneado de la superficie de la lente, el corte torneado del borde de la lente, el pulido y alisado del borde o de la superficie de la lente. El presente proceso es particularmente ventajoso para procesos en los que la superficie de la lente presenta corte torneado, ya que el maquinizado de la superficie de la lente resulta especialmente difícil cuando la superficie es pegajosa o presenta propiedades similares al caucho.

De manera general, tales procesos de maquinizado se llevan a cabo antes de que el producto sea liberado de la parte del molde. Tras la operación de maquinizado, se puede liberar la lente de la parte de molde y someterla a hidratación. De manera alternativa, el producto se puede maquinizar tras la retirada de la parte del molde y posteriormente hidratar.

*Propiedades mecánicas y permeabilidad de oxígeno:* los ensayos de módulo y estiramiento se llevaron a cabo de acuerdo con ASTM D-1708a, empleando un instrumento Instron (Model 4502) en el que se sumerge una muestra de película de hidrogel en una disolución salina tampón de borato; el tamaño apropiado de la muestra de película es una longitud entre señales de 22 mm y una anchura de 4,75 mm, en el que la muestra presenta extremos que forman una estructura con forma de hueso de perro para acomodar la sujeción de la muestra con las pinzas del instrumento Instron y un espesor de 200 + 50 micrómetros.

La permeabilidad de oxígeno (también denominada Dk) se determinó por medio del siguiente procedimiento. Se pueden usar otros métodos y/o instrumentos con tal de que los valores de permeabilidad de oxígeno obtenidos a partir de ellos sean equivalentes a los del método descrito. La permeabilidad de oxígeno de los hidrogeles de silicio se mide por medio de un método polarográfico (ANSI Z80.20-1998), usando un instrumento Permeómetro 02 Modelo 201T (Createch, Albany, California, EE.UU.) que tiene una sonda que contiene un cátodo de oro circular y central en su extremo y un ánodo de plata aislado del cátodo. Las mediciones se toman únicamente sobre muestras lisas de película de hidrogel de silicona, que no contienen orificios y previamente inspeccionadas, con espesores centrales diferentes que varían de 150 a 600 micrómetros. Las mediciones de espesor central de las muestras de película se llevan a cabo usando un calibre electrónico de espesor Rehder ET-1. De manera general, las muestras de película presentan la forma de disco circular. Las mediciones se toman con la muestra de película y la sonda sumergidas en un baño que contiene una disolución salina circulante de tampón de fosfato (PBS) equilibrada a 35 °C ± 0,2 °C. Antes de sumergir la sonda y la muestra de película en el baño de PBS, se coloca la muestra de película y se centra sobre el cátodo pre-humedecido con la PBS equilibrada, garantizando que no existan burbujas de aire o PBS en exceso entre el cátodo y la muestra de película, y posteriormente se sujeta la muestra de película a la sonda con una tapa de montaje, de manera que la parte del cátodo de la sonda únicamente entra en contacto con la muestra de película. Para las películas de hidrogel de silicona, con frecuencia resulta útil emplear una membrana de polímero de teflón, por ejemplo, que presente forma de disco circular, entre el cátodo de la sonda y la muestra de película. En tales casos, en primer lugar se coloca la membrana de teflón sobre el cátodo pre-humedecido y posteriormente se coloca la muestra sobre la membrana de teflón, garantizando que no existan burbujas de aire o PBS en exceso bajo la membrana de teflón o la muestra de película. Una vez que se han tomado las mediciones, únicamente los datos con valor de coeficiente de correlación (R<sup>2</sup>) de 0,97 o mayor deberían ser introducidos en el cálculo del valor de Dk. Se obtienen al menos dos mediciones de Dk por espesor, alcanzando ambas el valor de R<sup>2</sup>. Empleando análisis de regresión conocido, se calcula la permeabilidad de oxígeno (Dk) a partir de las muestras de película que tienen al menos tres espesores diferentes. En primer lugar, cualquier muestra de película hidratada con disoluciones distintas a PBS se empapa en agua purificada y se deja alcanzar el equilibrio durante al menos 24 horas, y posteriormente se empapa en PBS y se deja alcanzar el equilibrio durante al menos 12 horas. Los instrumentos se limpian de forma regular y se calibran usando estándares RGP. Se establecen límites superior e inferior calculando ± 8,8 % de los valores de depósito establecidos por William J. Benjamin, et al, The Oxygen Permeability of Reference Materials, Optom Vis Sci 7 (12s):95 (1997):

Nombre del material	Valores de depósito	Límite inferior	Límite superior
Fluorperm 30	26,2	24	29
Menicon EX	62,4	56	66
Quantum II	92,9	85	101

A menos que se afirme específicamente lo contrario o quede claro mediante su uso, se considera que todos los números usados en la presente solicitud se pueden modificar por el término "aproximadamente".

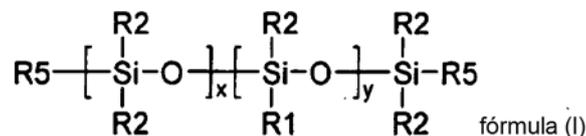
Se retiraron las películas de las placas de vidrio y se hidrataron/sometieron a extracción en H<sub>2</sub>O desionizada durante un mínimo de 4 horas, se transfirieron a H<sub>2</sub>O desionizada limpia y se trataron en autoclave durante 30 minutos a 121 °C. Posteriormente, se analizaron las propiedades deseadas de interés de las películas frías en materiales oftálmicos como se describe en la tabla 2. Se llevaron a cabo ensayos mecánicos en disolución salina de tampón de borato de acuerdo con ASTM D-1708a, comentada anteriormente. Se midieron las permeabilidades de oxígeno, como unidades Dk (o barrera), en disolución salina de tampón de fosfato a 35 °C, usando películas aceptables con tres espesores diferentes, como se ha comentado anteriormente.

Las reivindicaciones, tal y como se presentan originalmente y tal y como puede ser enmendadas, abarcan variaciones, alternativas, modificaciones, mejoras, equivalencias y equivalencias considerables de las realizaciones e informaciones divulgadas en el presente documento, incluyendo las actualmente imprevistas o no apreciadas, y que, por ejemplo, pueden surgir de solicitantes/poseedores de patente y otros.

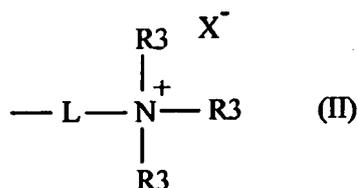
5

REIVINDICACIONES

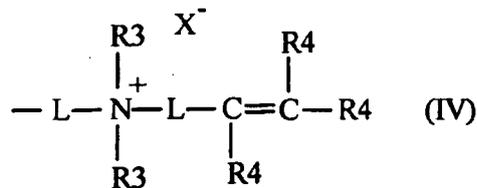
1. Un copolímero catiónico aleatorio de fórmula (I):



5 en la que R<sub>1</sub> es igual o diferente y se escoge entre los siguientes radicales de fórmula II-IV:



y

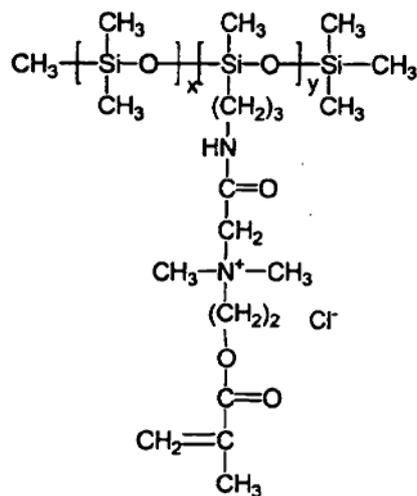


10 y en las que al menos un R<sub>1</sub> es un radical de fórmula II ó IV, y además en las que x es de 0 a 1000, y es de 1 a 300, L puede ser igual o diferente y se escoge en el grupo que consiste en uretanos, carbonatos, carbamatos, carboxil  
ureidos, sulfonilos, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, grupo fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, grupo éster C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éter de  
alquilo, éter de cicloalquilo, éter de cicloalquenilo, éter de arilo, éter de arilalquilo, grupo que contiene un poliéter,  
grupo ureido, grupo amida, grupo amina, grupo alcóxido C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>  
15 sustituido o no sustituido, grupo cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo arilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no  
sustituido, grupo arilalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, anillo  
heterocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo heterocicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo  
heteroarilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo fluoroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> o un éter de alquilo sustituido con hidroxilo  
y sus combinaciones; X<sup>-</sup> es al menos un contra ión con carga única; cada R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> son de manera independiente  
20 hidrógeno, grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> lineal o ramificado, grupo fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, grupo éster C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, éter de alquilo,  
éter de cicloalquilo, éter de cicloalquenilo, éter de arilo, éter de arilalquilo, grupo que contiene un poliéter, grupo  
ureido, grupo amida, grupo amina, grupo alcóxido C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub>  
sustituido o no sustituido, grupo cicloalquenilo C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo arilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no  
sustituido, grupo arilalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo heteroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, anillo  
25 heterocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo heterocicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, grupo  
heteroarilalquilo C<sub>6</sub>-C<sub>30</sub> sustituido o no sustituido, flúor, grupo fluoroarilo C<sub>5</sub>-C<sub>30</sub> o un grupo hidroxilo; y cada R<sub>4</sub> es de  
manera independiente H o un radical metilo.

2. El copolímero catiónico aleatorio de la reivindicación 1, en el que X<sup>-</sup> se escoge en el grupo que consiste en Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>,  
30 I<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, p-toluensulfonato, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>, H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>, CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>,  
HPO<sub>4</sub><sup>2-</sup> y sus mezclas.

3. El copolímero catiónico aleatorio de la reivindicación 1, en el que X<sup>-</sup> es al menos un contra ion de carga unitaria  
que escoge en el grupo que consiste en Cl<sup>-</sup>, Br<sup>-</sup>, I<sup>-</sup>, CF<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>CO<sub>2</sub><sup>-</sup>, HCO<sub>3</sub><sup>-</sup>, CH<sub>3</sub>SO<sub>4</sub><sup>-</sup>, p-toluensulfonato, HSO<sub>4</sub><sup>-</sup>,  
35 H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup>, NO<sub>3</sub><sup>-</sup> y CH<sub>3</sub>CH(OH)CO<sub>2</sub><sup>-</sup> y sus mezclas.

4. El copolímero catiónico aleatorio de la reivindicación 1, en el que el copolímero aleatorio es un copolímero de la  
formula siguiente:



en la que x e y tienen los significados anteriormente mencionados.

- 5 5. Una mezcla de monómeros para preparar biomateriales polimerizados que comprende al menos el copolímero catiónico aleatorio de la reivindicación 1 y al menos un segundo monómero.
6. La mezcla de monómeros de la reivindicación 5, que comprende además del segundo monómero un monómero hidrófobo y un monómero hidrófilo.
- 10 7. La mezcla de monómeros de la reivindicación 5, en la que el segundo monómero se escoge en el grupo que consiste en ácidos carboxílicos insaturados, ácidos metacrílicos, ácidos acrílicos, alcoholes acrílicos sustituidos, metacrilato de 2-hidroxietilo, acrilato de 2-hidroxietilo, lactamas de vinilo, N-vinil pirrolidona (NVP), N-vinil caprolactona, acrilamidas, metacrilamida, N,N-dimetilacrilamida, metacrilatos, dimetacrilato de etilenglicol, metacrilato de metilo, metacrilato de alilo, carbonatos de vinilo hidrófilos, monómeros de carbamato de vinilo hidrófilos, monómeros de oxazolona hidrófilos, metacriloxipropil tris(trimetilsiloxi)silano, dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA), metacrilato de alilo (AMA) y sus mezclas.
- 15 8. Un dispositivo que comprende una mezcla de monómeros polimerizada que comprende el copolímero catiónico aleatorio de la reivindicación 1 y al menos un segundo monómero.
- 20 9. El dispositivo de la reivindicación 8, en el que el dispositivo es una lente de contacto.
- 25 10. El dispositivo de la reivindicación 9, en el que la lente de contacto es una lente de contacto rígida permeable a gas.
11. El dispositivo de la reivindicación 9, en el que la lente de contacto es una lente de contacto blanda.
- 30 12. El dispositivo de la reivindicación 9, en el que la lente de contacto es una lente de contacto de hidrogel.
13. El dispositivo de la reivindicación 8, en el que el dispositivo es una lente intra-ocular.
14. El dispositivo de la reivindicación 13, en el que la lente intra-ocular es una lente intra-ocular fáquica.
- 35 15. El dispositivo de la reivindicación 13, en el que la lente intra-ocular es una lente intra-ocular afáquica.
16. El dispositivo de la reivindicación 8, en el que el dispositivo es un implante para la córnea.
- 40 17. El dispositivo de la reivindicación 8, en el que el dispositivo se escoge en el grupo que consiste en válvulas para el corazón, lentes intra-oculares, películas, dispositivos quirúrgicos, sucedáneos para vasos sanguíneos, dispositivos intra-uterinos, membranas, diafragmas, implantes quirúrgicos, vasos sanguíneos, uréteres artificiales, tejidos mamarios artificiales, membranas para máquinas de diálisis de riñón, membranas para máquinas de corazón/pulmón, catéteres, protectores bucales, sondas para prótesis dentales, dispositivos oftálmicos y lentes de contacto.
- 45

18. Un método para fabricar un dispositivo que comprende:

proporcionar una mezcla de monómeros que comprende el copolímero catiónico aleatorio de la reivindicación 1 y al menos un segundo monómero;

5 someter la mezcla de monómeros a condiciones de polimerización y conformado para proporcionar un dispositivo polimerizado;  
someter a extracción el dispositivo polimerizado; y  
envasar y esterilizar el dispositivo polimerizado.

10 19. El método de la reivindicación 18, en el que la etapa de extracción se lleva a cabo con disolventes no inflamables.

20. El método de la reivindicación 19, en el que el disolvente de extracción es agua.