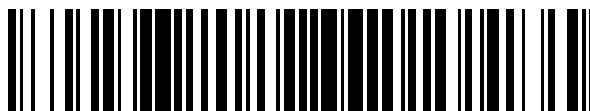


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 850 899**

51 Int. Cl.:

C07D 311/16 (2006.01)

C07D 335/06 (2006.01)

C08F 124/00 (2006.01)

C08F 128/06 (2006.01)

A61F 2/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2018** **PCT/EP2018/053629**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2018** **WO18149855**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2018** **E 18706231 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020** **EP 3583102**

54 Título: **Compuestos hidrófobos para dispositivos ópticamente activos**

30 Prioridad:

15.02.2017 EP 17156321

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
01.09.2021

73 Titular/es:

MERCK PATENT GMBH (100.0%)
Frankfurter Strasse 250
64293 Darmstadt, DE

72 Inventor/es:

DOBELMANN-MARA, LARS;
RIEDMUELLER, STEFAN y
SCHRAUB, MARTIN

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 850 899 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

Compuestos hidrófobos para dispositivos ópticamente activos

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a compuestos novedosos, en particular a compuestos que comprenden una unidad fotoactiva, siendo dichos compuestos novedosos particularmente adecuados para composiciones y dispositivos oftálmicos, así como para composiciones y dispositivos oftálmicos que comprenden tales compuestos.

Antecedentes de la invención

10 Catarata es un término general para una afección del ojo que conduce a la pérdida de visión y en el caso extremo a ceguera por enturbiamiento del cristalino normalmente transparente del ojo. Es la principal causa de ceguera en el mundo, afectando a más de 100 millones de personas. Debido al hecho de que su principal causa es la edad y que la edad promedio de la población está aumentando, se espera que el número de cataratas continúe aumentando sustancialmente en el futuro.

15 El tratamiento eficaz de la catarata solo es posible mediante intervención quirúrgica, mediante la cual el cristalino natural del ojo se extrae a través de una incisión en la córnea y se reemplaza por una lente artificial, también denominada a menudo "lente intraocular". En la preparación de la cirugía, los métodos quirúrgicos del estado de la técnica actual emplean el mapeo del ojo para estimar el poder de refracción más adecuado para el paciente respectivo.

20 Aunque la cirugía de cataratas es una de las intervenciones quirúrgicas usadas más ampliamente y más seguras, no está exenta de problemas específicos tras la cirugía. Con frecuencia ocurre que el poder de refracción de la lente intraocular (LIO) implantada es insuficiente para restablecer una buena visión. Tales problemas pueden producirse, por ejemplo, por cambios en la geometría del ojo como consecuencia de la cirugía, así como por errores de colocación y curación irregular de la herida, que dan como resultado que la lente artificial no tenga las propiedades ópticas óptimas. Como resultado, el paciente requerirá todavía ayudas visuales correctivas, por ejemplo gafas, para poder ver correctamente. En algunos casos, el poder de refracción resultante de la lente artificial implantada está tan alejada del poder de refracción requerido que se requerirá cirugía adicional. En particular para los ancianos, esto no es deseable porque la capacidad de curación del cuerpo se reduce al aumentar la edad. Además, existe el riesgo de que se produzca endoftalmitis, una inflamación del ojo que puede conducir incluso a una pérdida total de la visión, o peor, a la pérdida del ojo.

25 Por tanto, existe la necesidad en el sector sanitario de dispositivos ópticamente activos, y en particular de lentes intraoculares artificiales, que permitan un ajuste no invasivo del poder de refracción tras la implantación de la lente, reduciendo así preferiblemente aún más la necesidad de ayudas visuales tras la cirugía.

30 Ya se han realizado algunos desarrollos en este sentido, como lo demuestran, por ejemplo, los documentos WO 2007/033831 A1, WO 2009/074520 A2 o US 2010/0324165 A1.

El documento EP 2837671 A describe medios de cristal líquido que comprenden acrilatos o metacrilatos tales como los compuestos RM-49 a RM-52.

35 El documento WO 2010/049044 A1 describe medios de cristal líquido que comprenden acrilatos o metacrilatos tales como por ejemplo (2-metacrilato de 3-(4-metoxifenil)-2-oxo-2H-cromen-7-ilo).

El documento WO 2011/098224 A1 describe medios de cristal líquido que comprenden acrilatos o metacrilatos tales como los compuestos RM-18 a RM-21.

El documento WO 2016/200401 A1 describe materiales de cristal líquido que tienen propiedades de fotoalineación.

40 M. Schraub *et al*, European Polymer Journal 51 (2014) 21-27 describen la fotoquímica de polimetacrilatos que contienen 3-fenil-cumarina.

45 Se conocen lentes intraoculares (LIO) de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) que estaban recubiertas con Teflon AF®, un polímero de fluorocarbono amorfo, transparente y altamente hidrófobo, de Jean-Marc Legeais, J Cataract Refract Surg. 1998, 24, 371-379. Teflon AF® (Dupont de Nemours) es un poli(tetra-fluoroetileno co-hexafluoro-propil-2 ciclodetoxidifluoroetileno). Constituido íntegramente por enlaces de alta energía, es estable a temperaturas de hasta 260°C y muy resistente químicamente. El índice de refracción es de 1,32. Transmite luz desde 200 hasta 2000 nm con una absorción de luz constante por debajo del 5%. El ángulo de contacto con el agua es de 129 grados. La modificación de superficie se describe usando una LIO de PMMA (modelo 808A, Kabi Pharmacia Production B.V.) que tiene un diámetro total de 12,0 mm y un diámetro óptico de 6,5 mm que se recubre sumergiendo la lente en una disolución al 5% de Teflon AF en un disolvente de fluorocarbono (C₈F₁₈) durante 3 segundos y colocándolo luego a una temperatura de 37°C para evaporar el disolvente. Como resultado, la superficie de la LIO de PMMA se recubrió completamente con Teflon AF.

50 Eun-Ho Sohn *et al* describen las propiedades de superficie de películas de poli(metacrilato de metilo) (PMMA) usando poli(metacrilato de perfluorometilo) (PFMMA) con cadenas laterales perfluoradas cortas. Se prepararon metacrilato de 2,2,2-trifluoroetilo, metacrilato de 1,1,1,3,3,3-hexafluoroisopropilo, metacrilato de 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, metacrilato

de 2,2,3,3,4,4,4-heptafluorobutilo mediante polimerización por radicales de los monómeros correspondientes. Se notifica la preparación de la película con PMMA, PFMMA y sus combinaciones.

Sin embargo, los compuestos dados a conocer en ellos adolecen de ser demasiado rígidos y demasiado frágiles, por lo que no pueden enrollarse o plegarse y por tanto, no son aptos para implantarse mediante los métodos quirúrgicos de cataratas del estado de la técnica, en particular mediante los métodos quirúrgicos de cataratas por microincisión del estado de la técnica.

Por consiguiente, un objetivo de la presente solicitud es proporcionar compuestos novedosos adecuados para dispositivos oftálmicos.

También es un objetivo de la presente solicitud proporcionar compuestos, cuyas propiedades ópticas puedan cambiarse, preferiblemente mediante técnicas no invasivas.

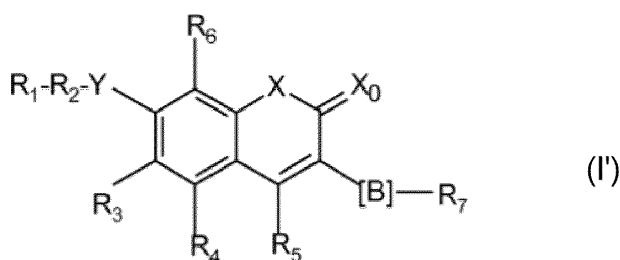
Un objetivo adicional de la presente solicitud es proporcionar compuestos novedosos que tengan ventajas sobre los compuestos conocidos actualmente, preferiblemente en combinación con que sean adecuados para dispositivos oftálmicos.

Las ventajas tales como mejor flexibilidad y los objetivos de los compuestos de la presente solicitud resultarán evidentes para el experto a partir de la siguiente descripción detallada, así como a partir de los ejemplos.

Sumario de la invención

Los presentes inventores han descubierto ahora que los objetos anteriores pueden lograrse o bien individualmente o bien en cualquier combinación mediante los compuestos y dispositivos oftálmicos de la presente solicitud.

La invención se refiere a compuestos de fórmula (I')



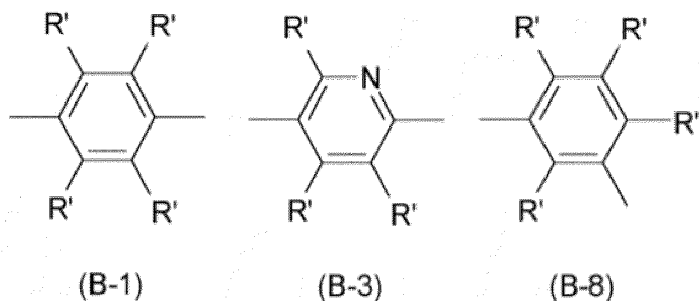
en la que

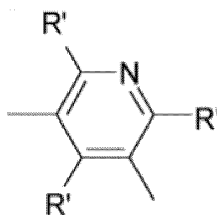
X es O, S o NR₀,

X₀ es O o S,

Y es O, S o un enlace,

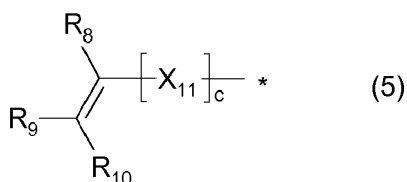
-[B]- se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas (B-1), (B-3), (B-8) y (B-9),





(B-9)

- R se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C,
- 5 R' se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo cicloalquilo no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 3 a 6 átomos de C, un grupo alcoxilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo tioalquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C,
- 10 R₀ se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de C,
- R₁ es un grupo polimerizable de fórmula (5)



- 15 en la que
 X_{11} es C(=O)O,
 R_8 es H o metilo,
 R_9, R_{10} son H,
 c es 1,
- 20 -R₂- es -(C(R)₂)_o-, o -(C(R)₂)_p-X₈-(C(R)₂)_q-(X₉)_s-(C(R)₂)_r-(X₁₀)_t-(C(R)₂)_u-, en los que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C, o un grupo cicloalquilo que tiene 5 o 6 átomos de C que está sustituido con al menos un R que es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C,
- o se selecciona del grupo que consiste en de 1 a 20,
- 25 X₈, X₉, X₁₀ son en cada caso independientemente O, S o NR₀,
- s, t son 0 o 1,
- p, q se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 1 a 10,
- r, u se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 0 a 10, en el que el número global de átomos para -(C(R)₂)_p-X₈-(C(R)₂)_q-(X₉)_s-(C(R)₂)_r-(X₁₀)_t-(C(R)₂)_u- es de hasta 20 átomos,
- 30 R₃, R₄, R₅, R₆ son en cada caso independientemente R',
- R₇ es R'.

A continuación, los compuestos de fórmula (I') también se denominan compuestos de fórmula (I).

La invención se refiere además a composiciones que comprenden al menos uno de dichos compuestos de fórmula (I) y/o sus formas polimerizadas, así como a artículos que comprenden al menos un compuesto polimerizado de fórmula (I).

Además, la invención se refiere a un procedimiento para formar tal artículo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- 5 - proporcionar una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) y/o un oligómero o polímero tal como se describió anteriormente;

formar posteriormente el artículo de dicha composición.

Además, la invención se refiere a un procedimiento para cambiar las propiedades ópticas de un artículo según la invención, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- 10 - proporcionar un artículo que comprende al menos un compuesto polimerizado de fórmula (I), y
- exponer posteriormente dicho artículo a irradiación que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm y como máximo 1500 nm.

Descripción detallada de la invención

- 15 Los compuestos de fórmula (I) y todas las realizaciones preferidas de compuestos de fórmula (I) según la presente invención incluyen todos los estereoisómeros o mezclas racémicas.

Los compuestos de fórmula I proporcionan varias ventajas con respecto a los materiales de la técnica anterior

- 20 - mediante la adición de un grupo de unión -[B]- con un patrón de sustitución específico al sistema de anillos de 1-benzopirán-2-ona, 1-benzopirán-2-tiona, tiocromen-2-ona, tiocromen-2-tiona, quinolin-2-ona o quinolin-2-tiona, su punto de fusión o temperatura de transición vítrea disminuye y se altera el apilamiento π , llegando por tanto a plegarse o doblarse mejor,
- mediante la incorporación de al menos un átomo de F o al menos un grupo alquilo parcial o completamente fluorado, desarrollan un comportamiento no pegajoso con propiedades tensioactivas características; a través de su falta de pegajosidad, los compuestos también muestran un comportamiento más suave en un entorno fisiológico.

- 25 Los polímeros que pueden plegarse a temperatura ambiente generalmente muestran temperaturas de transición vítrea (T_g) inferiores a la temperatura ambiente (aproximadamente 21°C). Pueden deformarse fácilmente a esta temperatura sin provocar un cambio físico al polímero, por ejemplo induciendo fluencia, tensión o fisuras. Para los polímeros en las lentes intraoculares, se prefieren T_g menores de o iguales a 15°C.

- 30 Los polímeros usados en la fabricación de lentes intraoculares tienen preferiblemente índices de refracción relativamente altos, lo que permite la fabricación de lentes intraoculares más finas. Preferiblemente, el polímero usado en una lente intraocular tendrá un índice de refracción mayor de aproximadamente 1,5 y en la actualidad lo más preferiblemente mayor de aproximadamente 1,55.

En caso de que se use un asterisco ("*") dentro de la descripción de la presente invención, indica una unión a una unidad o grupo adyacente o, en el caso de un polímero, a una unidad de repetición o cualquier otro grupo adyacente.

- 35 Un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C indica un grupo alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C, por ejemplo metilo, etilo, *iso*-propilo, *n*-propilo, *iso*-butilo, *n*-butilo, *terc*-butilo, *n*-pentilo, 1-, 2- o 3-metilbutilo, 1,1-, 1,2- o 2,2-dimetilpropilo, 1-etilpropilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, etilhexilo, *n*-nonilo o *n*-decilo. Un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C incluye todos los ejemplos para un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C, incluyendo cualquier grupo alquilo que tenga 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 y 20 átomos de C, tales como *n*-undecilo, *n*-dodecilo, *n*-tridecilo, *n*-tetradecilo, *n*-pentadecilo, *n*-hexadecilo, *n*-heptadecilo, *n*-octadecilo, *n*-nonadecilo y *n*-eicosilo.
40

El término grupo alquilo parcialmente halogenado indica que al menos un átomo de H del grupo alquilo está reemplazado por F, Cl, Br o I. Preferiblemente, el grupo alquilo está parcialmente fluorado, lo que significa que al menos un átomo de H del grupo alquilo está reemplazado por F.

- 45 El término grupo alquilo completamente halogenado indica que todos los átomos de H del grupo alquilo están reemplazados por F, Cl, Br y/o I. Preferiblemente, el grupo alquilo está completamente fluorado, lo que significa que todos los átomos de H del grupo alquilo están reemplazados por F. Un grupo alquilo completamente fluorado preferido es trifluorometilo.

El término halogenado o preferiblemente fluorado corresponde adicionalmente a otros grupos tales como un grupo cicloalquilo halogenado, un grupo alcoxilo halogenado o un grupo tioalquilo halogenado.

Un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de C incluye ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo que pueden estar parcial o completamente halogenados o fluorados, tal como se explicó anteriormente.

5 Un grupo alcoxilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C indica un grupo O-alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de C, por ejemplo metoxilo, etoxilo, *iso*-propoxilo, *n*-propoxilo, *iso*-butoxilo, *n*-butoxilo, *terc*-butoxilo, *n*-pentiloxilo, 1-, 2- o 3-metilbutiloxilo, 1,1-, 1,2- o 2,2-dimetilpropoxilo, 1-etilpropoxilo, *n*-hexiloxilo, *n*-heptiloxilo, *n*-octiloxilo, etilhexiloxilo, *n*-noniloxilo, *n*-deciloxilo, *n*-undeciloxilo, *n*-dodeciloxilo, *n*-trideciloxilo, *n*-tetradeciloxilo, *n*-pentadeciloxilo, *n*-hexadeciloxilo, *n*-heptadeciloxilo, *n*-octadeciloxilo, *n*-nonadeciloxilo y *n*-eicosiloxilo que pueden estar parcial o completamente halogenados o preferiblemente que pueden estar parcial o completamente fluorados. Un grupo alcoxilo completamente fluorado preferido es trifluorometoxilo.

10 Un grupo tioalquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C indica un grupo S-alquilo que tiene 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19 o 20 átomos de C, por ejemplo tiometilo, 1-tioetilo, 1-tio-*iso*-propilo, 1-tio-*n*-propilo, 1-tio-*iso*-butilo, 1-tio-*n*-butilo, 1-tio-*terc*-butilo, 1-tio-*n*-pentilo, 1-tio-1-, -2- o -3-metilbutilo, 1-tio-1,1-, -1,2- o -2,2-dimetilpropilo, 1-tio-1-etilpropilo, 1-tio-*n*-hexilo, 1-tio-*n*-heptilo, 1-tio-*n*-octilo, 1-tio-etilhexilo, 1-tio-*n*-nonilo, 1-tio-*n*-decilo, 1-tio-*n*-undecilo, 1-tio-*n*-dodecilo, 1-tio-*n*-tridecilo, 1-tio-*n*-tetradecilo, 1-tio-*n*-pentadecilo, 1-tio-*n*-hexadecilo, 1-tio-*n*-heptadecilo, 1-tio-*n*-octadecilo, 1-tio-*n*-nonadecilo y 1-tio-*n*-eicosilo que pueden estar parcial o completamente halogenados o preferiblemente que pueden estar parcial o completamente fluorados. Un grupo tioéter completamente fluorado preferido es trifluorometil tioéter.

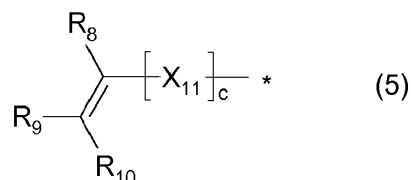
Los radicales alquilo y alcoxilo preferidos tienen 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 átomos de C.

20 Un grupo polimerizable es un grupo que puede someterse o que puede experimentar polimerización, formando de ese modo un oligómero o un polímero.

La polimerización es el procedimiento de tomar monómeros individuales y encadenarlos para formar unidades más largas. Estas unidades más largas se denominan polímeros. Los compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente y se describen preferiblemente a continuación son monómeros adecuados.

25 Dentro de la esencia de la invención, el grupo polimerizable R₁ una vez oligomerizado o polimerizado forma de ese modo o es parte de la estructura principal del oligómero o polímero que comprende compuestos polimerizados de fórmula (I). Los grupos polimerizables adecuados contienen al menos un doble enlace o al menos un triple enlace, formando de ese modo polímeros en los que la unión se forma a través de enlaces carbono-carbono.

R₁ representa por tanto un grupo polimerizable según la fórmula (5),



30 en la que

X₁₁ es C(=O)O,

R₈ es H o metilo,

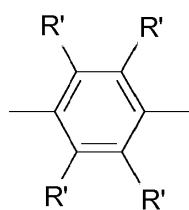
R₉, R₁₀ son H

c es 1.

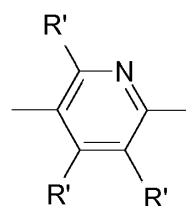
35 A continuación se describen grupos polimerizables particularmente preferidos.

Arilo con de 6 a 14 átomos de C es un grupo arilo seleccionado preferiblemente del grupo que consiste en fenilo, naftilo o antrilo, de manera particularmente preferida fenilo.

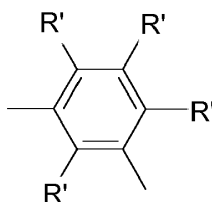
El grupo de unión -[B]- se selecciona del grupo de fórmulas (B-1), (B-3), (B-8) y (B-9),



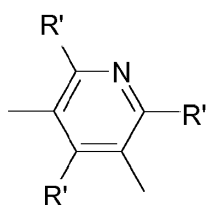
(B-1)



(B-3)



(B-8)



(B-9)

5 en las que R' tiene un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

Dentro de los compuestos de fórmula (I), se prefiere seleccionar el grupo de unión de fórmula (B-1) y R' tiene independientemente en cada caso un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

10 R' se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo cicloalquilo no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 3 a 6 átomos de C, un grupo alcoxilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo tioalquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C.

15 Se prefiere que al menos un R' en -[B] tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente sea diferente de H y se seleccione del grupo que consiste en F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo cicloalquilo no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 3 a 6 átomos de C, un grupo alcoxilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo tioalquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C. Se prefiere particularmente que al menos dos sustituyentes R' sean diferentes de H y se seleccionen independientemente del grupo que consiste en F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo cicloalquilo no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 3 a 6 átomos de C, un grupo alcoxilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo tioalquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C.

25 Con respecto a dicho sustituyente R', R' se selecciona independientemente en cada caso de manera preferible del grupo que consiste en H, F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 10 átomos de C, un grupo alcoxilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 10 átomos de C.

30 Se prefiere que al menos un R' en -[B]- tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente sea diferente de H y se seleccione del grupo que consiste en F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no

halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 10 átomos de C, un grupo alcóxido lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 10 átomos de C.

Se prefiere particularmente que al menos dos sustituyentes R' sean diferentes de H y se seleccionen independientemente del grupo que consiste en F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 10 átomos de C, un grupo alcóxido lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 10 átomos de C.

R' se selecciona independientemente en cada caso de manera particular preferiblemente del grupo que consiste en H, F, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, trifluorometilo, pentafluoretilo, heptafluoropropilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, trifluorometoxilo y pentafluoretóxilo.

R' se selecciona independientemente en cada caso de manera muy particular preferiblemente del grupo que consiste en H, F, etilo, *n*-pentilo, trifluorometilo, metoxilo y trifluorometóxilo.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, en los que -[B]- corresponde a las fórmulas (B-1), (B-3), (B-8) o (B-9), en los que al menos un R' no es H.

Tal como se describió anteriormente, los sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆ son en cada caso independientemente R' en los que R' tiene un significado o un significado preferido o particularmente preferido tal como se describió anteriormente.

R₅ es preferiblemente H o F. R₅ es de manera particularmente preferida H.

Tal como se describió anteriormente, el sustituyente R₇ corresponde a R', en el que R' tiene un significado o un significado preferido o particularmente preferido tal como se describió anteriormente. Preferiblemente, R₇ corresponde a R' que no es H y tiene un significado tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación.

En todos los casos, cuando R' preferiblemente no es H, se selecciona del grupo preferido que consiste en F, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, trifluorometilo, pentafluoretilo, heptafluoropropilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, trifluorometoxilo y pentafluoretóxilo o del grupo preferido particular que consiste en F, etilo, *n*-pentilo, trifluorometilo, metoxilo y trifluorometóxilo.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, en los que -[B]- corresponde a las fórmulas (B-1), (B-3), (B-8) o (B-9) y en los que al menos un R' no es H y R₇ no es H.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión -[B]- tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente con el patrón de sustitución descrito o preferido en el grupo de unión -[B]- y sus sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆, tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente, se basan en un sistema de anillos de 1-benzopirán-2-ona (cumarina o cromen-2-ona) en caso de que tanto X como X₀ sean O.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión -[B]- tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente con el patrón de sustitución descrito o preferido en el grupo de unión -[B]- y sus sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆, tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente, se basan en un sistema de anillos de 1-benzopirán-2-tiona (tiocumarina o cromen-2-tiona) en caso de que X sea O y X₀ sea S.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión -[B]- tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente con el patrón de sustitución descrito o preferido en el grupo de unión -[B]- y sus sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆, tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente, se basan en un sistema de anillos de tiocromen-2-ona en caso de que X sea S y X₀ sea O.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión -[B]- tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente con el patrón de sustitución descrito o preferido en el grupo de unión -[B]- y sus sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆ tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente, se basan en un anillo de tiocromen-2-tiona en caso de que tanto X como X₀ sean S.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión -[B]- tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente con el patrón de sustitución descrito o preferido en el grupo de unión -[B]- y sus sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆ tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente, se basan en un sistema de anillos de quinolin-2-ona en caso de que X sea NR₀ y X₀ sea O y R₀ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de C.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión -[B]- tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente con el patrón de sustitución descrito o preferido en el grupo de unión -[B]- y sus sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆ tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente, se basan en un sistema de anillos de quinolin-2-tiona en caso de que X sea NR₀ y X₀ sea S y R₀ se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de C.

R₀ es en cada caso independientemente de manera preferible metilo, etilo, *iso*-propilo, 2-metil-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, 4-metil-pentilo o ciclopropilo.

En caso de que X sea NR₀, R₀ es de manera particularmente preferida etilo, *iso*-propilo, 2-metil-propilo, *n*-pentilo o 4-metil-pentilo.

- 5 En caso de que X₈, X₉ o X₁₀ sea NR₀, R₀ es de manera particularmente preferida metilo. Se prefieren los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión y sustituyentes tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación cuando X es O o S.

Se prefieren particularmente los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión y sustituyentes tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación cuando X₀ es O y X es O o S.

- 10 Se prefieren muy particularmente los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión y sustituyentes tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación cuando X es O y X₀ es O.

Los compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente contienen un grupo polimerizable R₁. Tales compuestos pueden usarse preferiblemente como monómeros para la preparación de una pieza en bruto que puede transformarse en un dispositivo oftálmico tal como un implante ocular o específicamente una lente intraocular o el dispositivo oftálmico como tal, como se describió anteriormente.

15

Los compuestos de fórmula (I') con grupos de unión -[B]- y sustituyentes tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente tienen un grupo polimerizable tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación y tienen al menos un elemento de unión Y-R₂.

Y es O, S o un enlace.

- 20 El elemento de unión -R₂- se selecciona del grupo que consiste en -(C(R)₂)_o- en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C, -(C(R)₂)_p-X₈-(C(R)₂)_q-(X₉)_s-(C(R)₂)_r-(X₁₀)_t-(C(R)₂)_u-, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C y un grupo cicloalquileo que tiene 5 o 6 átomos de C que está sustituido con al menos un R que es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C y/o se selecciona del grupo que consiste en de 1 a 20, X₈, X₉ y X₁₀ son en cada caso O, S o NR₀, s y t son en cada caso independientemente 0 o 1, p y q se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 1 a 10, r y u se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 0 a 10, en el que el número global de átomos para -(C(R)₂)_p-X₈-(C(R)₂)_q-(X₉)_s-(C(R)₂)_r-(X₁₀)_t-(C(R)₂)_u- es de hasta 20 átomos de C.

25

- 30 Preferiblemente, el elemento de unión -R₂- se selecciona del grupo que consiste en -(C(R)₂)_o- en el que al menos dos sustituyentes R son F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C, -(C(R)₂)_p-X₈-(C(R)₂)_q-(X₉)_s-(C(R)₂)_r-(X₁₀)_t-(C(R)₂)_u-, en el que al menos dos sustituyentes R son F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C y un grupo cicloalquileo que tiene 5 o 6 átomos de C que está sustituido con al menos un R que es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C y/o, X₈, X₉, X₁₀, s, t, p, q, r y u tienen un significado tal como se describe o se describe preferiblemente antes o a continuación

35

R se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 8 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C.

- 40 R se selecciona independientemente en cada caso de manera preferible del grupo que consiste en H, F, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, isobutilo, etilhexilo, 2,2,2-trifluoroetilo, 3,3,3-trifluoropropilo, 2,2,3,3,3-pentafluoropropilo, trifluorometilo, pentafluoroetilo, heptafluoropropilo y nonafluorobutilo. R es de manera particularmente preferida en cada caso independientemente H, F, metilo, 2,2,2-trifluoroetilo o trifluorometilo.

Preferiblemente, o se selecciona del grupo que consiste en 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 11 y 12. De manera particularmente preferida, o se selecciona del grupo que consiste en de 8 a 12.

- 45 Preferiblemente, s es 1.

Preferiblemente, t es 0 o 1.

Preferiblemente, X₈, X₉ y X₁₀ son O.

Preferiblemente, p y u son cada uno independientemente 1, 2, 3, 4, 5 o 6, de manera particularmente preferida 1 o 2.

Preferiblemente, q y r son cada uno independientemente 1, 2 o 3, de manera particularmente preferible 1.

- 50 Ejemplos adecuados para -R₂- son -(CF₂)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CF₂)-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₂-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₆-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₇-, -(CH₂)-(CF₂)-(CH₂)₈-, -

5 (CF₂)-(CF₂)-(CF₂)₉-, -(CF₂)-(CF₂)-(CF₂)₁₀-, -(CF₂)-(CF₂)-(CF₂)₁₁-, -(CF₂)-(CF₂)-(CF₂)₁₂-, -(CF₂)-(CF₂)-(CF₂)₁₃-, -(CF₂)-(CF₂)₆-(CF₂)-(CF₂)₇-, -(CF₂)₆-(CF₂)₇-(CF₂)₈-, -(CF₂)₇-(CF₂)₈-(CF₂)₉-, -(CF₂)₈-(CF₂)₉-(CF₂)₁₀-, -(CF₂)₉-(CF₂)₁₀-(CF₂)₁₁-, -(CF₂)₁₀-(CF₂)₁₁-(CF₂)₁₂-, -(CF₂)₁₁-(CF₂)₁₂-(CF₂)₁₃-, -(CF₂)₁₂-(CF₂)₁₃-(CF₂)₁₄-, -(CF₂)₁₃-(CF₂)₁₄-(CF₂)₁₅-, -(CF₂)₁₄-(CF₂)₁₅-(CF₂)₁₆-, -(CF₂)₁₅-(CF₂)₁₆-(CF₂)₁₇-, -(CF₂)₁₆-(CF₂)₁₇-(CF₂)₁₈-, -(CF₂)₁₇-(CF₂)₁₈-(CF₂)₁₉-, -(CF₂)₁₈-(CF₂)₁₉-(CF₂)₂₀-, -(CF₂)₁₉-(CF₂)₂₀-(CF₂)₂₁-, -(CF₂)₂₀-(CF₂)₂₁-(CF₂)₂₂-, -(CF₂)₂₁-(CF₂)₂₂-(CF₂)₂₃-, -(CF₂)₂₂-(CF₂)₂₃-(CF₂)₂₄-, -(CF₂)₂₃-(CF₂)₂₄-(CF₂)₂₅-, -(CF₂)₂₄-(CF₂)₂₅-(CF₂)₂₆-, -(CF₂)₂₅-(CF₂)₂₆-(CF₂)₂₇-, -(CF₂)₂₆-(CF₂)₂₇-(CF₂)₂₈-, -(CF₂)₂₇-(CF₂)₂₈-(CF₂)₂₉-, -(CF₂)₂₈-(CF₂)₂₉-(CF₂)₃₀-, -(CF₂)₂₉-(CF₂)₃₀-(CF₂)₃₁-, -(CF₂)₃₀-(CF₂)₃₁-(CF₂)₃₂-, -(CF₂)₃₁-(CF₂)₃₂-(CF₂)₃₃-, -(CF₂)₃₂-(CF₂)₃₃-(CF₂)₃₄-, -(CF₂)₃₃-(CF₂)₃₄-(CF₂)₃₅-, -(CF₂)₃₄-(CF₂)₃₅-(CF₂)₃₆-, -(CF₂)₃₅-(CF₂)₃₆-(CF₂)₃₇-, -(CF₂)₃₆-(CF₂)₃₇-(CF₂)₃₈-, -(CF₂)₃₇-(CF₂)₃₈-(CF₂)₃₉-, -(CF₂)₃₈-(CF₂)₃₉-(CF₂)₄₀-, -(CF₂)₃₉-(CF₂)₄₀-(CF₂)₄₁-, -(CF₂)₄₀-(CF₂)₄₁-(CF₂)₄₂-, -(CF₂)₄₁-(CF₂)₄₂-(CF₂)₄₃-, -(CF₂)₄₂-(CF₂)₄₃-(CF₂)₄₄-, -(CF₂)₄₃-(CF₂)₄₄-(CF₂)₄₅-, -(CF₂)₄₄-(CF₂)₄₅-(CF₂)₄₆-, -(CF₂)₄₅-(CF₂)₄₆-(CF₂)₄₇-, -(CF₂)₄₆-(CF₂)₄₇-(CF₂)₄₈-, -(CF₂)₄₇-(CF₂)₄₈-(CF₂)₄₉-, -(CF₂)₄₈-(CF₂)₄₉-(CF₂)₅₀-, -(CF₂)₄₉-(CF₂)₅₀-(CF₂)₅₁-, -(CF₂)₅₀-(CF₂)₅₁-(CF₂)₅₂-, -(CF₂)₅₁-(CF₂)₅₂-(CF₂)₅₃-, -(CF₂)₅₂-(CF₂)₅₃-(CF₂)₅₄-, -(CF₂)₅₃-(CF₂)₅₄-(CF₂)₅₅-, -(CF₂)₅₄-(CF₂)₅₅-(CF₂)₅₆-, -(CF₂)₅₅-(CF₂)₅₆-(CF₂)₅₇-, -(CF₂)₅₆-(CF₂)₅₇-(CF₂)₅₈-, -(CF₂)₅₇-(CF₂)₅₈-(CF₂)₅₉-, -(CF₂)₅₈-(CF₂)₅₉-(CF₂)₆₀-, -(CF₂)₅₉-(CF₂)₆₀-(CF₂)₆₁-, -(CF₂)₆₀-(CF₂)₆₁-(CF₂)₆₂-, -(CF₂)₆₁-(CF₂)₆₂-(CF₂)₆₃-, -(CF₂)₆₂-(CF₂)₆₃-(CF₂)₆₄-, -(CF₂)₆₃-(CF₂)₆₄-(CF₂)₆₅-, -(CF₂)₆₄-(CF₂)₆₅-(CF₂)₆₆-, -(CF₂)₆₅-(CF₂)₆₆-(CF₂)₆₇-, -(CF₂)₆₆-(CF₂)₆₇-(CF₂)₆₈-, -(CF₂)₆₇-(CF₂)₆₈-(CF₂)₆₉-, -(CF₂)₆₈-(CF₂)₆₉-(CF₂)₇₀-, -(CF₂)₆₉-(CF₂)₇₀-(CF₂)₇₁-, -(CF₂)₇₀-(CF₂)₇₁-(CF₂)₇₂-, -(CF₂)₇₁-(CF₂)₇₂-(CF₂)₇₃-, -(CF₂)₇₂-(CF₂)₇₃-(CF₂)₇₄-, -(CF₂)₇₃-(CF₂)₇₄-(CF₂)₇₅-, -(CF₂)₇₄-(CF₂)₇₅-(CF₂)₇₆-, -(CF₂)₇₅-(CF₂)₇₆-(CF₂)₇₇-, -(CF₂)₇₆-(CF₂)₇₇-(CF₂)₇₈-, -(CF₂)₇₇-(CF₂)₇₈-(CF₂)₇₉-, -(CF₂)₇₈-(CF₂)₇₉-(CF₂)₈₀-, -(CF₂)₇₉-(CF₂)₈₀-(CF₂)₈

[illegible]

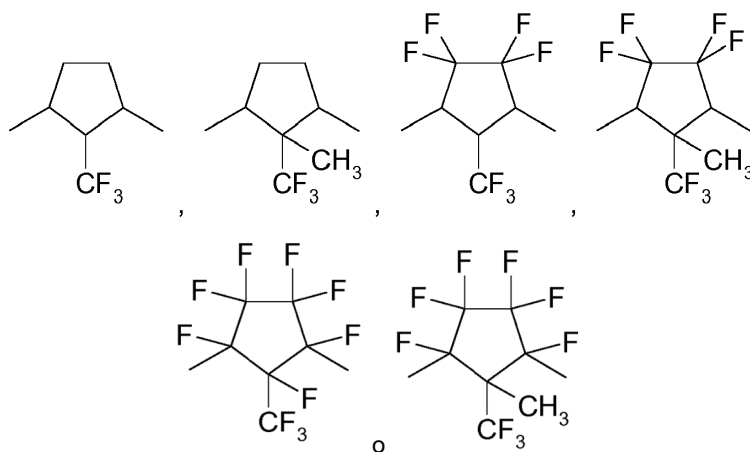
[illegible]

[illegible]

[illegible]

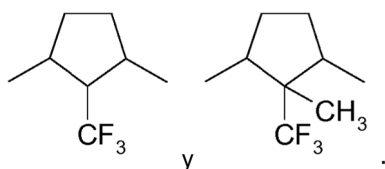
5
10

$-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_4-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_7-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_3-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_4-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_5-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_6-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_7-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_6-$, $-(CH_2)_3-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_4-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_5-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_6-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_4-$, $-(CH_2)_4-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)_3-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_5-$, $-(CH_2)_5-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-O-(CF_2)_2-(CH_2)_3-$,



15

Ejemplos preferidos para $-R_2-$ son $-(CH_2)_3-(CF_2)-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)-(CF_2)_3-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_4-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-[CH(CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[C(CH_3)CF_3]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[CH(CH_2CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[C(CH_3)(CH_2CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)-$,



20

Se prefieren los compuestos de fórmula (I') con grupos de unión $-[B]-$ y sustituyentes tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente que tienen un grupo polimerizable tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación, en caso de que el sustituyente $-R_2-$ dentro del elemento de unión $Y-R_2-$ corresponda a $-(C(R)_2)_o-$, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C o $-(C(R)_2)_p-X_8-(C(R)_2)_q-(X_9)_s-(C(R)_2)_r-(X_{10})_t-(C(R)_2)_u-$, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C, y R, o, X_8 , X_9 , X_{10} , s, t, p, q, r y u tienen un significado tal como se describió anteriormente.

25

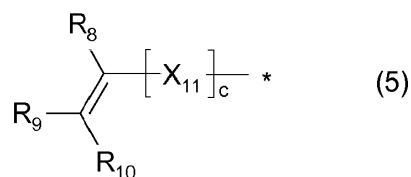
Por tanto, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I') tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente en los que $-R_2-$ es $-(C(R)_2)_o-$, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C o $-(C(R)_2)_p-X_8-(C(R)_2)_q-(X_9)_s-(C(R)_2)_r-(X_{10})_t-(C(R)_2)_u-$, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C y el resto de R y o X_8 , X_9 , X_{10} , s, t, p, q, r y u tienen un significado tal como se describió anteriormente.

30

El elemento de unión $-(C(R)_2)_o-$ o $-(C(R)_2)_p-X_8-(C(R)_2)_q-(X_9)_s-(C(R)_2)_r-(X_{10})_t-(C(R)_2)_u-$ como $-R_2-$ se selecciona particularmente de manera preferible del grupo que consiste en $-(CH_2)_3-(CF_2)-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)-(CF_2)_3-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_4-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-[CH(CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[C(CH_3)CF_3]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[CH(CH_2CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[C(CH_3)(CH_2CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)-$.

35

El sustituyente $Y-R_2-R_1$ se selecciona particularmente de manera preferible del grupo que consiste en $O-R_2-R_1$, $-R_2-R_1$, y $S-R_2-R_1$, en los que $-R_2-$ tiene un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible o se describió de manera particularmente preferida antes y en los que R_1 es un grupo polimerizable según la fórmula (5),



en la que

X_{11} es $C(=O)O$,

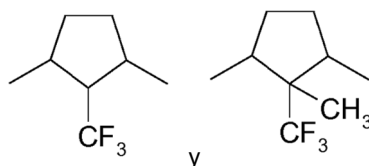
R_8 es H o metilo,

5 R_9, R_{10} son H,

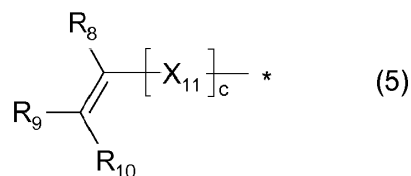
c es 1.

El sustituyente $Y-R_2-R_1$ se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en $O-R_2-R_1$, $-R_2-R_1$ y $S-R_2-R_1$, en los que $-R_2-$ se selecciona del grupo que consiste en $-(CH_2)_3-(CF_2)-(CH_2)_3-$, $-(CH_2)-(CF_2)_3-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)_4-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-[CH(CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[C(CH_3)CF_3]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[CH(CH_2CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)-[C(CH_3)(CH_2CF_3)]-(CH_2)-$, $-(CH_2)_2-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)-$,

10



y en los que R_1 es un grupo polimerizable de fórmula (5),



en la que

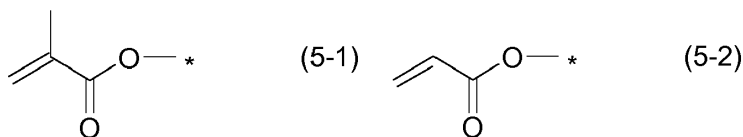
15 X_{11} es $C(=O)O$,

R_8 es H o metilo,

R_9, R_{10} son H,

c es 1.

Por tanto, los grupos alquenilo de fórmula (5) se seleccionan del grupo que consiste en las fórmulas (5-1) y (5-2):



20

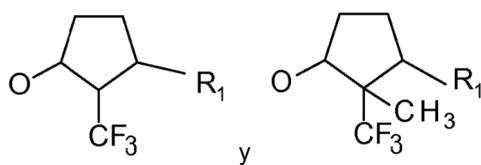
El grupo alquenilo representado por la fórmula (5-1) se denomina metacrilato. El grupo alquenilo representado por la fórmula (5-2) se denomina acrilato.

25

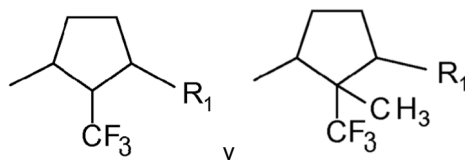
Los grupos R_1 preferidos se combinan preferiblemente con grupos preferidos del elemento de unión $-R_2-$ y/o el elemento de unión $Y-R_2-$. Se excluyen las combinaciones en las que dos átomos de O o un átomo de O y un átomo de S se unen directamente entre sí tal como conoce un experto en la técnica en el campo de la química orgánica.

Por tanto, el sustituyente $Y-R_2-R_1$ se selecciona preferiblemente de manera particular del grupo que consiste en

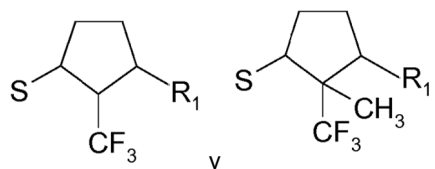
$O-(CH_2)_3-(CF_2)-(CH_2)_3-R_1$, $O-(CH_2)-(CF_2)_3-(CH_2)-R_1$, $O-(CH_2)_2-(CF_2)_4-(CH_2)_2-R_1$, $O-(CH_2)-[CH(CF_3)]-(CH_2)-R_1$, $O-(CH_2)-[C(CH_3)CF_3]-(CH_2)-R_1$, $O-(CH_2)-[CH(CH_2CF_3)]-(CH_2)-R_1$, $O-(CH_2)-[C(CH_3)(CH_2CF_3)]-(CH_2)-R_1$, $O-(CH_2)_2-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)_2-R_1$, $O-(CH_2)-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-O-(CF_2)-(CH_2)-R_1$,



en los que R₁ se selecciona del grupo que consiste en un alquenilo de fórmula (5-1) o (5-2); -(CH₂)₃-(CF₂)-(CH₂)₃-R₁, -(CH₂)-(CF₂)₃-(CH₂)-R₁, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₂-R₁, -(CH₂)-[CH(CF₃)]-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-[C(CH₃)CF₃]-R₁, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-[C(CH₃)(CH₂CF₃)]-(CH₂)-R₁, -(CH₂)₂-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-(CH₂)₂-R₁, -(CH₂)-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-(CH₂)-R₁,



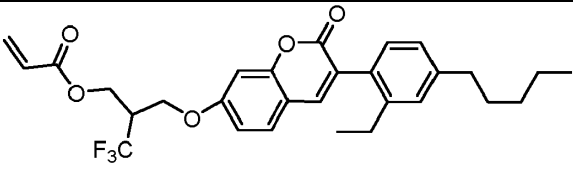
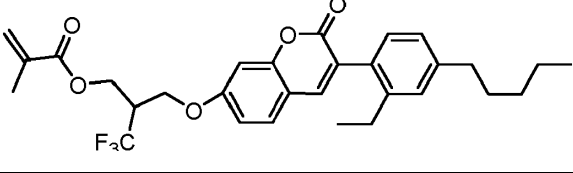
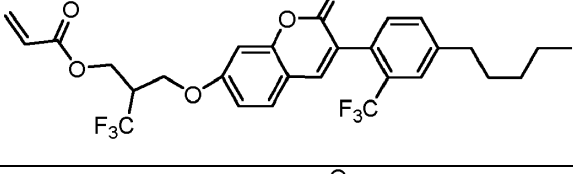
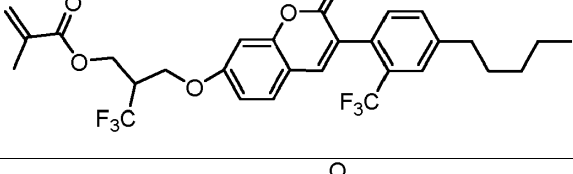
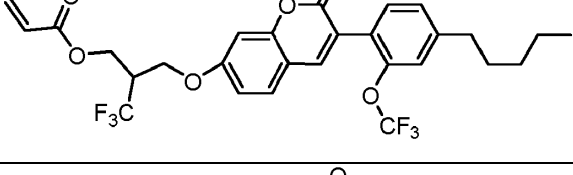
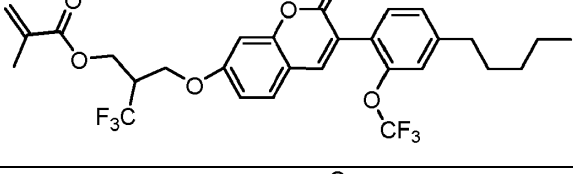
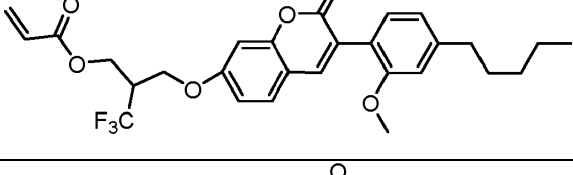
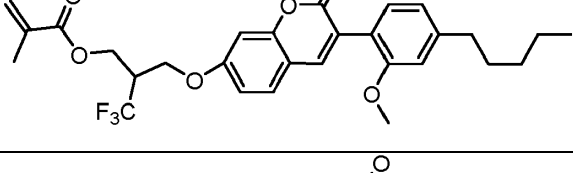
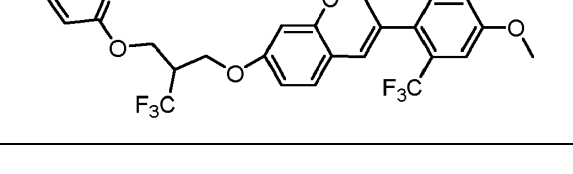
en los que R₁ se selecciona del grupo que consiste en un alquenilo de fórmula (5-1), o (5-2); S-(CH₂)₃-(CF₂)-(CH₂)₃-R₁, S-(CH₂)-(CF₂)₃-(CH₂)-R₁, S-(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₂-R₁, S-(CH₂)-[CH(CF₃)]-(CH₂)-R₁, S-(CH₂)-[C(CH₃)CF₃]-R₁, S-(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]-(CH₂)-R₁, S-(CH₂)-[C(CH₃)(CH₂CF₃)]-(CH₂)-R₁, S-(CH₂)₂-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-(CH₂)₂-R₁, S-(CH₂)-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-(CH₂)-R₁,

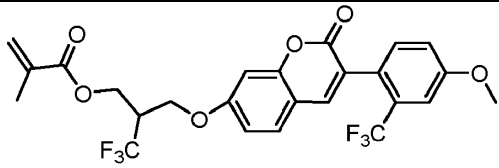
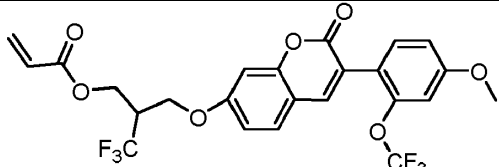
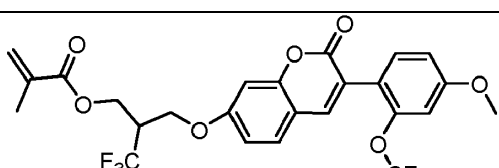
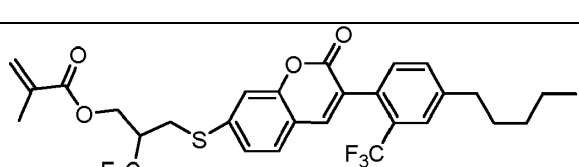
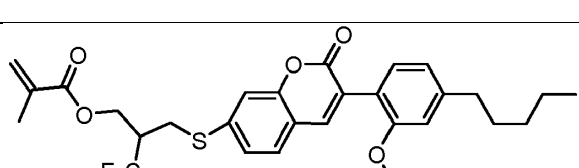
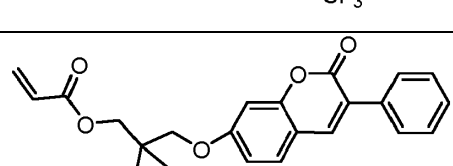
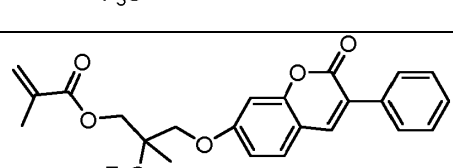
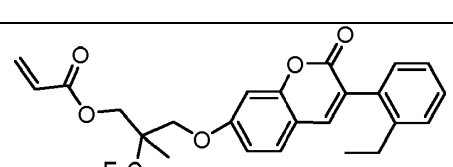
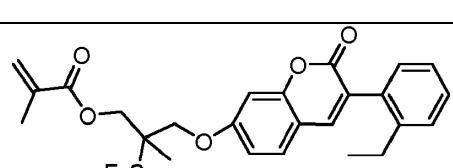


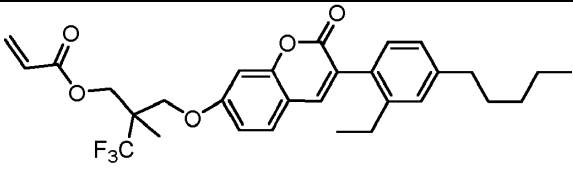
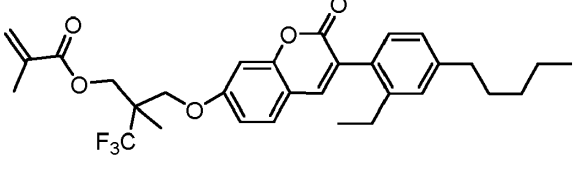
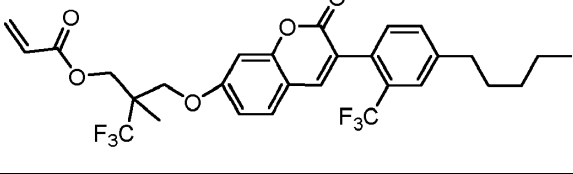
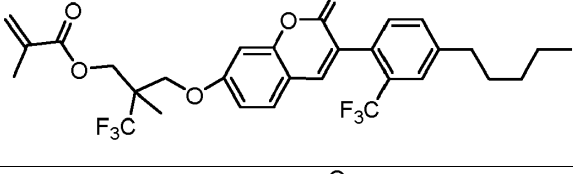
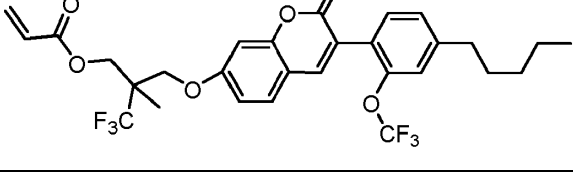
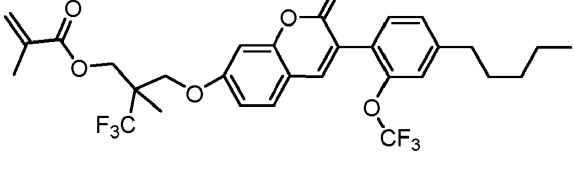
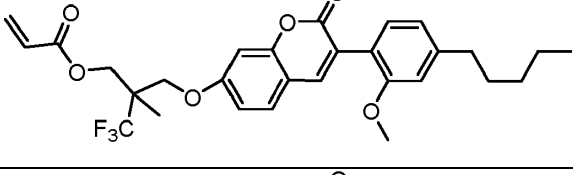
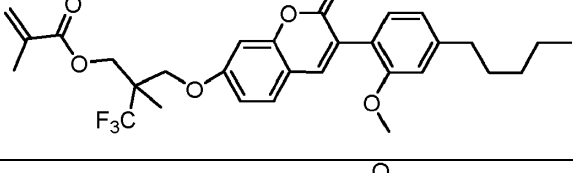
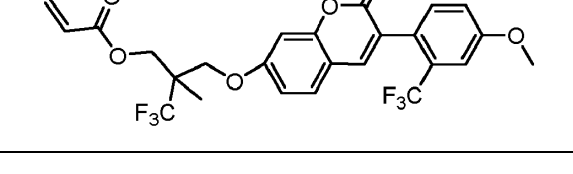
en los que R₁ se selecciona del grupo que consiste en un alquenilo de fórmula (5-1) o (5-2).

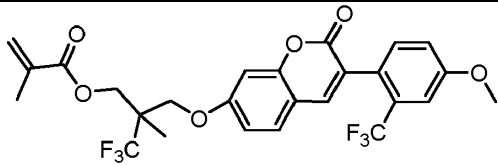
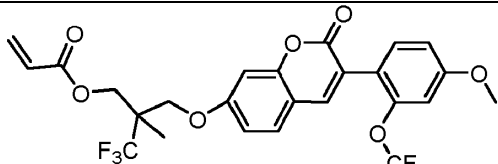
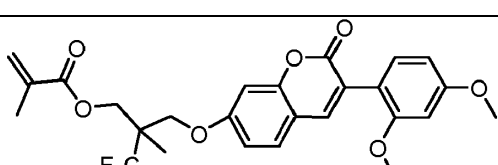
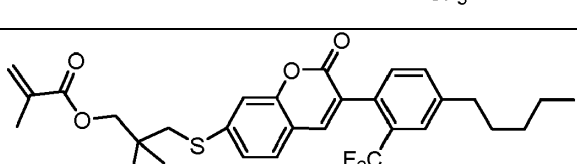
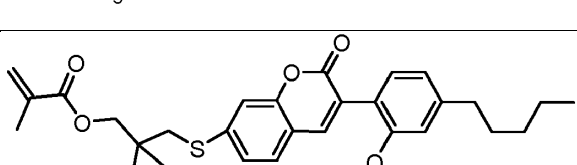
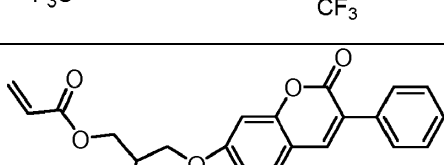
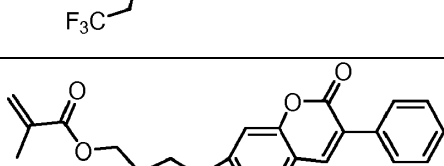
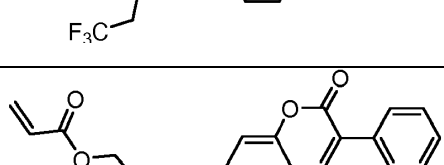
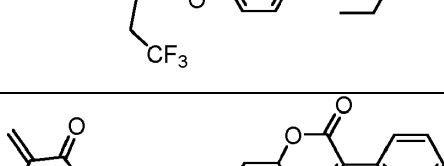
Ejemplos para los compuestos de fórmula (I') son los siguientes compuestos O-001 a O-201:

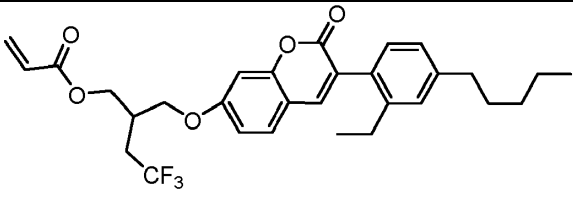
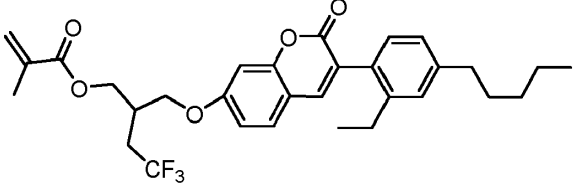
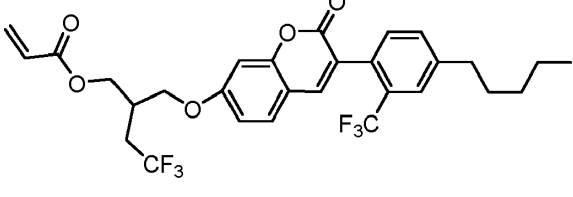
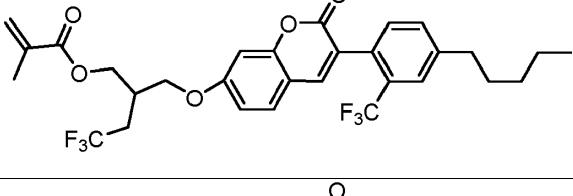
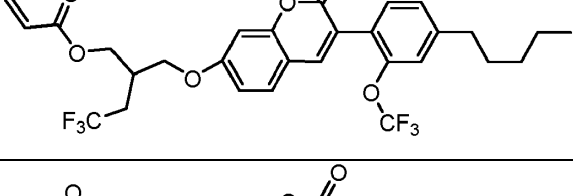
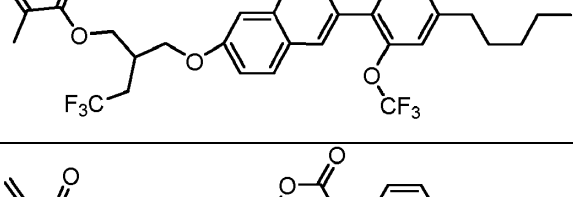
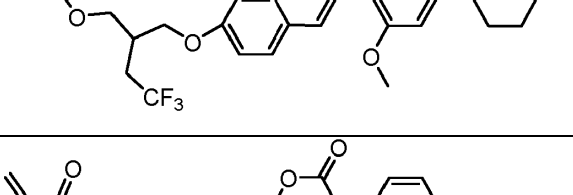
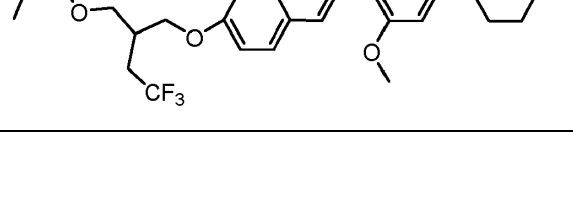
	O-001
	O-002
	O-003
	O-004

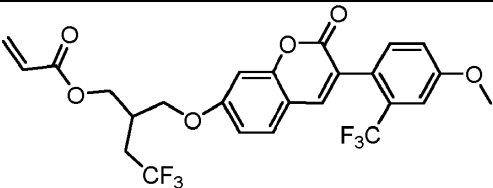
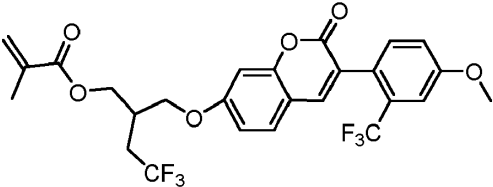
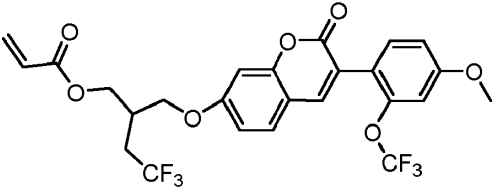
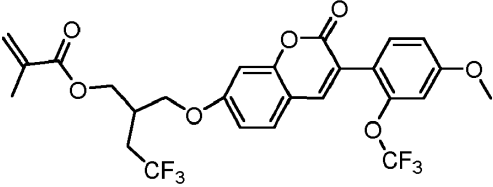
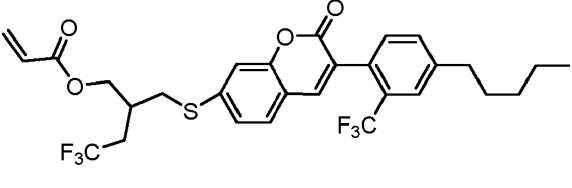
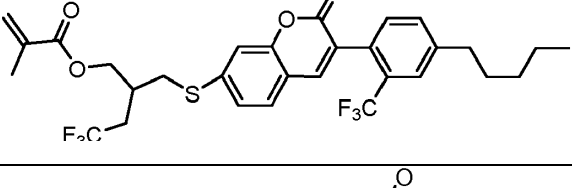
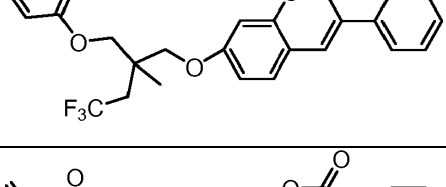
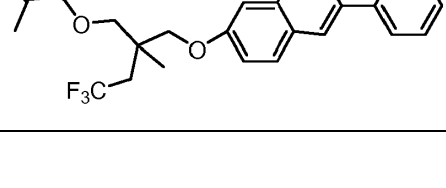
	O-005
	O-006
	O-007
	O-008
	O-009
	O-010
	O-011
	O-012
	O-013

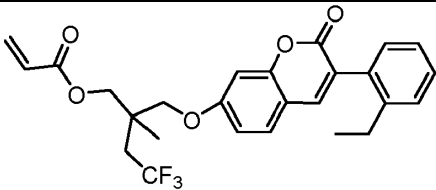
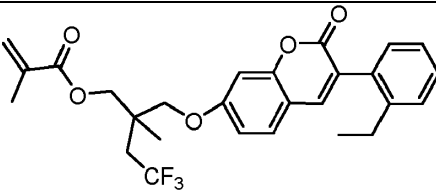
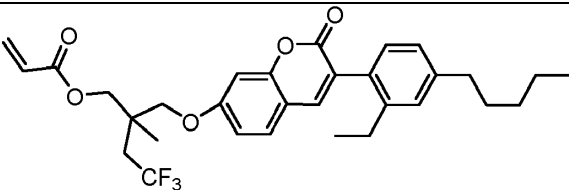
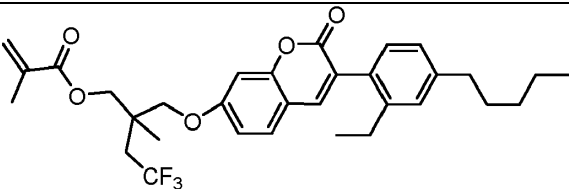
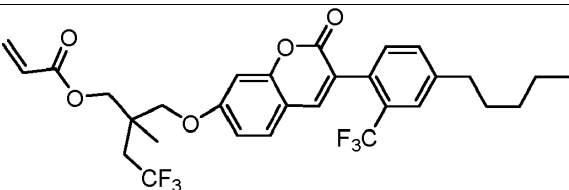
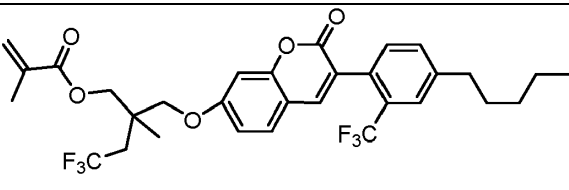
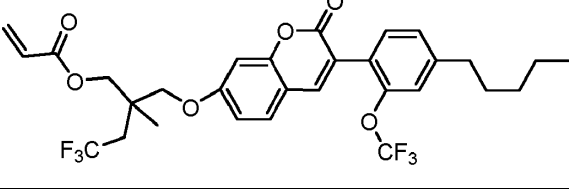
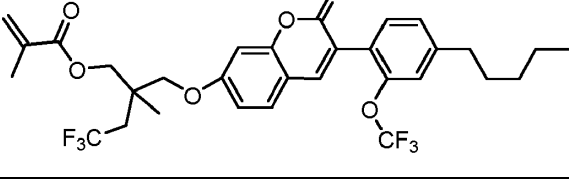
	O-014
	O-015
	O-016
	O-017
	O-018
	O-019
	O-020
	O-021
	O-022

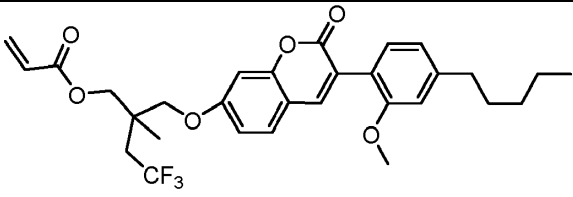
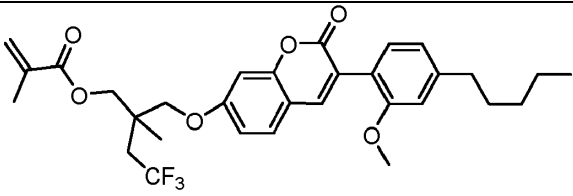
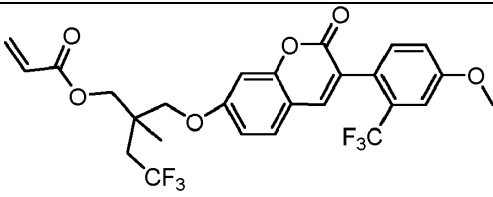
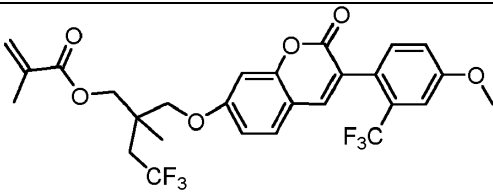
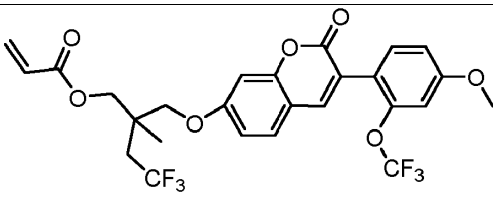
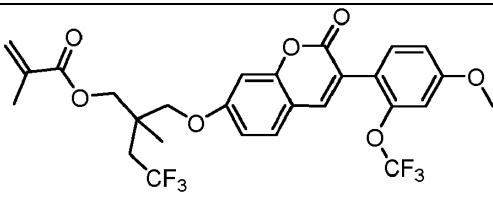
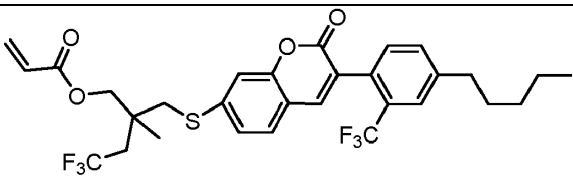
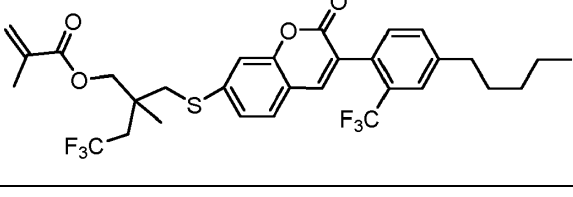
	O-023
	O-024
	O-025
	O-026
	O-027
	O-028
	O-029
	O-030
	O-031

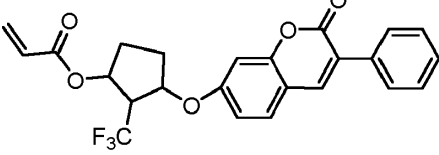
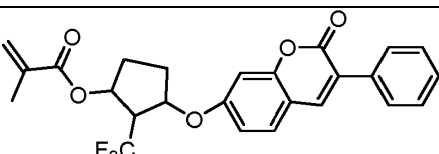
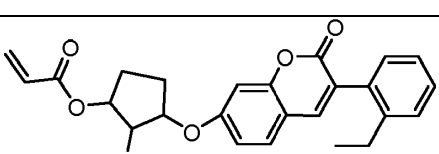
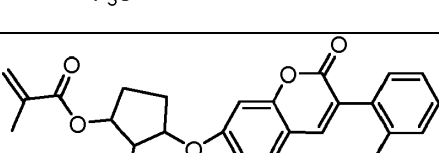
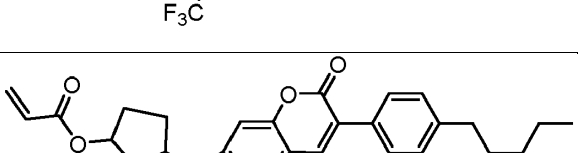
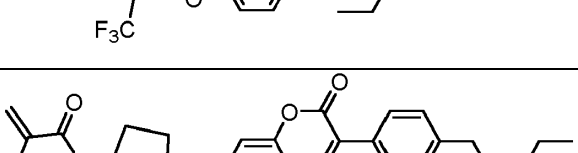
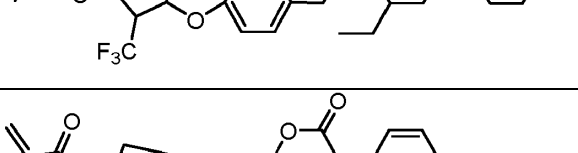
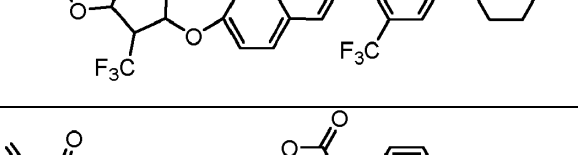
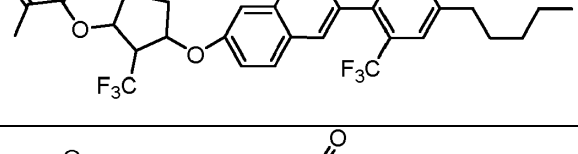
	O-032
	O-033
	O-034
	O-035
	O-036
	O-037
	O-038
	O-039
	O-040

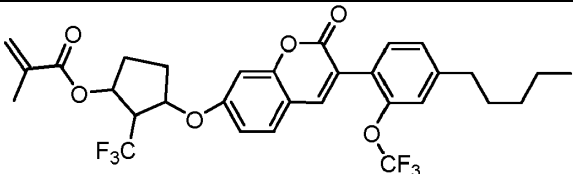
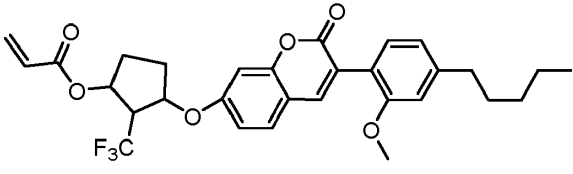
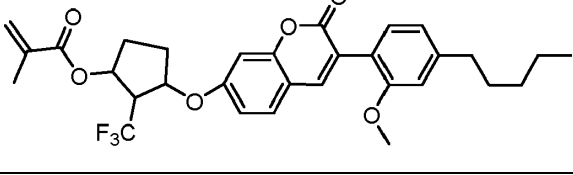
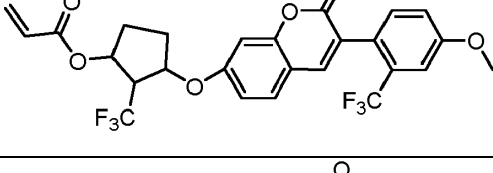
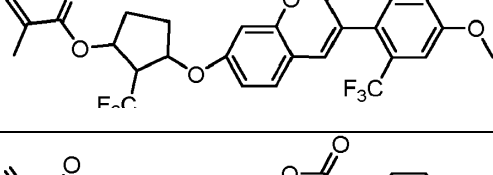
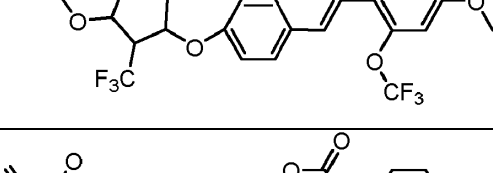
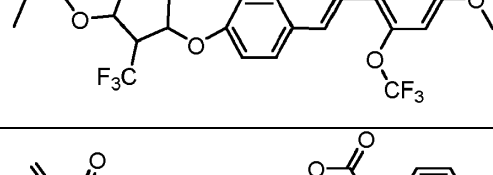
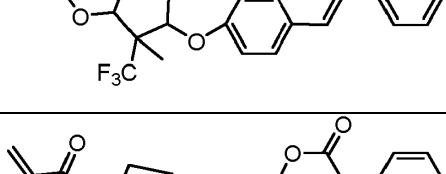
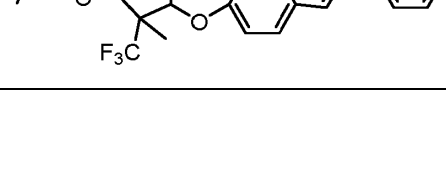
	O-041
	O-042
	O-043
	O-044
	O-045
	O-046
	O-047
	O-048

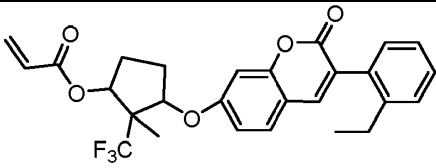
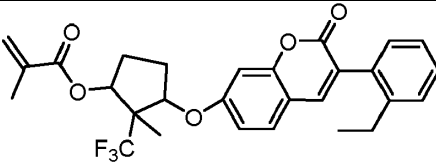
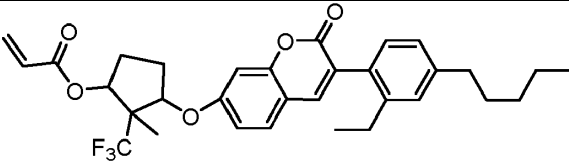
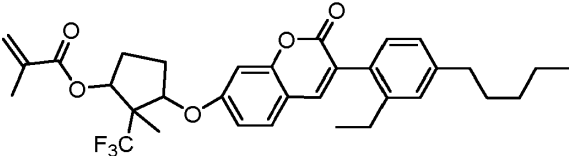
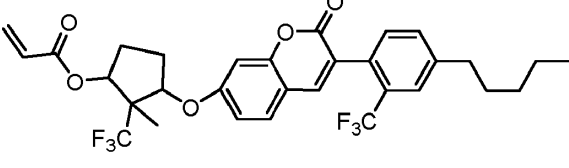
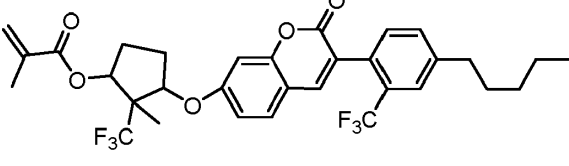
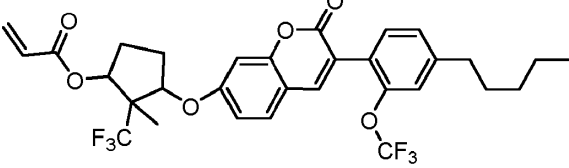
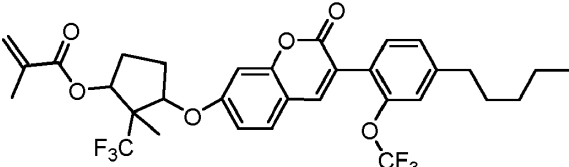
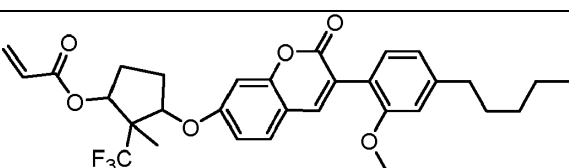
	O-049
	O-050
	O-051
	O-052
	O-053
	O-054
	O-055
	O-056

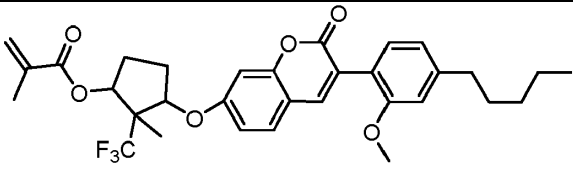
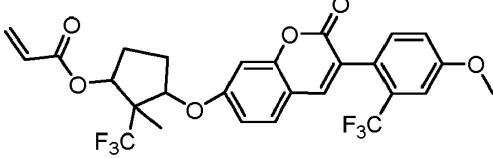
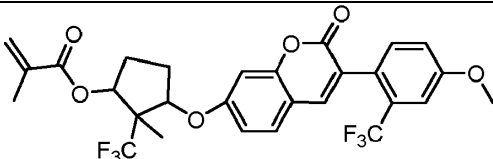
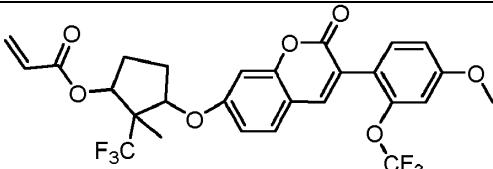
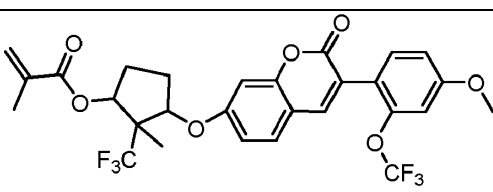
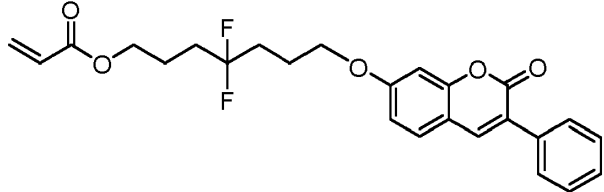
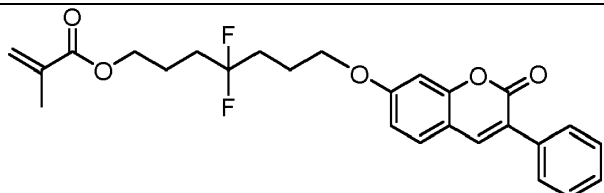
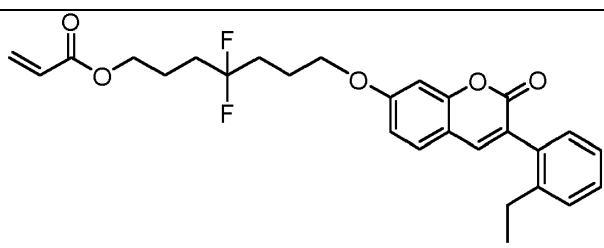
	O-057
	O-058
	O-059
	O-060
	O-061
	O-062
	O-063
	O-064

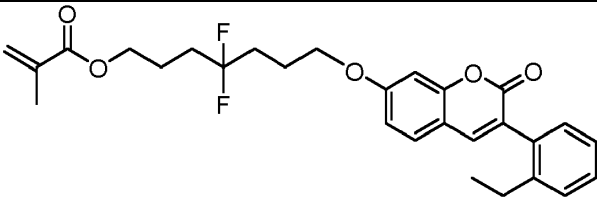
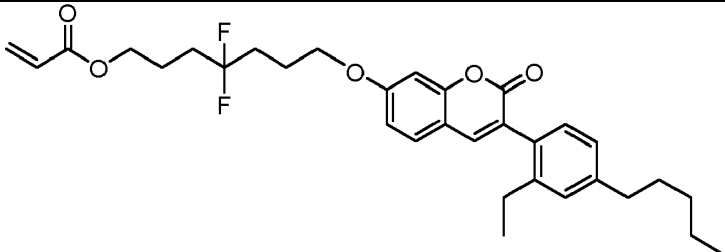
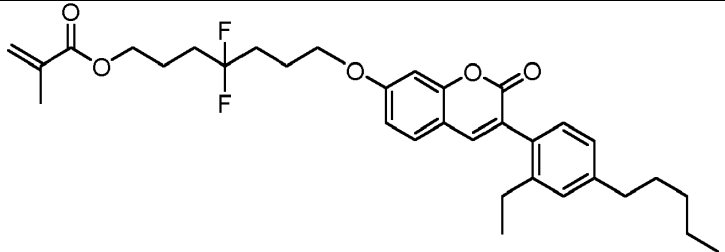
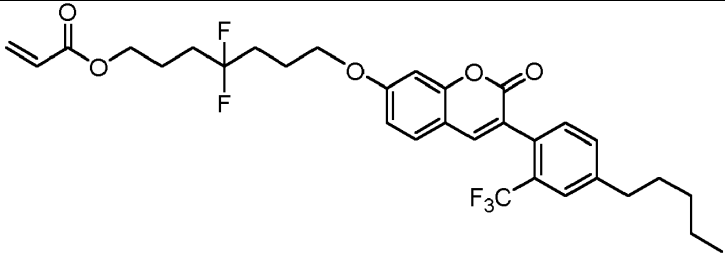
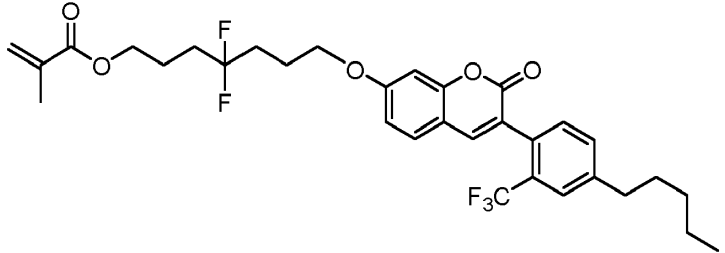
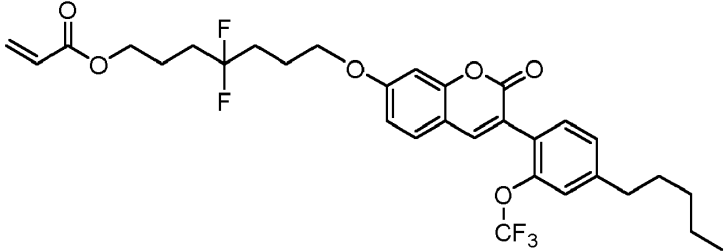
	O-065
	O-066
	O-067
	O-068
	O-069
	O-070
	O-071
	O-072

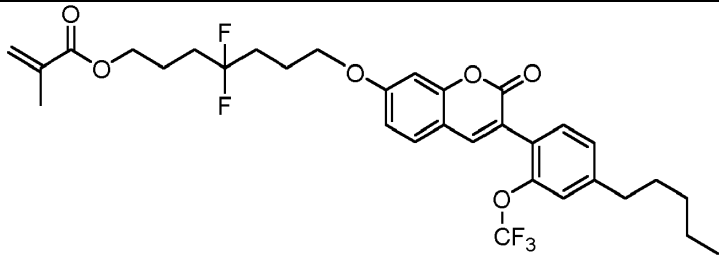
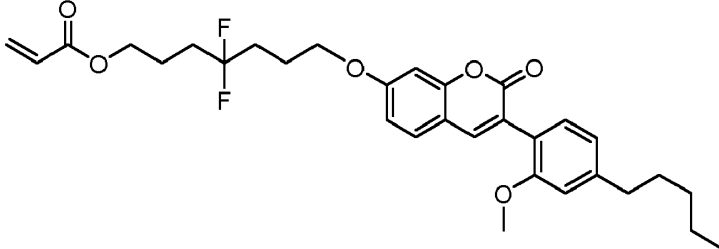
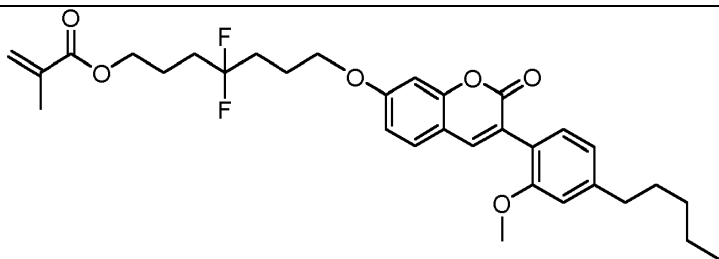
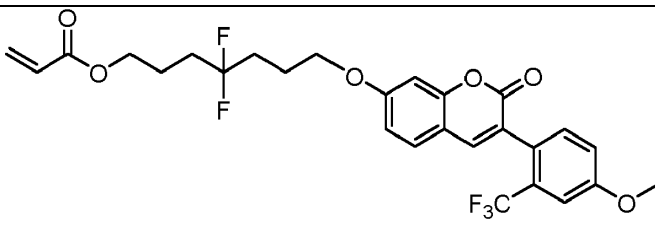
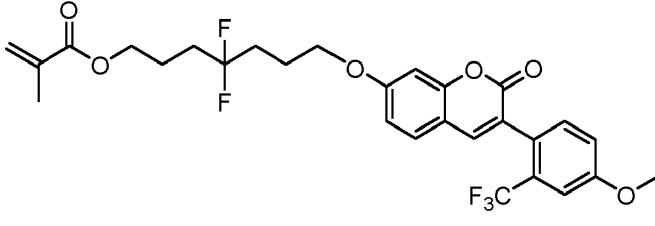
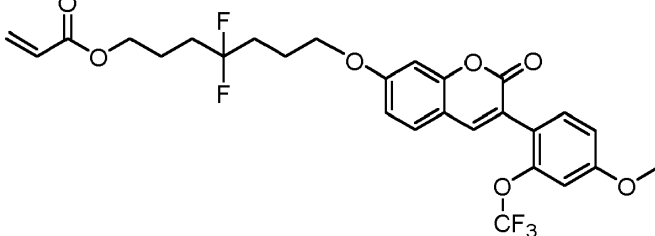
	O-073
	O-074
	O-075
	O-076
	O-077
	O-078
	O-079
	O-080
	O-081

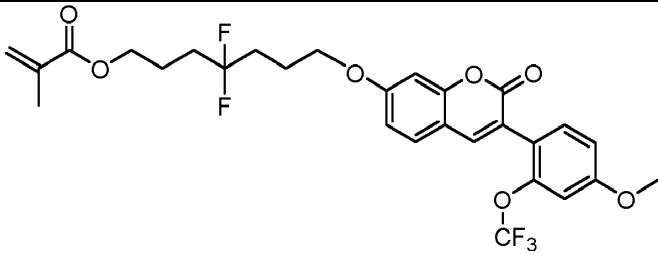
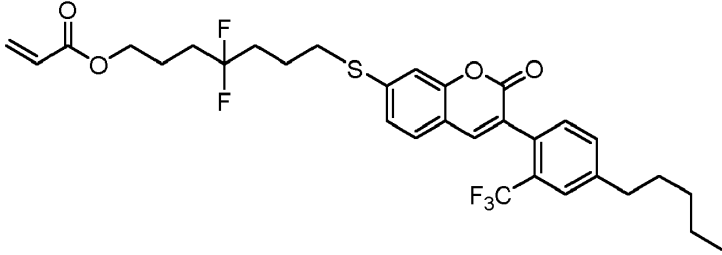
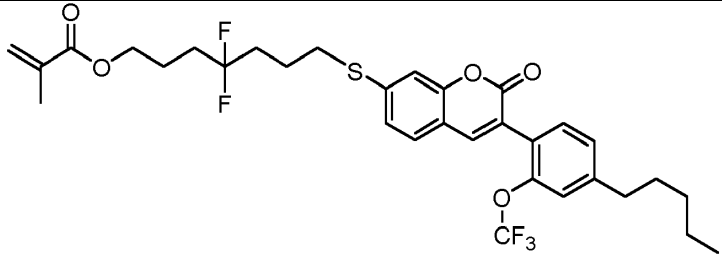
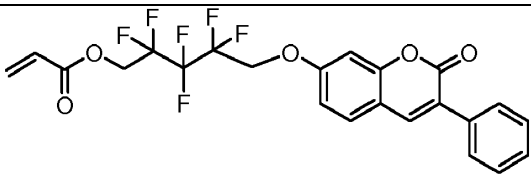
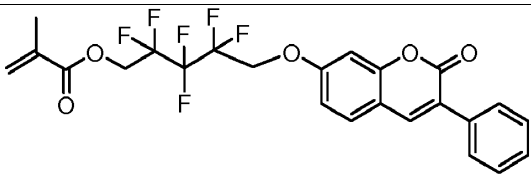
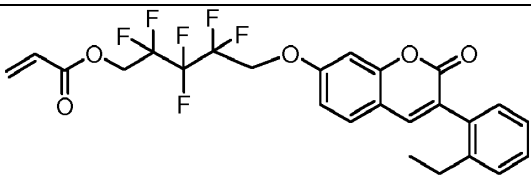
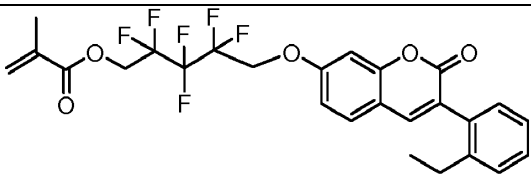
	O-082
	O-083
	O-084
	O-085
	O-086
	O-087
	O-088
	O-089
	O-090

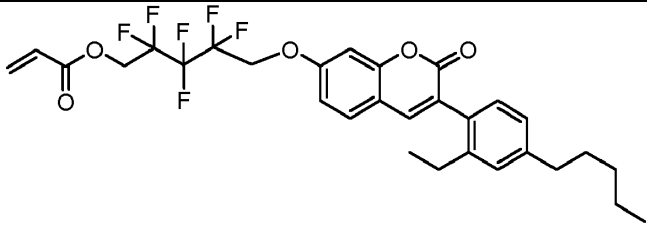
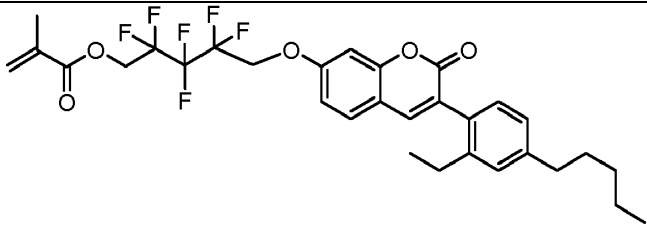
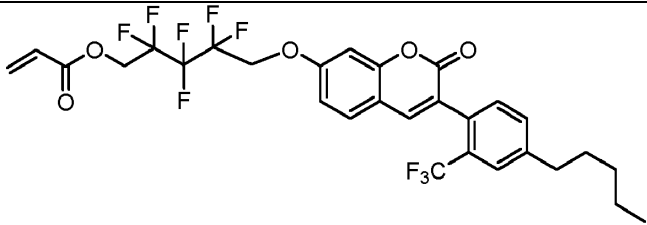
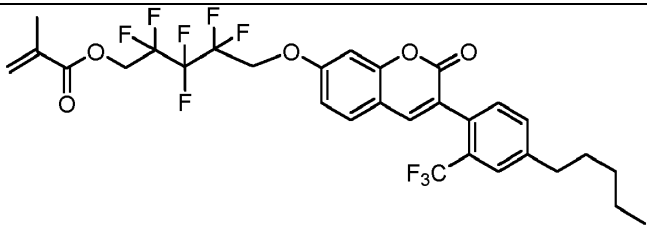
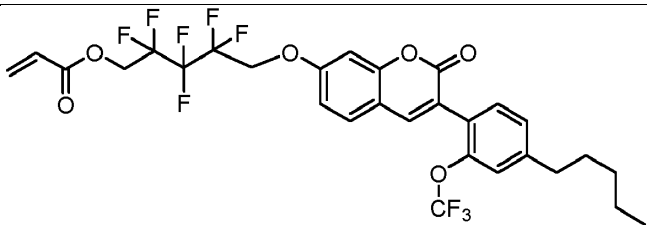
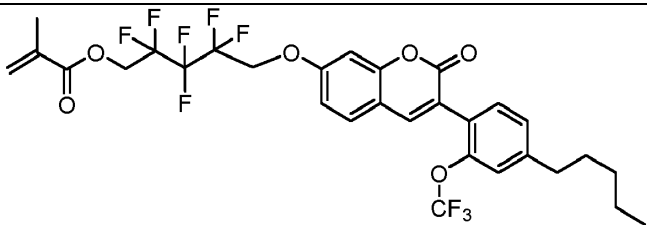
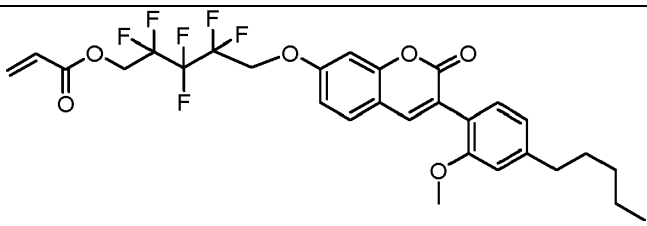
	O-091
	O-092
	O-093
	O-094
	O-095
	O-096
	O-097
	O-098
	O-099

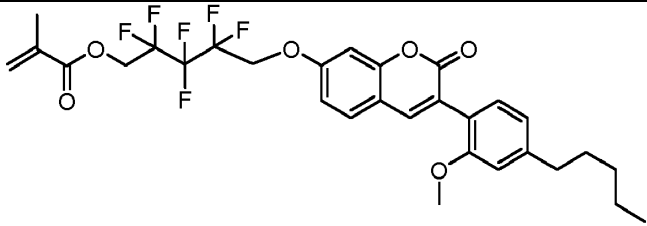
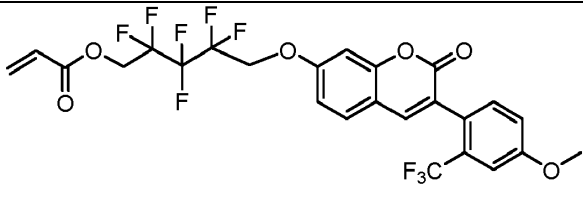
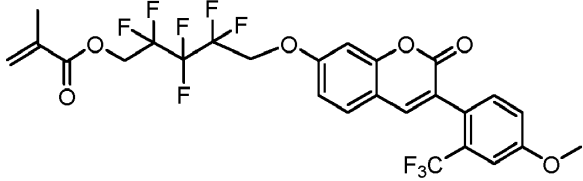
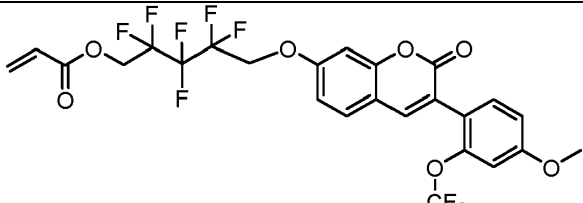
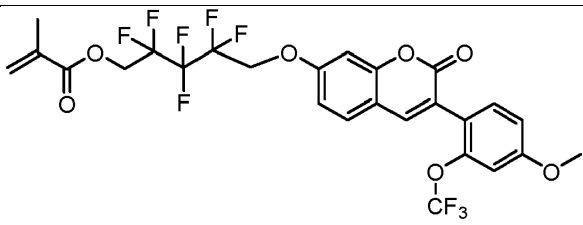
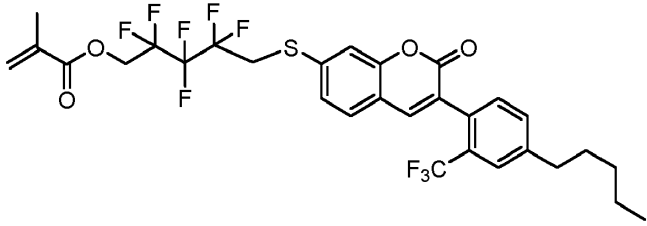
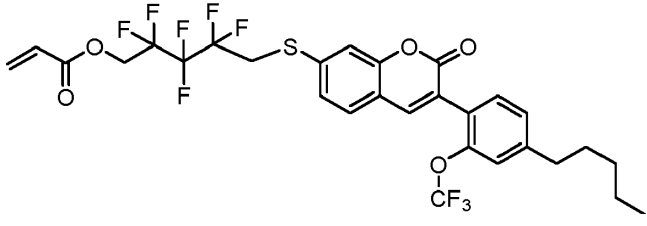
	O-100
	O-101
	O-102
	O-103
	O-104
	O-105
	O-106
	O-107

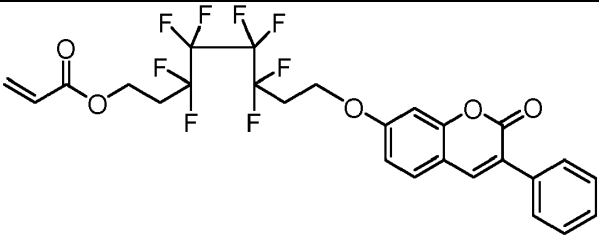
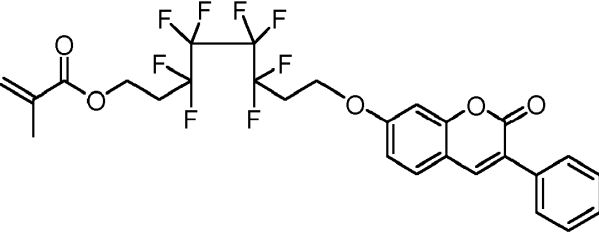
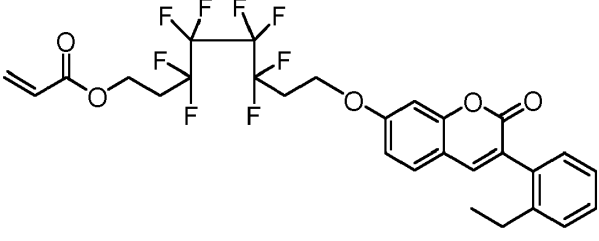
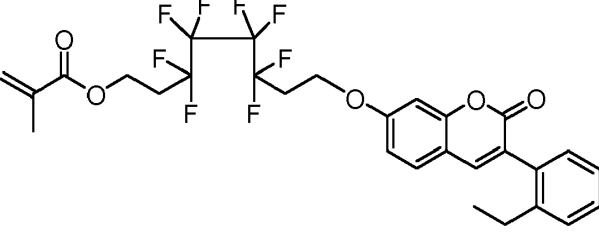
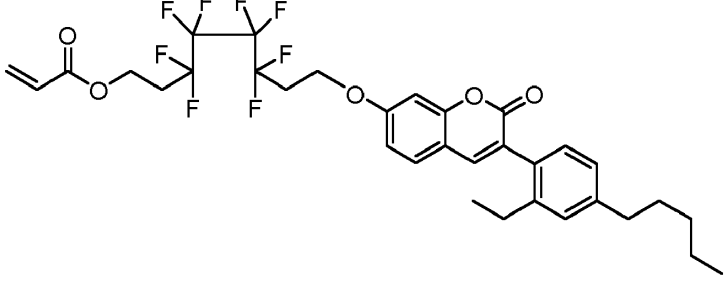
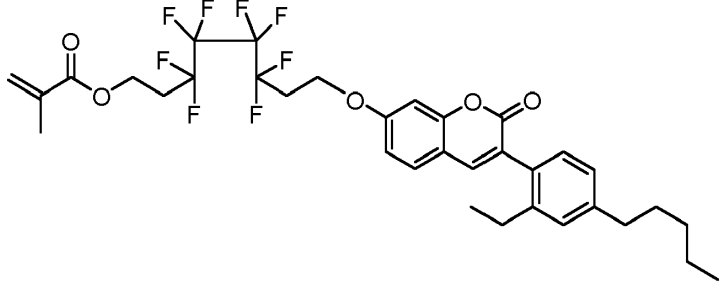
	O-108
	O-109
	O-110
	O-111
	O-112
	O-113

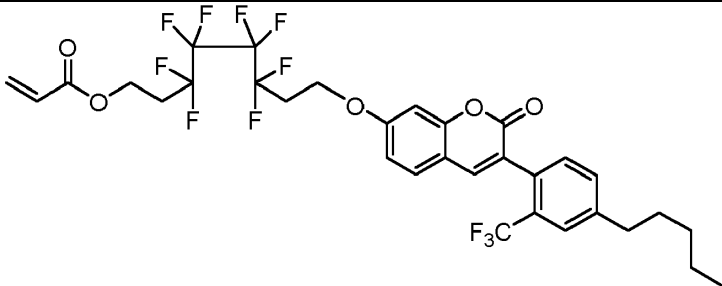
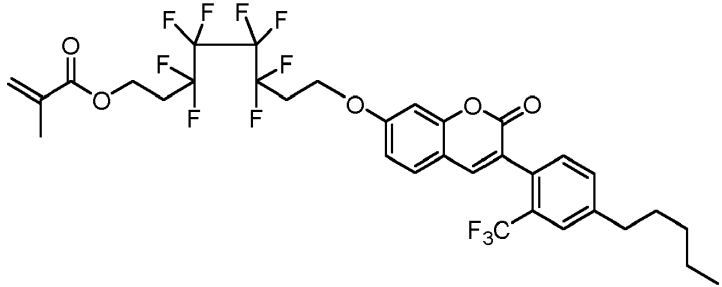
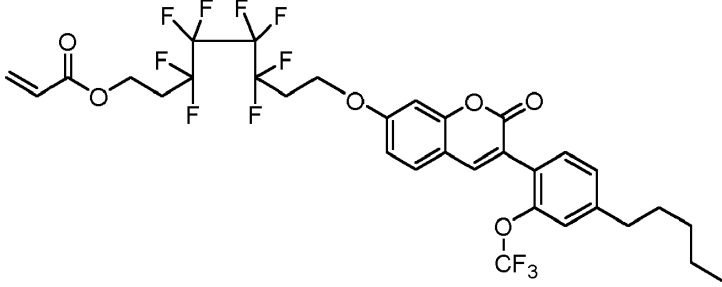
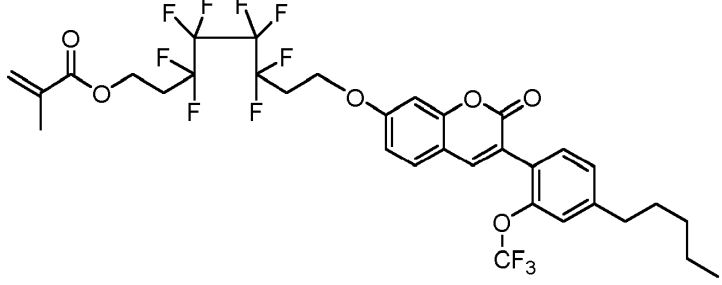
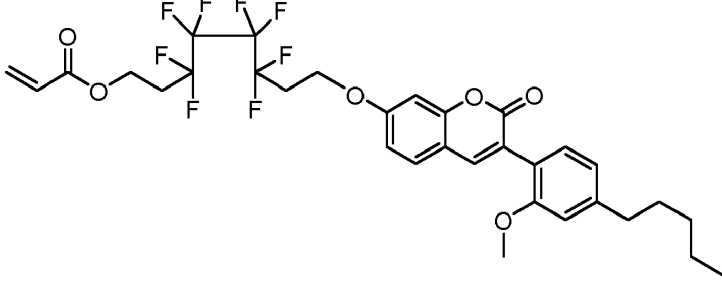
	O-114
	O-115
	O-116
	O-117
	O-118
	O-119

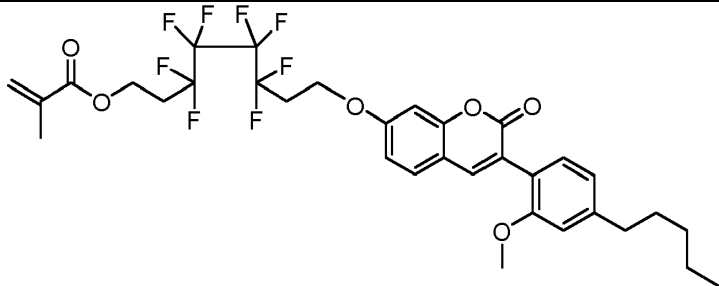
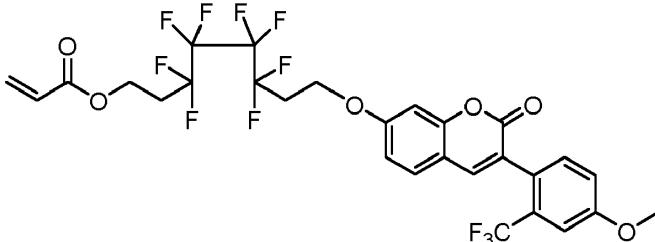
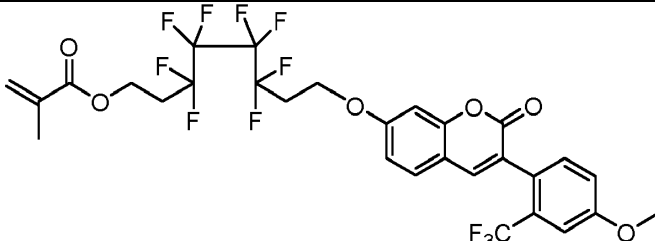
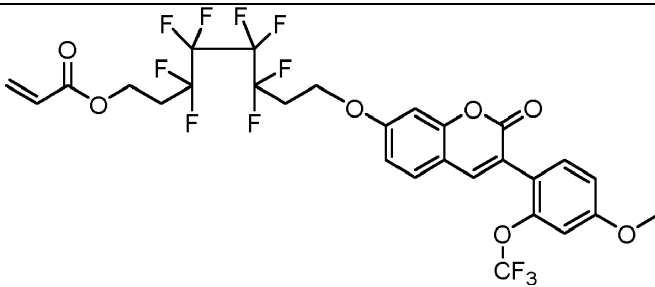
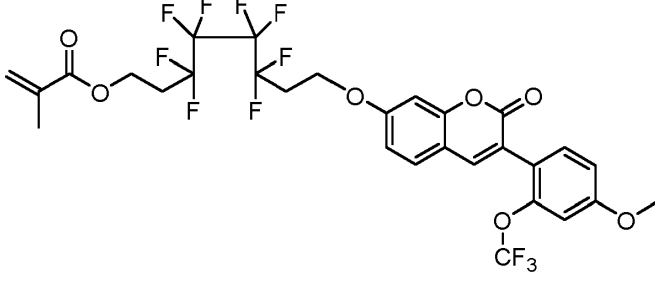
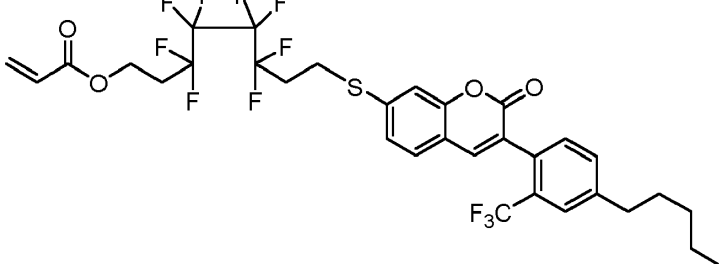
	O-120
	O-121
	O-122
	O-123
	O-124
	O-125
	O-126

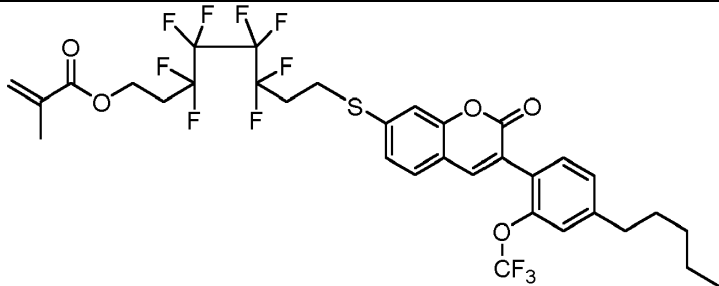
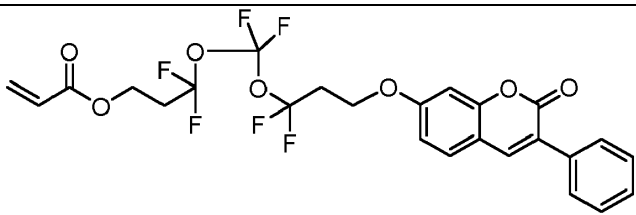
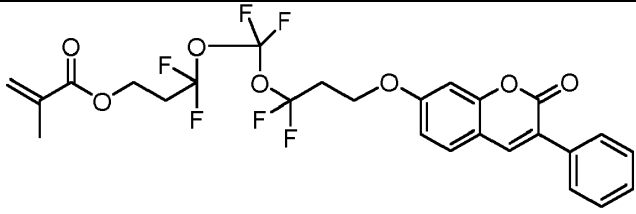
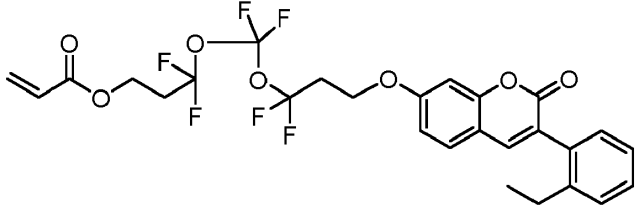
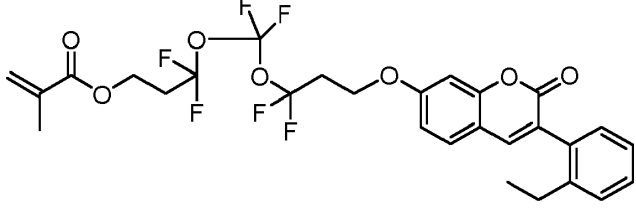
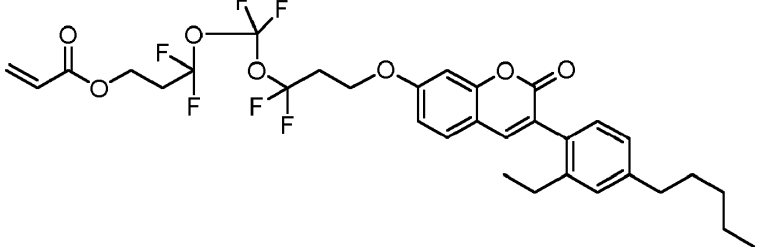
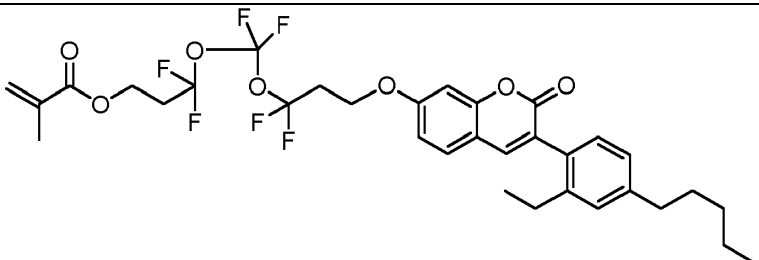
	O-127
	O-128
	O-129
	O-130
	O-131
	O-132
	O-133

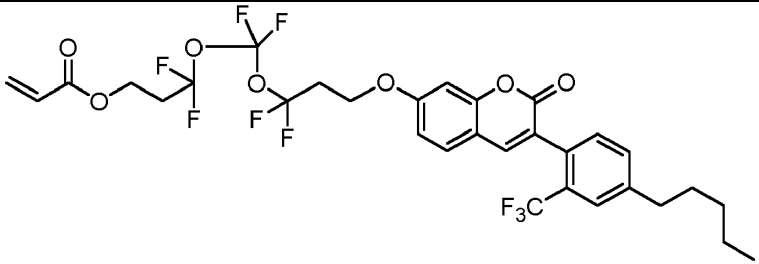
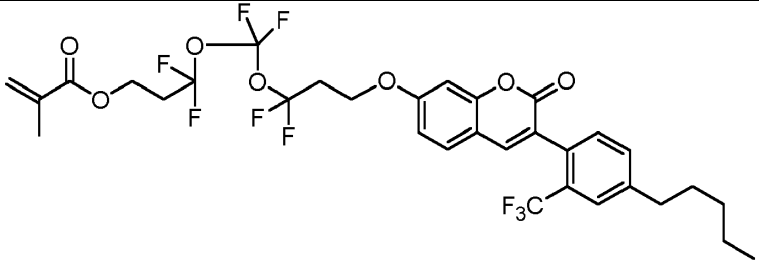
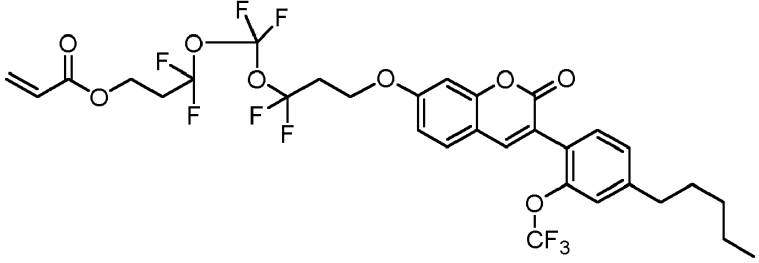
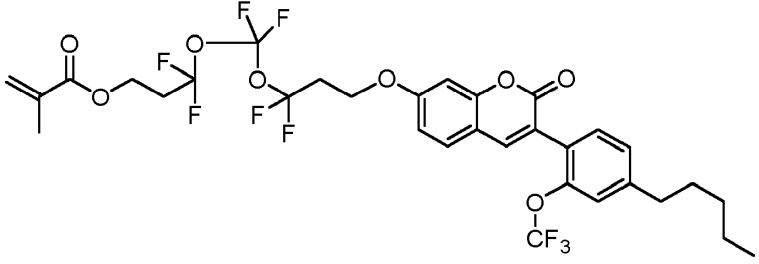
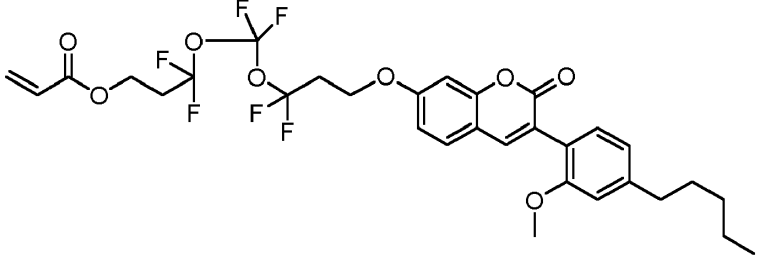
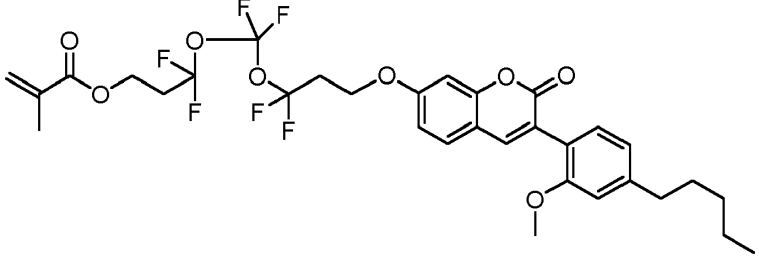
	O-134
	O-135
	O-136
	O-137
	O-138
	O-139
	O-140

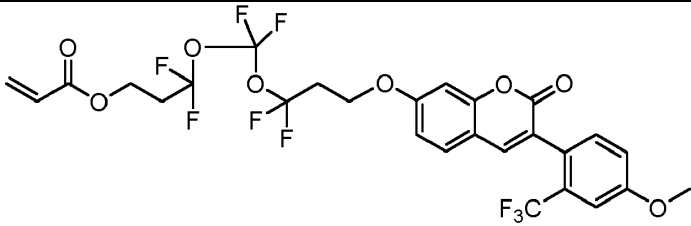
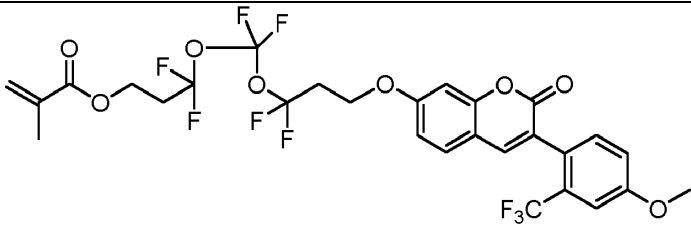
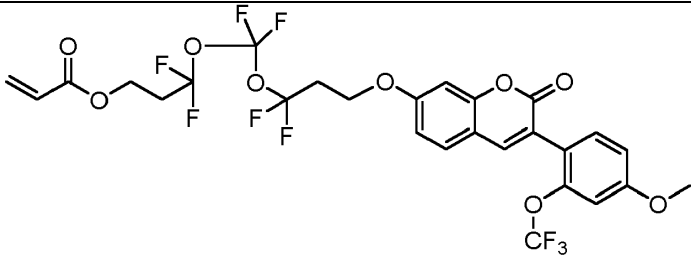
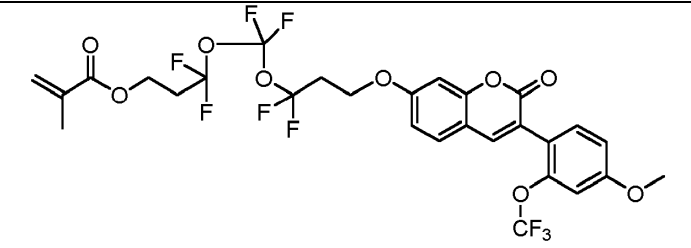
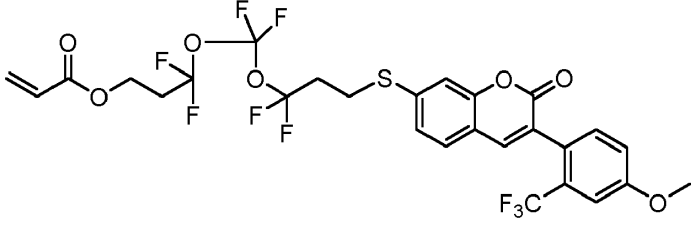
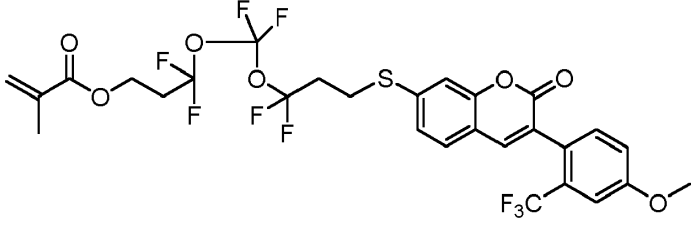
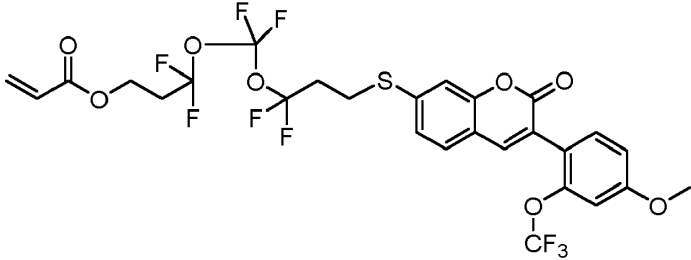
	O-141
	O-142
	O-143
	O-144
	O-145
	O-146

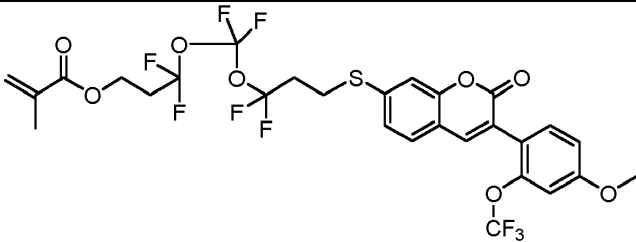
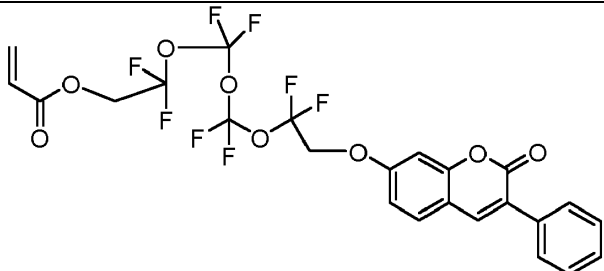
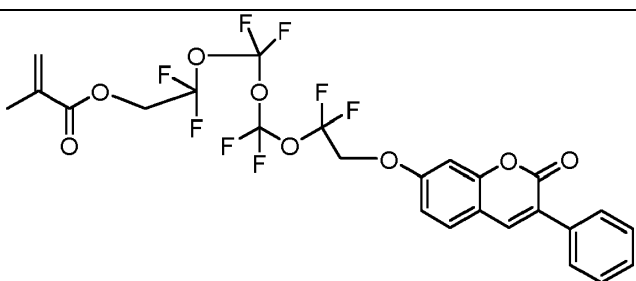
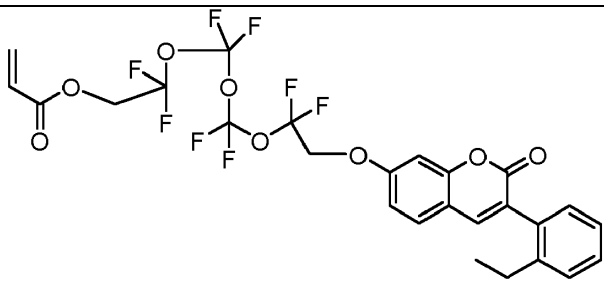
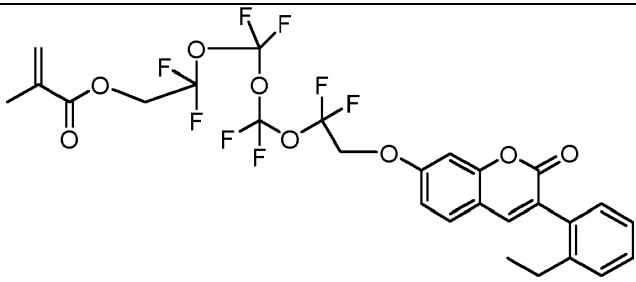
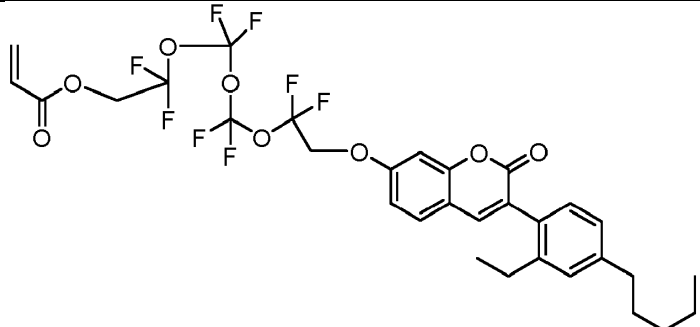
	O-147
	O-148
	O-149
	O-150
	O-151

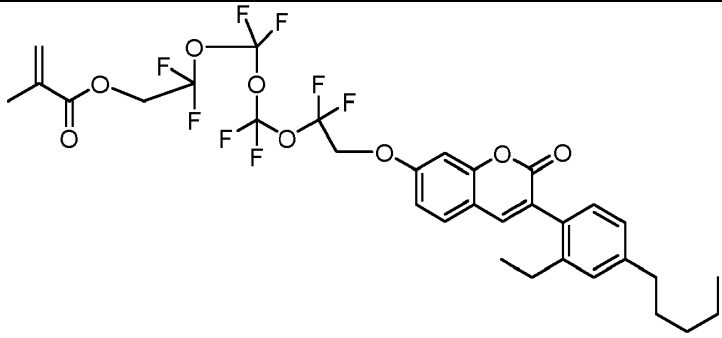
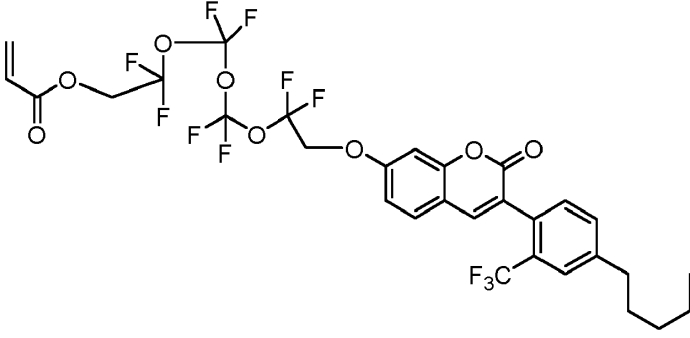
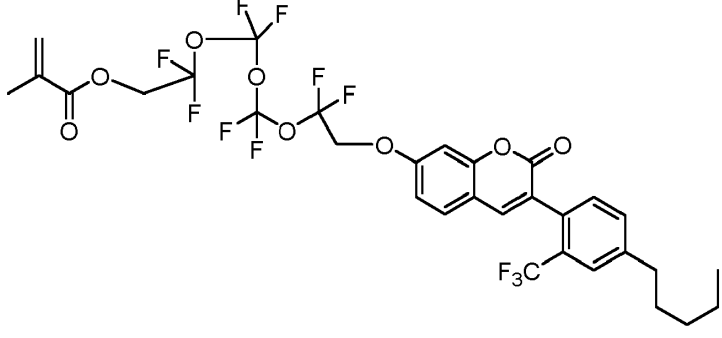
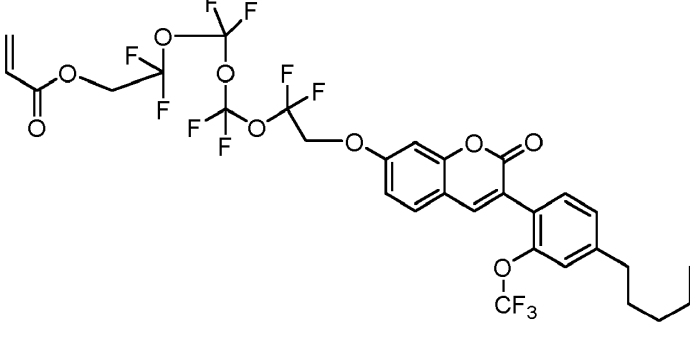
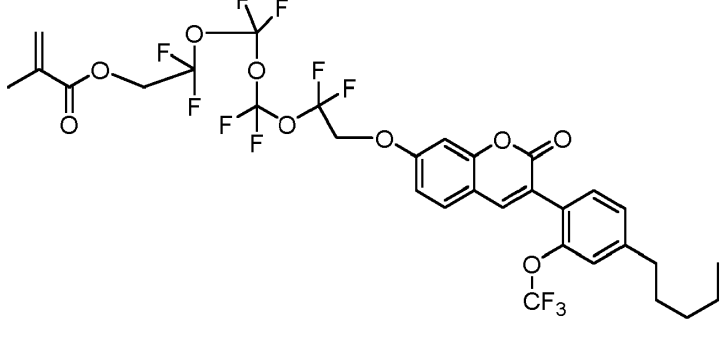
	O-152
	O-153
	O-154
	O-155
	O-156
	O-157

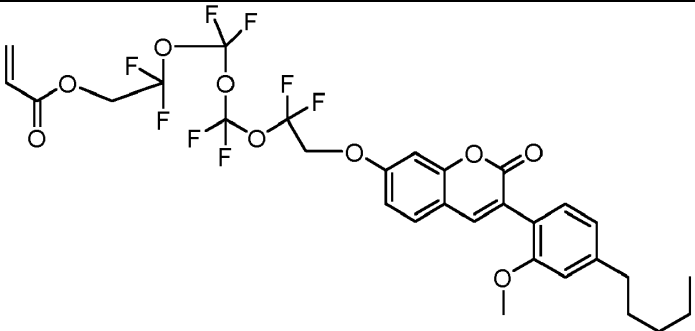
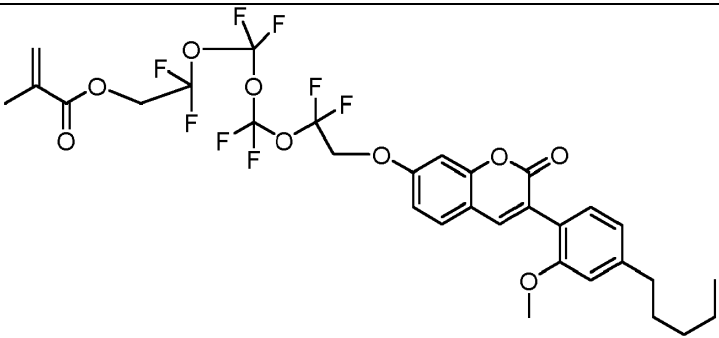
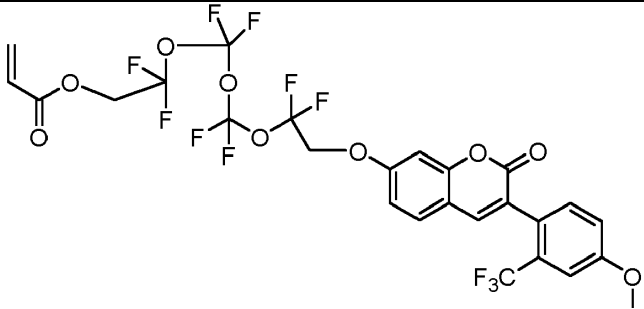
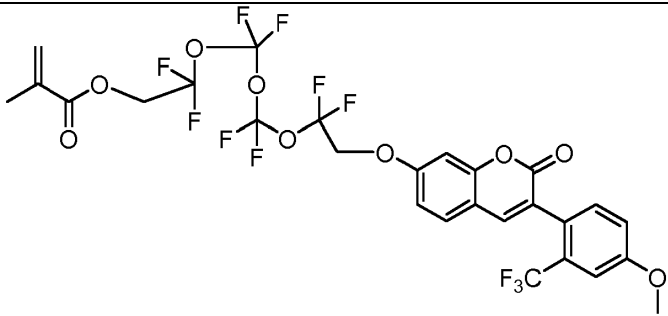
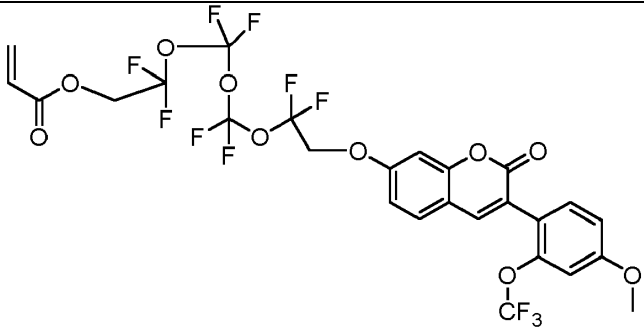
	O-158
	O-159
	O-160
	O-161
	O-162
	O-163
	O-164

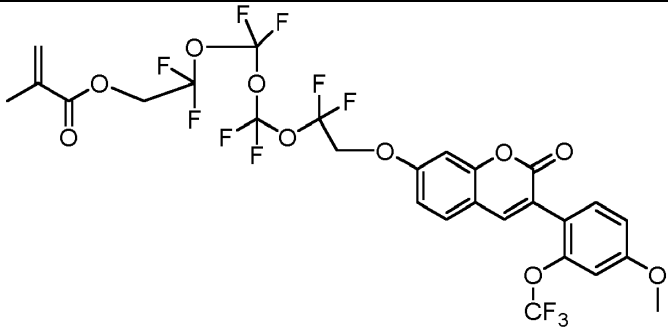
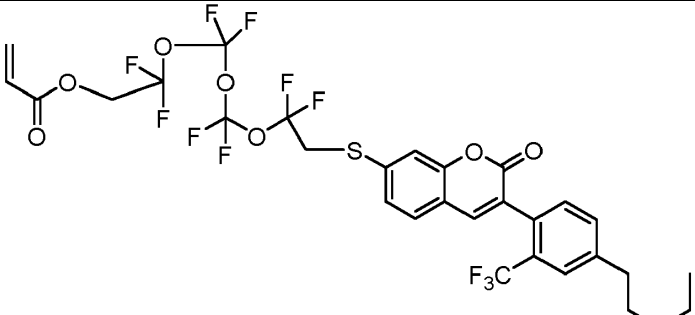
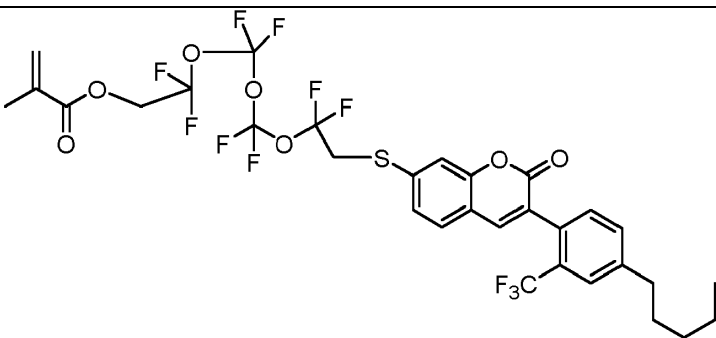
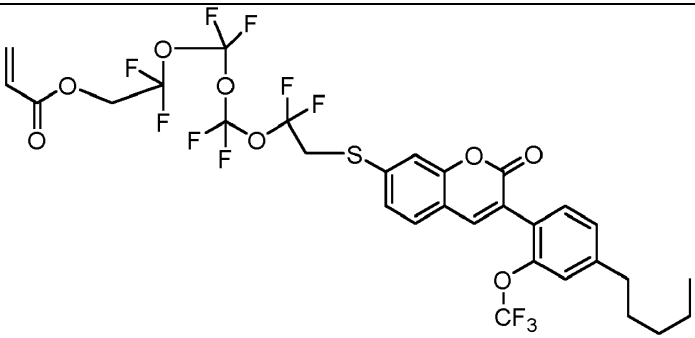
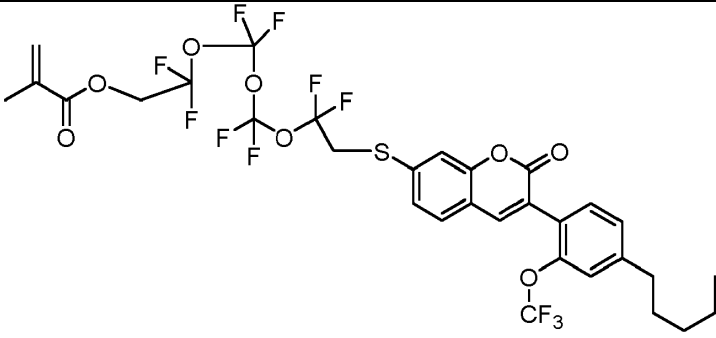
	O-165
	O-166
	O-167
	O-168
	O-169
	O-170

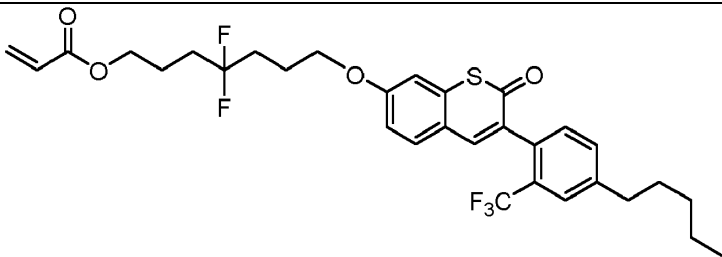
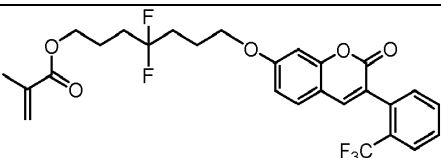
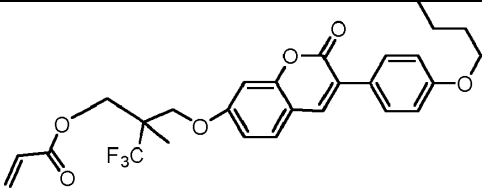
	O-171
	O-172
	O-173
	O-174
	O-175
	O-176
	O-177

	O-178
	O-179
	O-180
	O-181
	O-182
	O-183

	O-184
	O-185
	O-186
	O-187
	O-188

	O-189
	O-190
	O-191
	O-192
	O-193

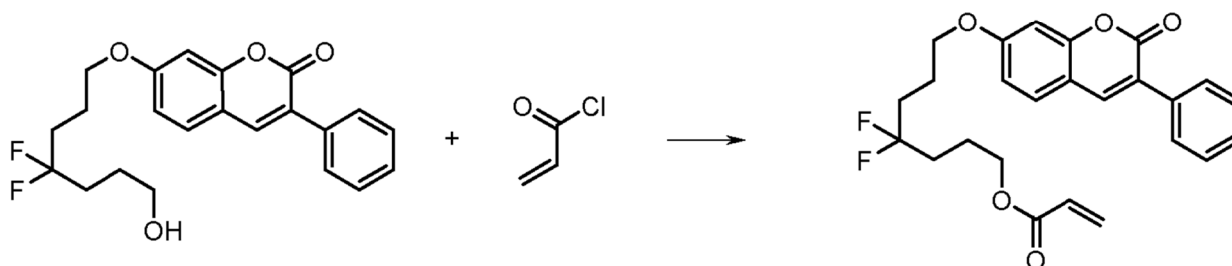
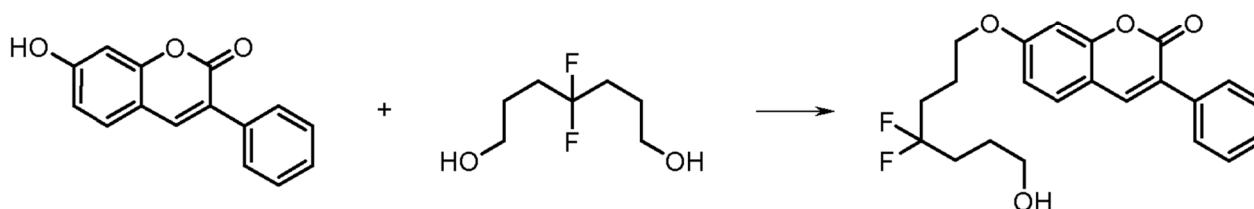
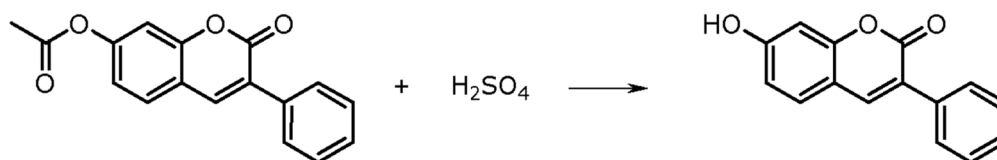
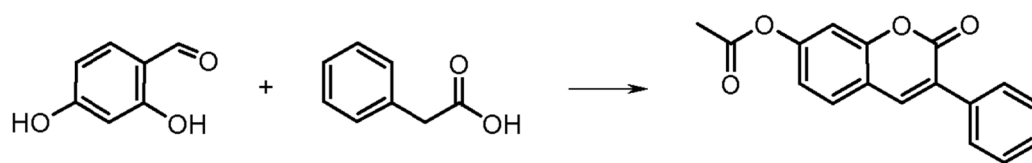
	O-194
	O-195
	O-196
	O-197
	O-198

	O-199
	O-200
	O-201

Los compuestos de la presente solicitud pueden sintetizarse mediante métodos bien conocidos por el experto. Preferiblemente, todas las síntesis se llevan a cabo bajo una atmósfera inerte usando disolventes secos.

En el esquema 1 se muestra una secuencia de reacciones a modo de ejemplo para el compuesto O-105.

Esquema 1:



El primer tipo de reacción es una condensación de Pechmann clásica en anhídrido acético.

El segundo tipo de reacción es una hidrólisis de éster.

El tercer tipo es una reacción de Mitsunobu.

5 El cuarto tipo es una reacción de esterificación.

Un experto conoce bien todos estos tipos de reacción y sus condiciones de reacción y pueden optimizarse fácilmente para los materiales de partida específicos que forman los compuestos de fórmula (I). Pueden encontrarse más detalles en la sección experimental.

10 Tal como se describió anteriormente, los compuestos de fórmula (I), (I'), (I'') y/o (I''') tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente contienen un grupo polimerizable y están predestinados como monómeros para una oligomerización o una polimerización.

Por tanto, la invención se refiere además a un oligómero o polímero que comprende compuestos polimerizados de fórmula (I), (I'), (I'') y/o (I''') tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente.

15 El término "polímero" generalmente significa una molécula de masa molecular relativa alta, cuya estructura comprende esencialmente la repetición múltiple de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de masa molecular relativa baja (PAC, 1996, 68, 2291). El término "polímero" incluye homopolímeros y copolímeros. El término "oligómero" generalmente significa una molécula de masa molecular relativa intermedia, cuya estructura comprende esencialmente una pequeña pluralidad de unidades derivadas, real o conceptualmente, de moléculas de masa molecular relativa más baja (PAC, 1996, 68, 2291). En un sentido preferido según la presente invención, un polímero significa un compuesto que
20 tiene ≥ 30 unidades de repetición, y un oligómero significa un compuesto con > 1 y < 30 unidades de repetición.

Anteriormente y a continuación, en las fórmulas que muestran un polímero, un oligómero, un compuesto de fórmula (I) o una unidad monomérica formada a partir de un compuesto de fórmula (I), un asterisco (“*”) indica una unión a la unidad de repetición adyacente en la cadena polimérica o la cadena oligomérica o a un grupo de extremo terminal.

El experto en la técnica conoce grupos de extremo terminales adecuados y dependen del método de polimerización usado.

- 5 Los términos “unidad de repetición” y “unidad monomérica” significan la unidad de repetición constitucional (CRU), que es la unidad constitucional más pequeña cuya repetición constituye una macromolécula regular, una molécula de oligómero regular, un bloque regular o una cadena regular (PAC, 1996, 68, 2291).

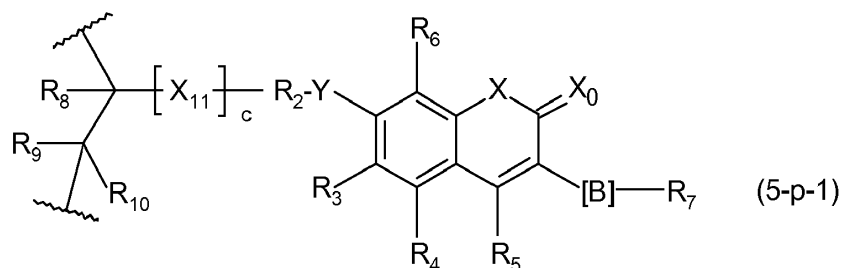
10 A menos que se indique lo contrario, el peso molecular se facilita como el peso molecular promedio en número M_n o el peso molecular promedio en peso M_w , que se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno en disolventes eluyentes tales como tetrahidrofurano, triclorometano (TCM, cloroformo), clorobenceno o 1,2,4-triclorobenceno. A menos que se indique lo contrario, el tetrahidrofurano se usa como disolvente. El grado de polimerización (n) significa el grado de polimerización promedio en número facilitado como $n = M_n/M_u$, en el que M_u es el peso molecular de la unidad de repetición individual tal como se describe en J. M. G. Cowie, *Polymers: Chemistry & Physics of Modern Materials*, Blackie, Glasgow, 1991.

- 15 En los polímeros según la presente invención, el número total de unidades de repetición n es preferiblemente ≥ 30 , muy preferiblemente ≥ 100 , lo más preferiblemente ≥ 200 , y preferiblemente hasta 5000, muy preferiblemente hasta 3000, lo más preferiblemente hasta 2000, incluyendo cualquier combinación de los límites superior e inferior mencionados anteriormente de n .

20 Los polímeros de la presente invención incluyen homopolímeros, copolímeros estadísticos, copolímeros al azar, copolímeros alternos y copolímeros de bloque, y combinaciones de los mencionados anteriormente.

A lo largo de toda la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras “comprender” y “contener” y variaciones de las palabras, por ejemplo “que comprende” y “comprende”, significan “incluyendo pero sin limitarse a”, y no se pretende (y no lo hacen) que excluyan otros componentes.

- 25 Preferiblemente, el grupo polimerizable R_1 forma la estructura principal del homopolímero o copolímero de región regular, alterno, de región al azar, estadístico, de bloque o al azar o forma parte de la estructura principal polimérica donde R_1 tiene un significado tal como se describió o se describió de manera preferible anteriormente. De manera particularmente preferida, tal oligómero o polímero comprende una unidad constitucional M^0 de fórmula (5-p-1),

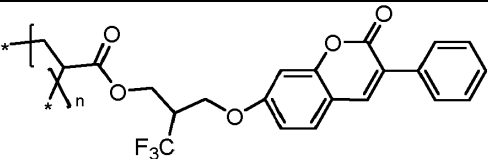
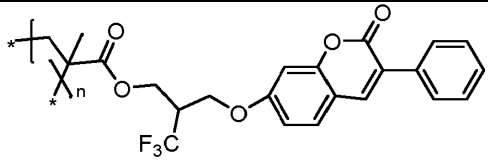
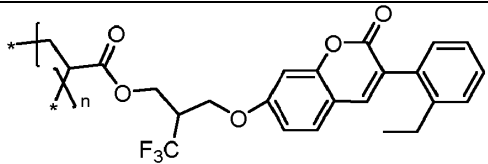
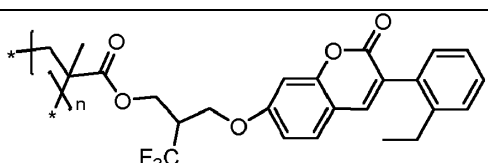
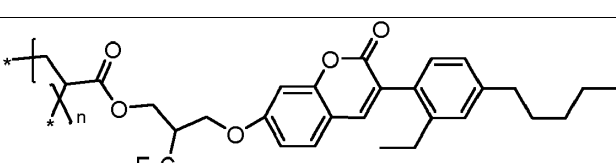
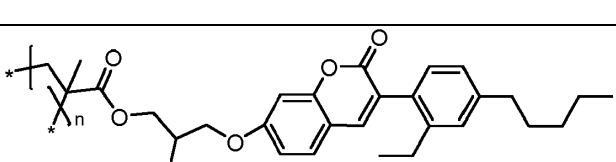
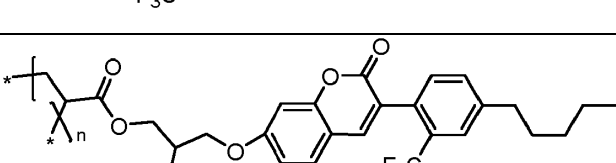
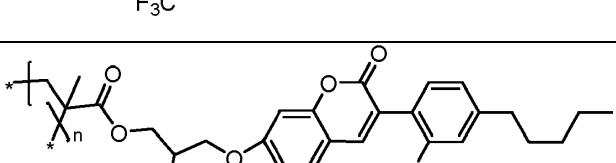
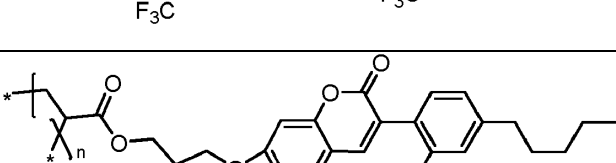


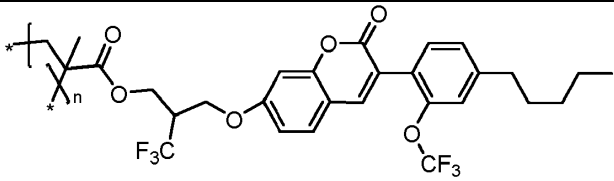
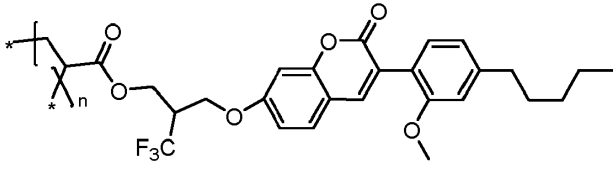
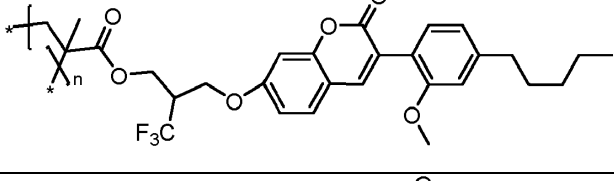
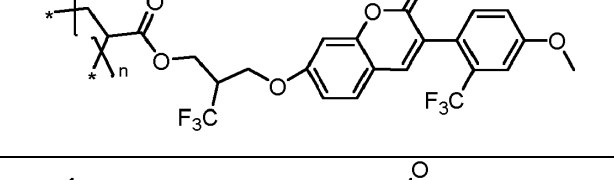
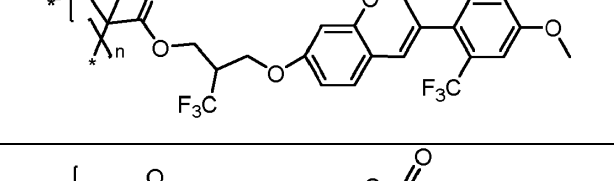
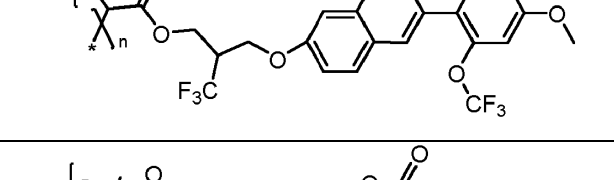
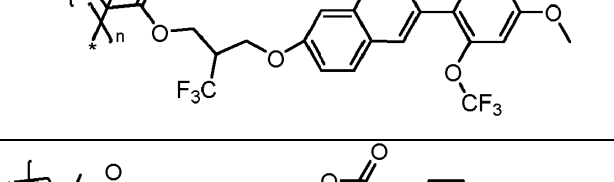
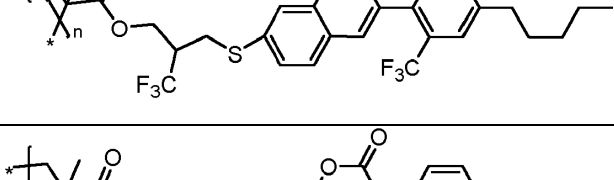
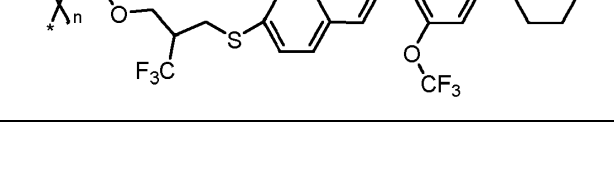
- 30 en la que $-R_2$, Y , R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X , X_0 , $-[B]-$, R_7 , X_{11} , R_8 , R_9 , R_{10} y c tienen un significado o un significado preferido tal como se describió o se describió de manera preferible anteriormente. Se excluyen las combinaciones en las que dos átomos de O o un átomo de O y un átomo de S se unen directamente entre sí tal como conoce un experto en la técnica en el campo de la química orgánica.

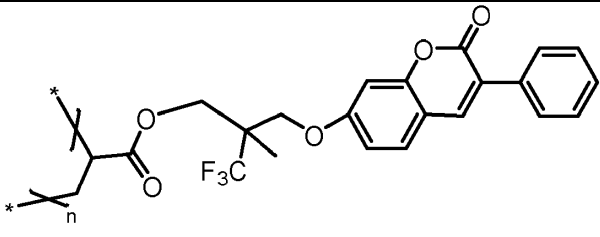
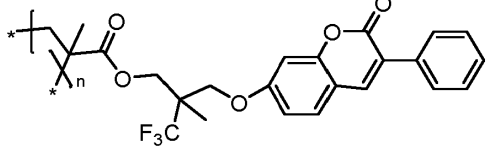
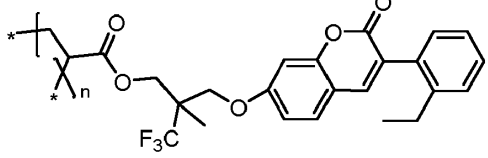
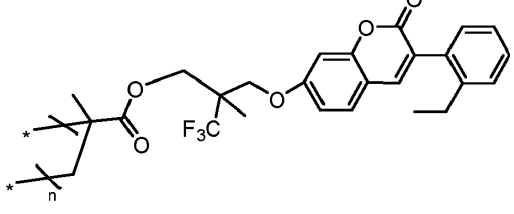
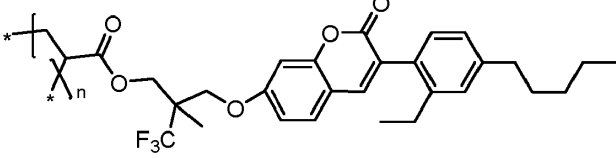
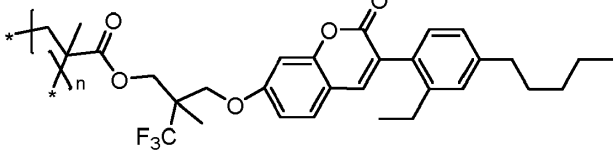
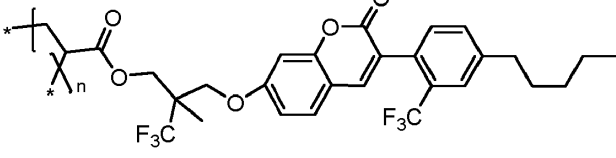
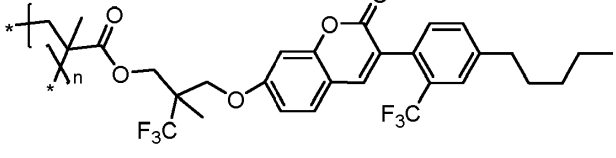
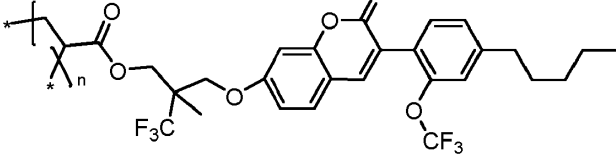
35 El copolímero puede ser un oligómero o polímero que comprende uno o más compuestos polimerizados de fórmula (I') o una unidad constitucional M^0 de fórmula (5-p-1), que pueden ser iguales o diferentes entre sí, y una o más unidades constitucionales M^2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí. Dicha una o más unidades constitucionales M^2 son químicamente diferentes de las unidades M^0 . Preferiblemente, dicha una o más unidades constitucionales M^2 se derivan mediante polimerización de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, metacrilato de etoxietilo (EOEMA), metacrilato de metilo (MMA), acrilatos de n -alquilo (comprendiendo el grupo n -alquilo 2-20 átomos de C), metacrilatos de n -alquilo (comprendiendo el grupo n -alquilo 2-20 átomos de C), etilacrilato de etoxietoxietilo (EEEEA), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de tetrahidrofurilo (THFMA), metacrilato de glicidilo (GMA), acrilato de 16-hidroxihexadecilo, metacrilato de 16-hidroxihexadecilo, acrilato de 18-hidroxi-octadecilo, metacrilato de 18-hidroxi-octadecilo, acrilato de 2-fenoxietilo (EGPEA), diacrilato-1 de bisfenol A EO/fenol (BPADA), metacrilato de 2-[3'-2'-H-benzotriazol-2'-il]-4'-hidroxifenil]etilo (BTPEM).

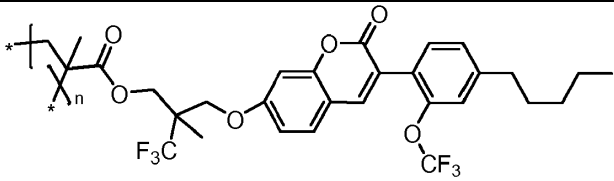
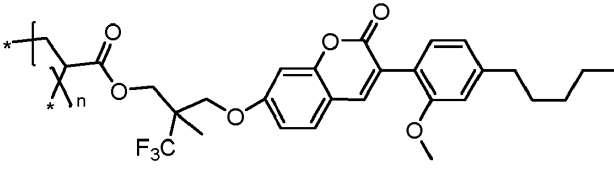
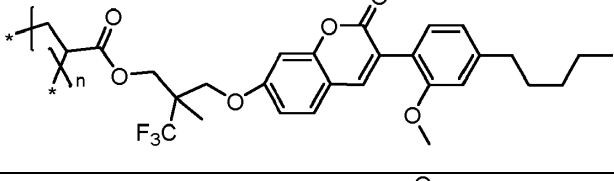
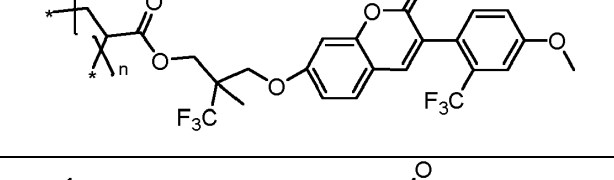
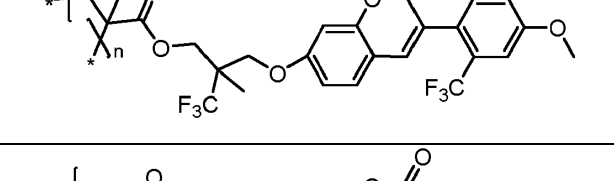
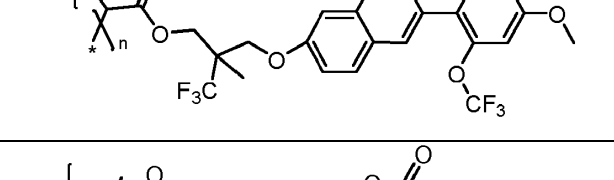
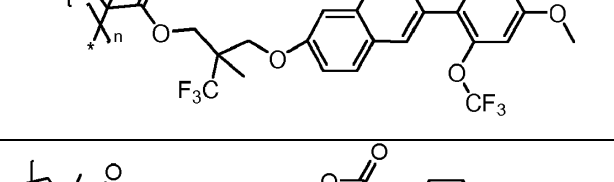
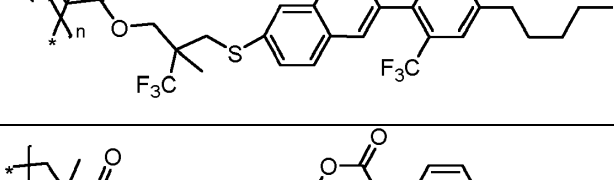
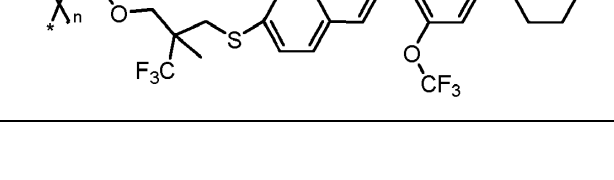
- 45 Alternativamente, el oligómero o polímero según la invención es un homopolímero, es decir un oligómero o polímero que comprende una o más unidades constitucionales M^0 de fórmula (5-p-1), en la que todas las unidades constitucionales M^0 son iguales.

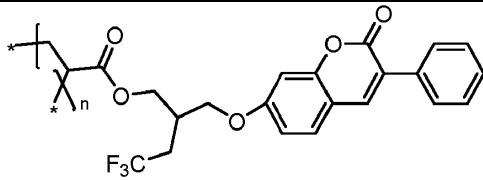
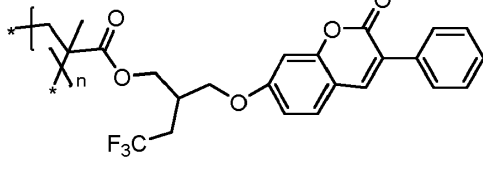
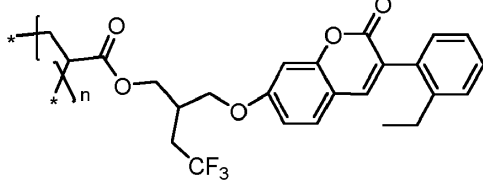
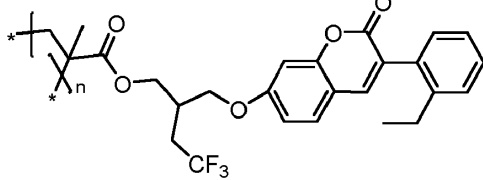
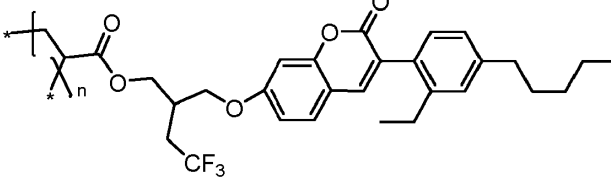
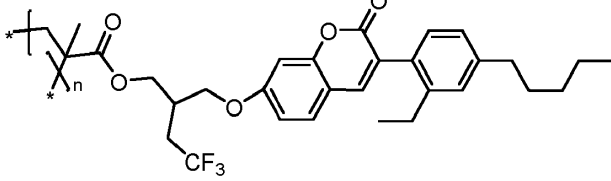
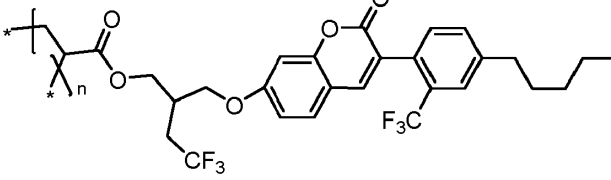
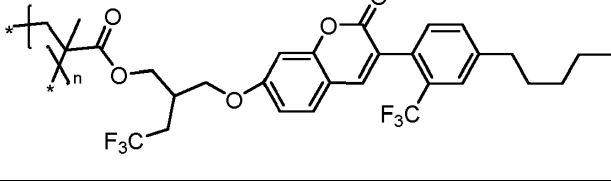
Los compuestos poliméricos a modo de ejemplo pueden seleccionarse de las siguientes fórmulas (P-001) a (P-201):

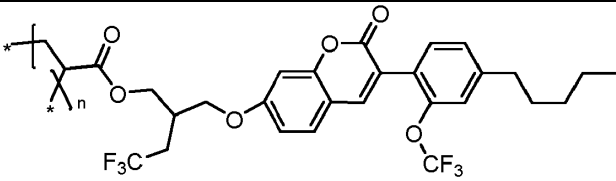
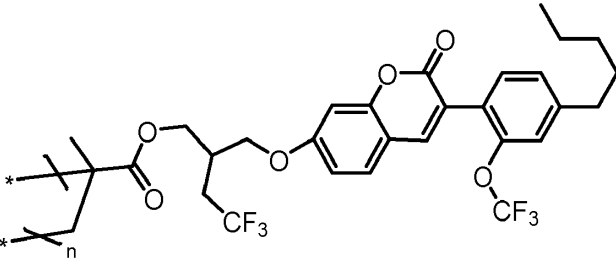
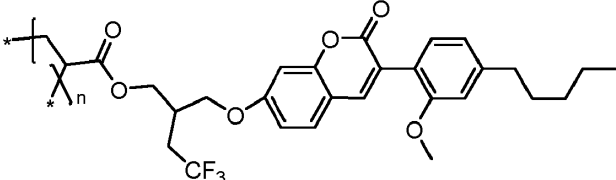
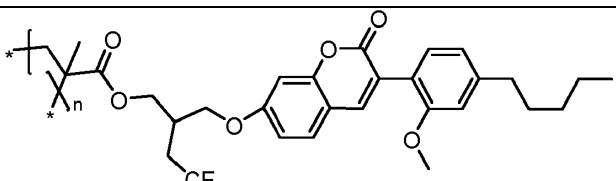
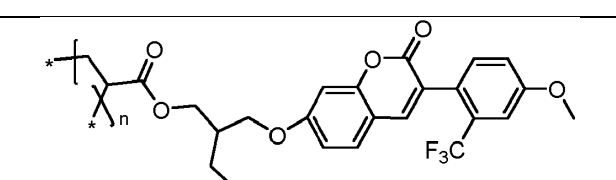
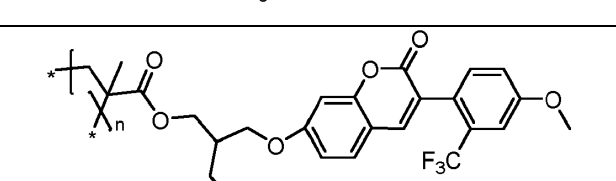
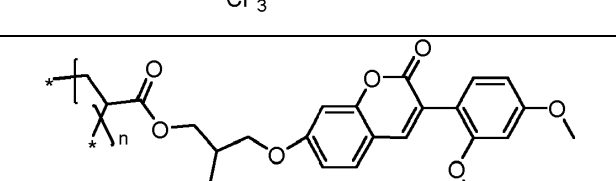
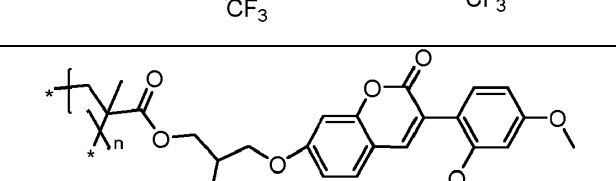
	P-001
	P-002
	P-003
	P-004
	P-005
	P-006
	P-007
	P-008
	P-009

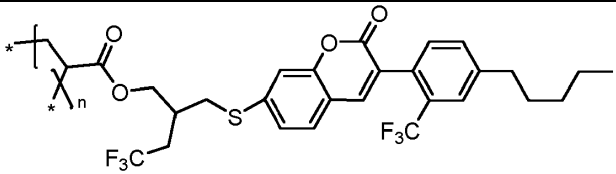
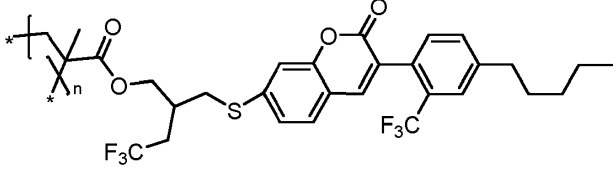
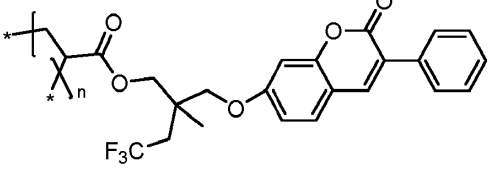
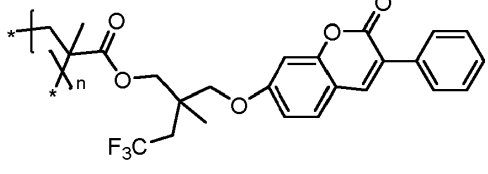
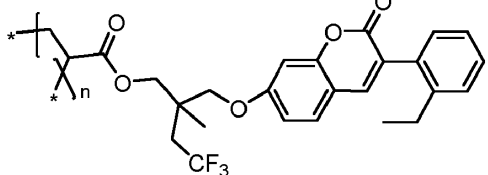
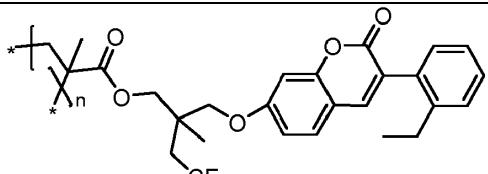
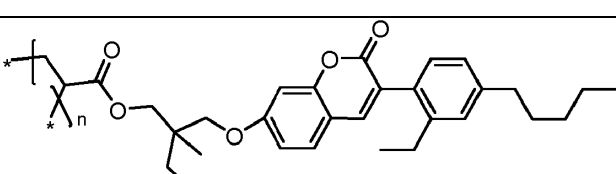
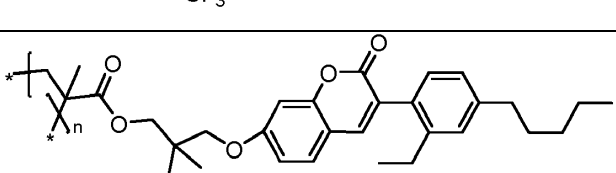
	P-010
	P-011
	P-012
	P-013
	P-014
	P-015
	P-016
	P-017
	P-018

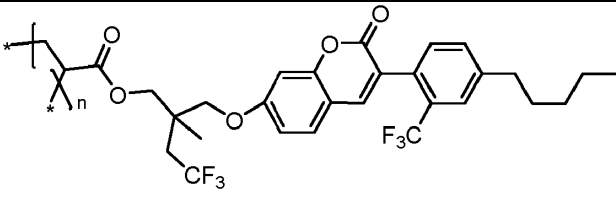
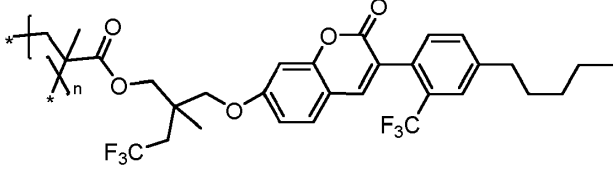
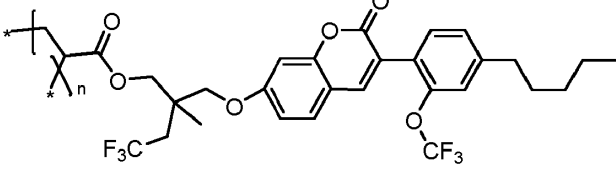
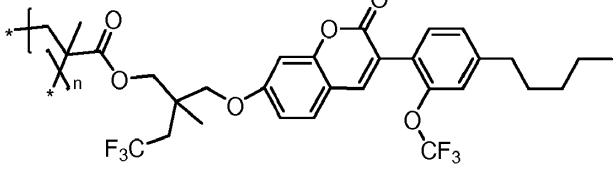
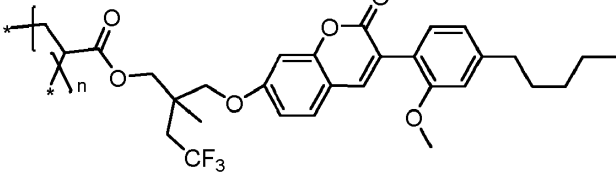
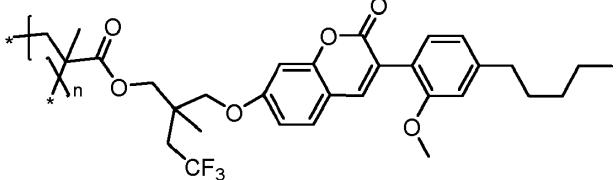
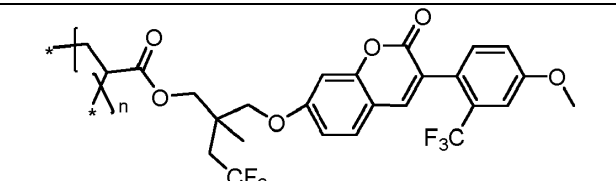
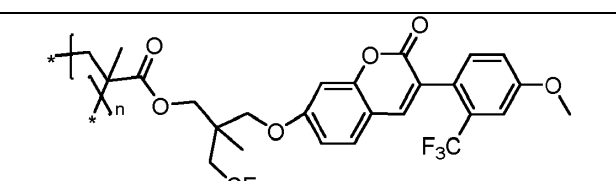
	P-019
	P-020
	P-021
	P-022
	P-023
	P-024
	P-025
	P-026
	P-027

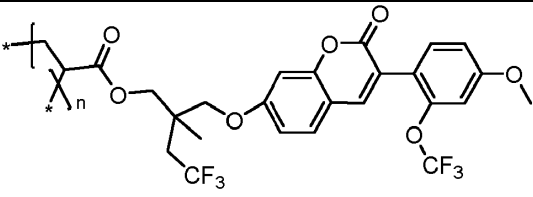
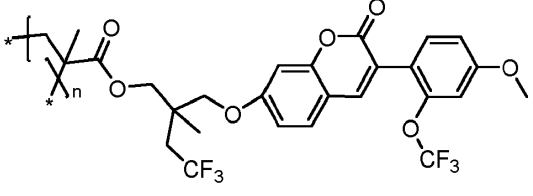
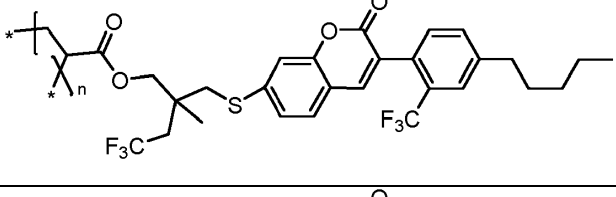
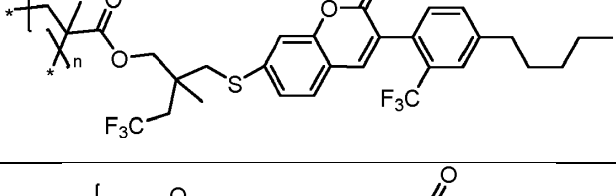
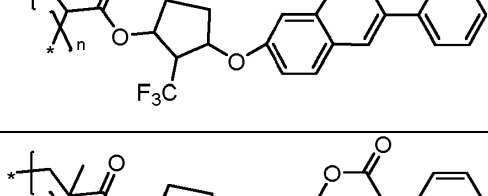
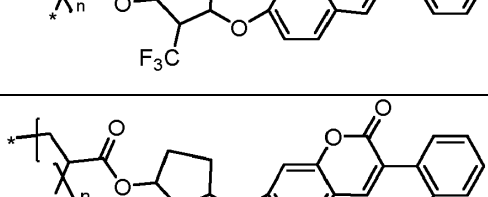
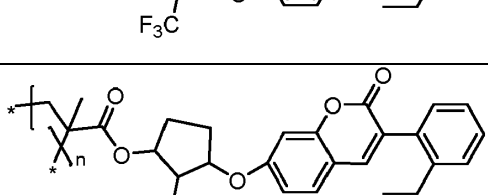
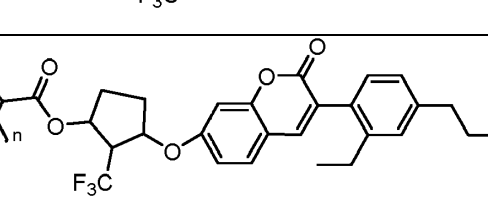
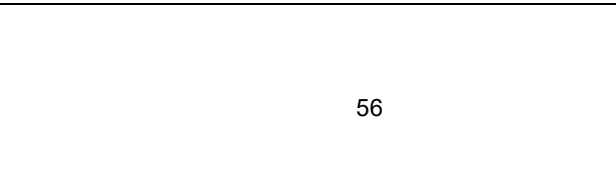
	P-028
	P-029
	P-030
	P-031
	P-032
	P-033
	P-034
	P-035
	P-036

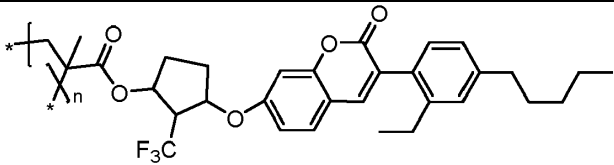
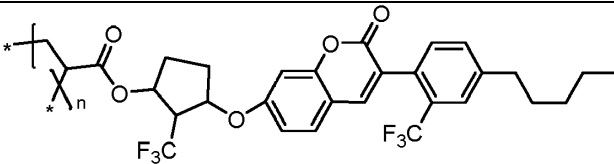
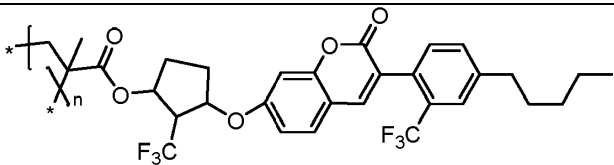
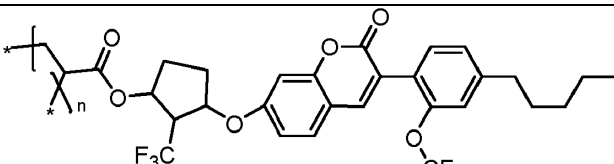
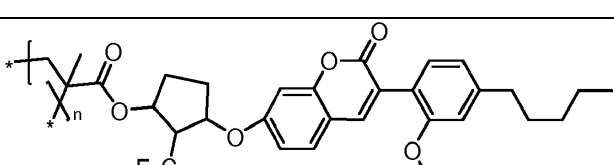
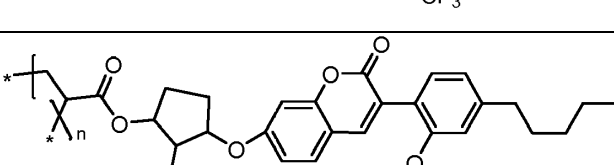
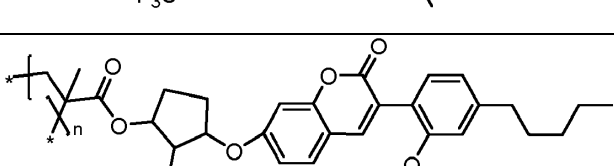
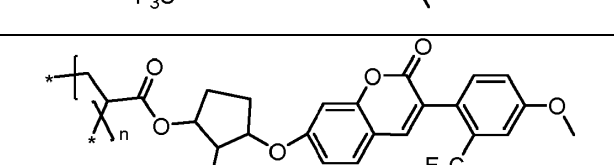
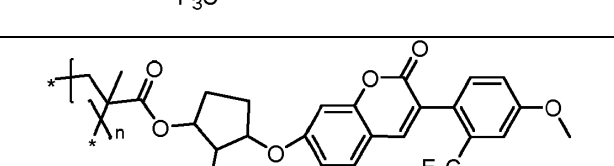
	P-037
	P-038
	P-039
	P-040
	P-041
	P-042
	P-043
	P-044

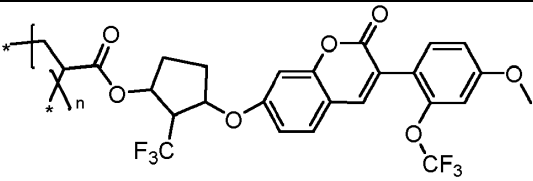
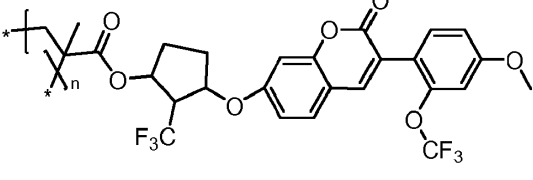
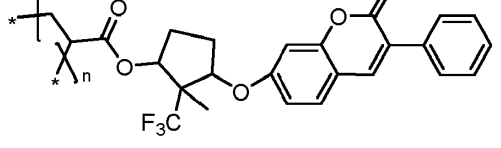
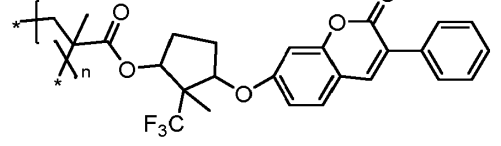
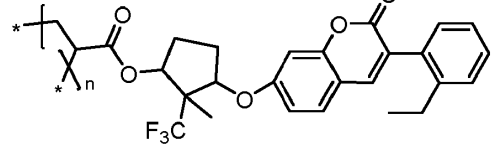
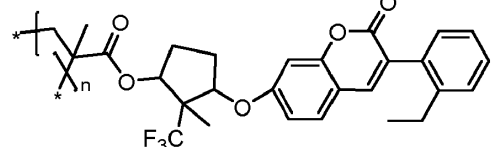
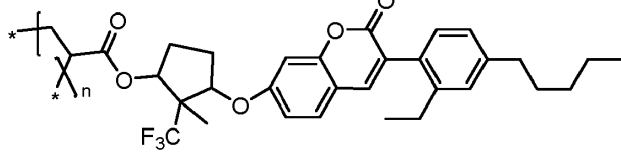
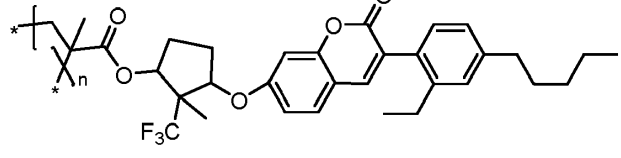
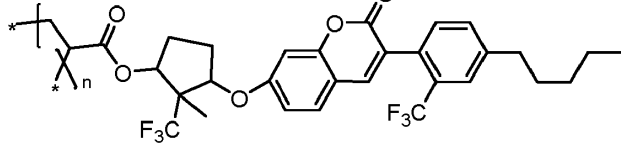
	P-045
	P-046
	P-047
	P-048
	P-049
	P-050
	P-051
	P-052

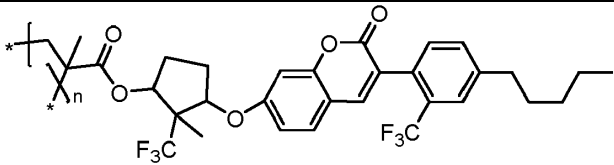
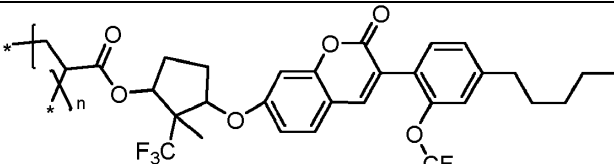
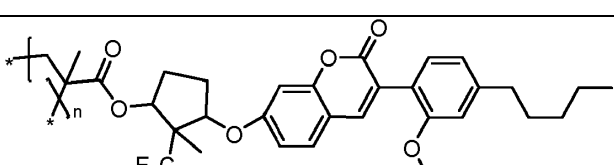
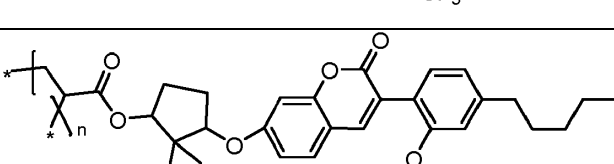
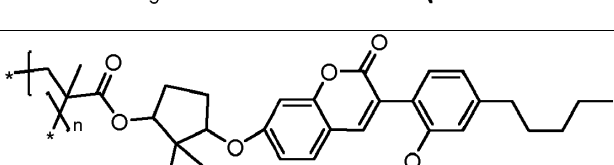
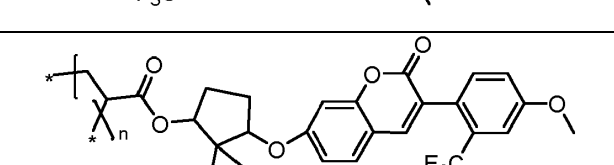
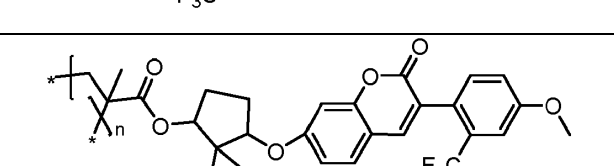
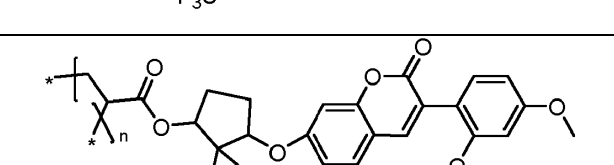
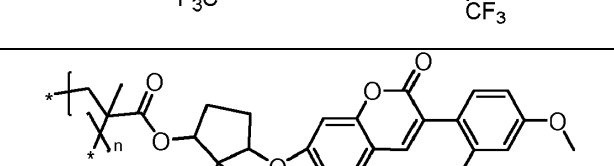
	P-053
	P-054
	P-055
	P-056
	P-057
	P-058
	P-059
	P-060

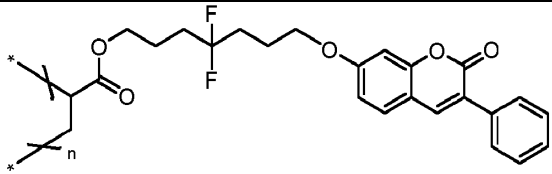
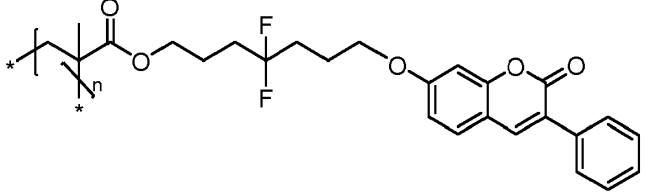
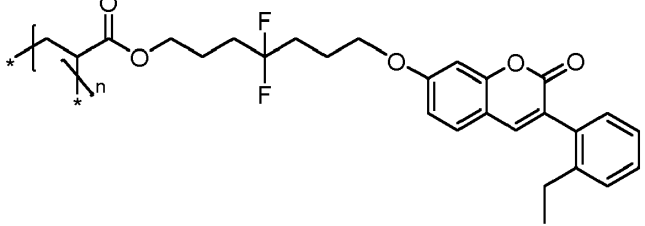
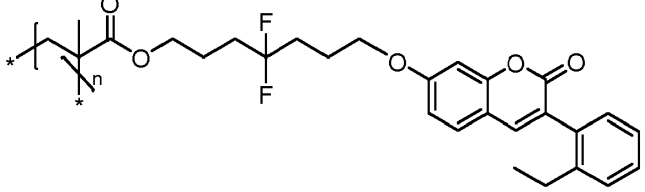
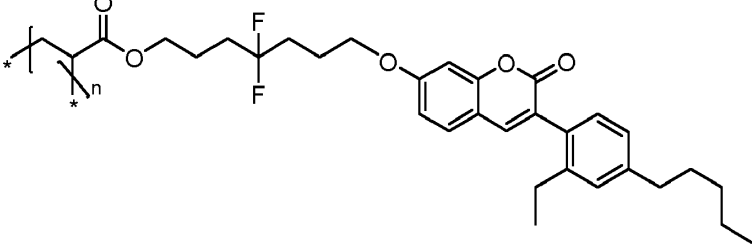
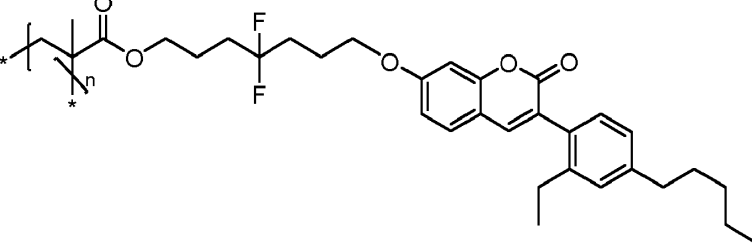
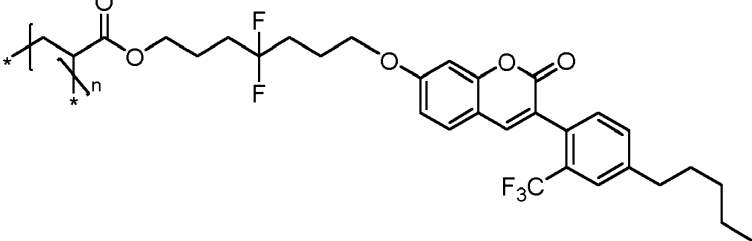
	P-061
	P-062
	P-063
	P-064
	P-065
	P-066
	P-067
	P-068

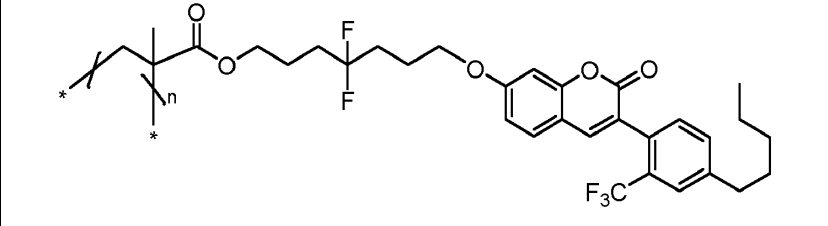
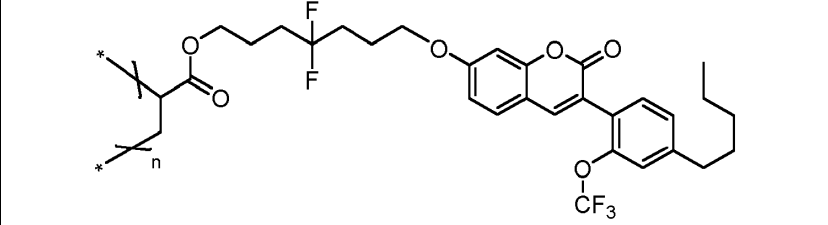
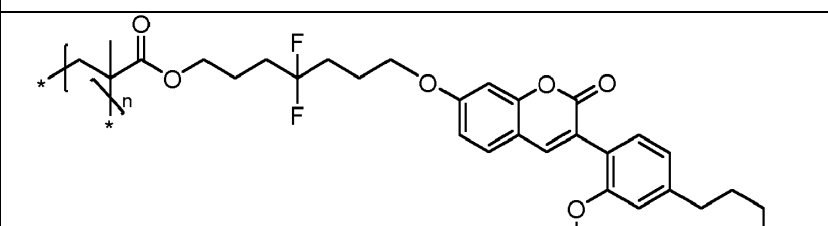
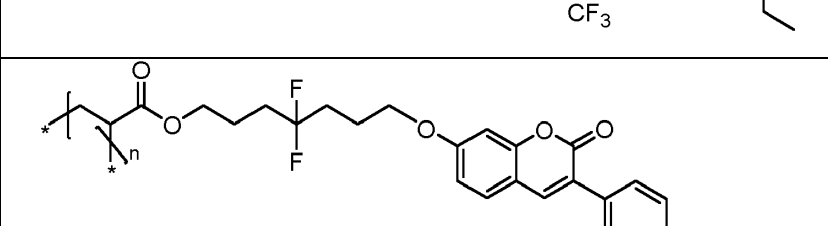
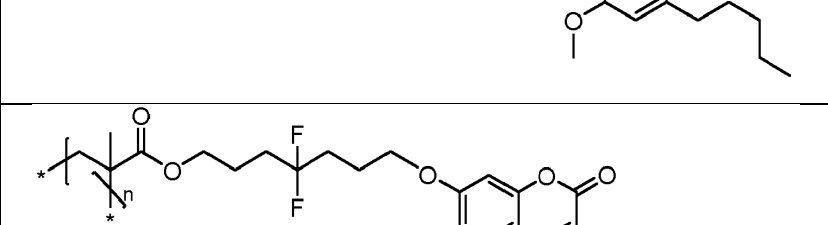
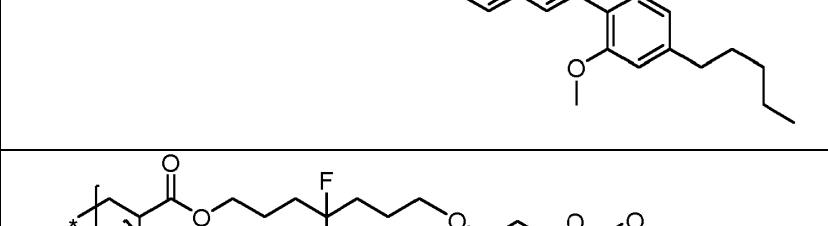
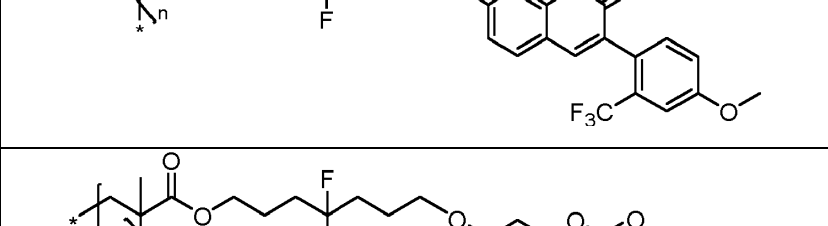
	P-069
	P-070
	P-071
	P-072
	P-073
	P-074
	P-075
	P-076
	P-077

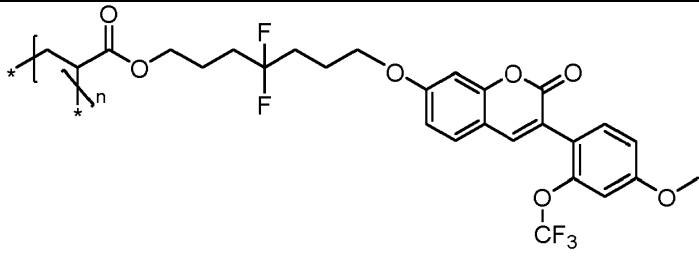
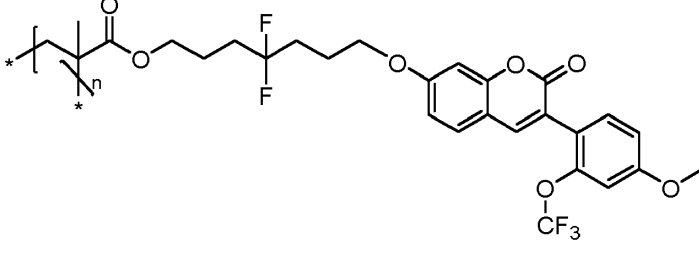
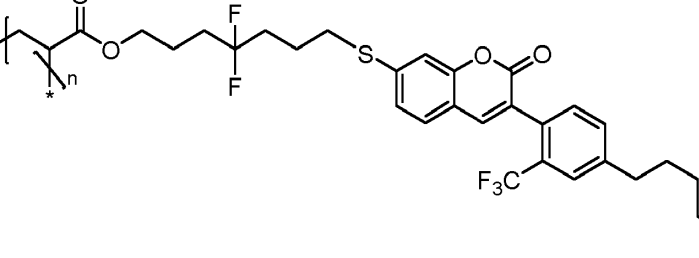
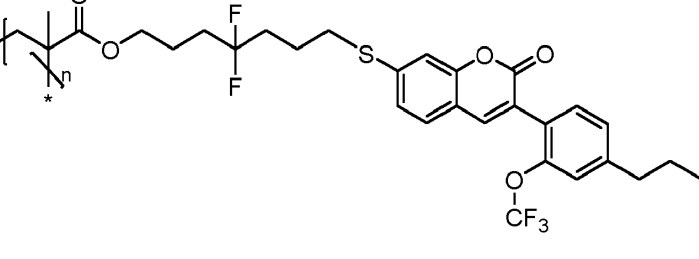
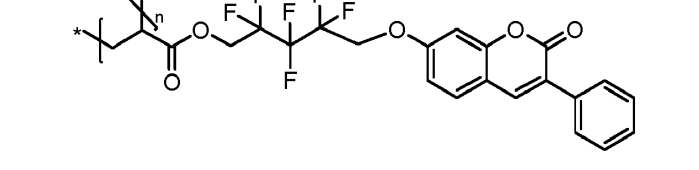
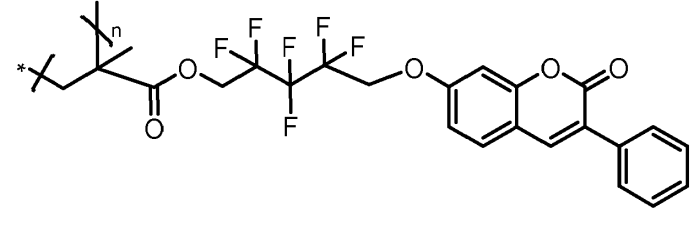
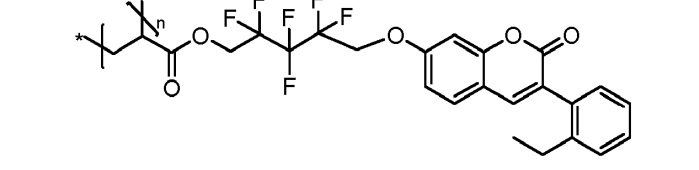
	P-078
	P-079
	P-080
	P-081
	P-082
	P-083
	P-084
	P-085
	P-086

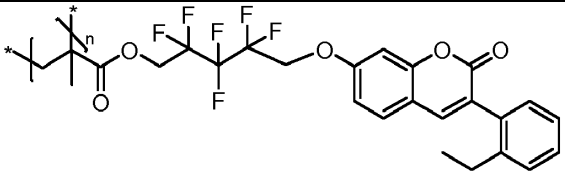
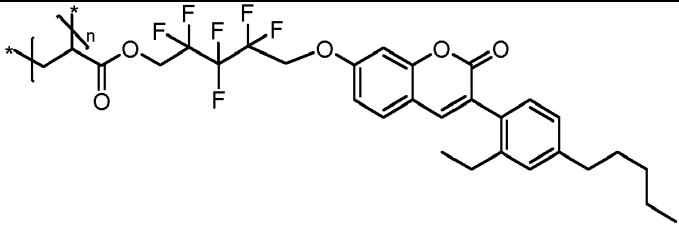
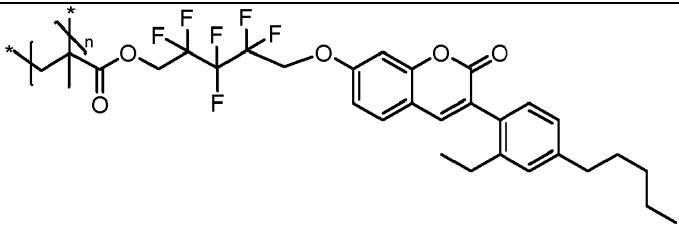
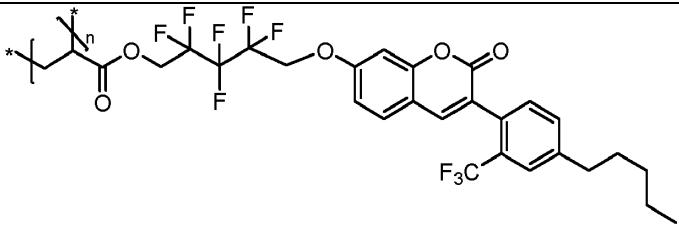
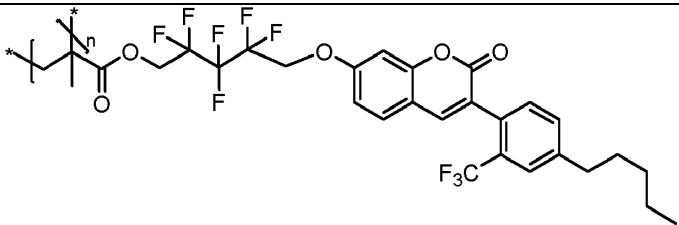
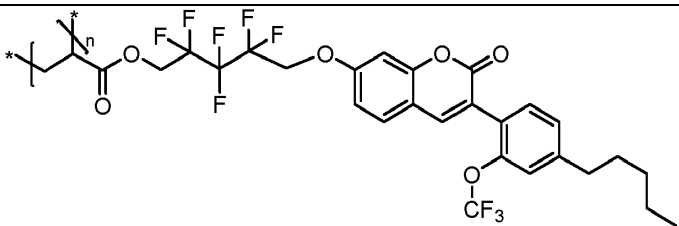
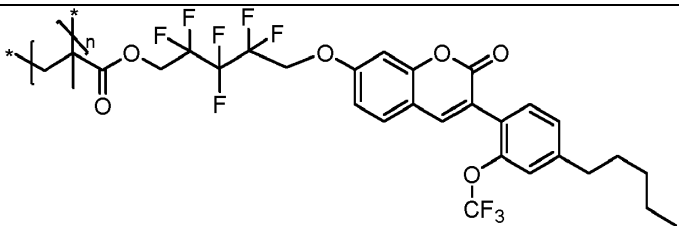
	P-087
	P-088
	P-089
	P-090
	P-091
	P-092
	P-093
	P-094
	P-095

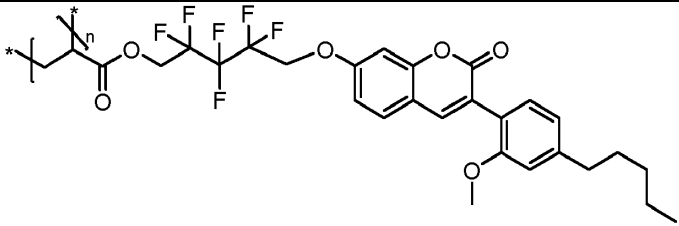
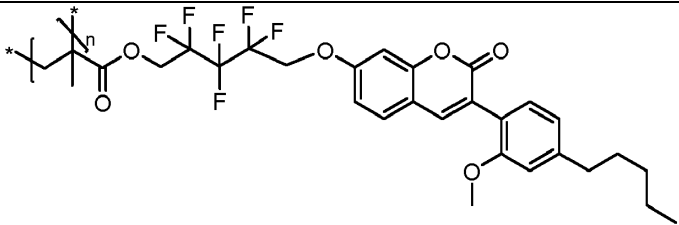
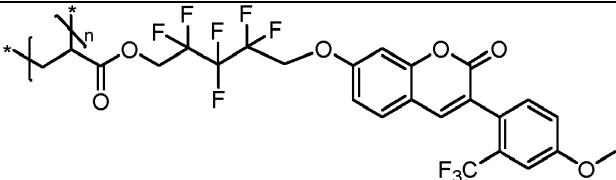
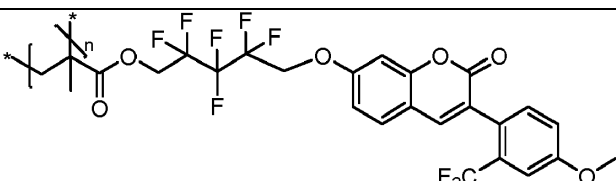
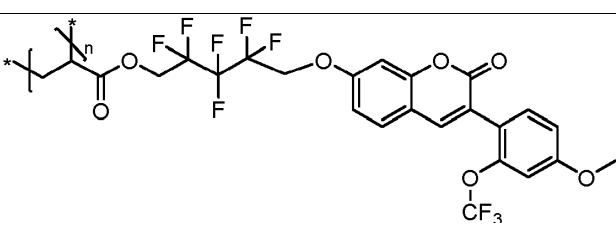
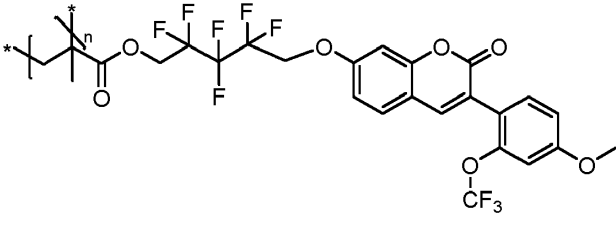
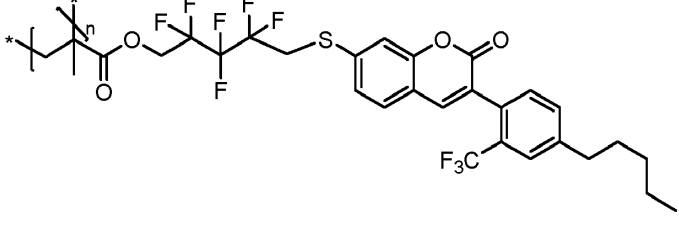
	P-096
	P-097
	P-098
	P-099
	P-100
	P-101
	P-102
	P-103
	P-104

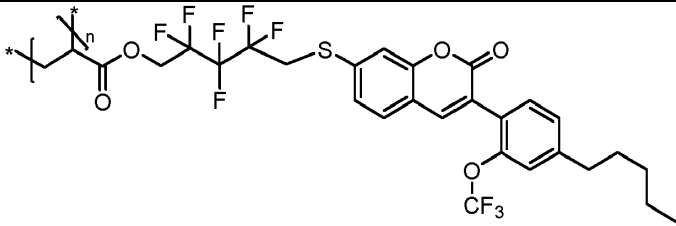
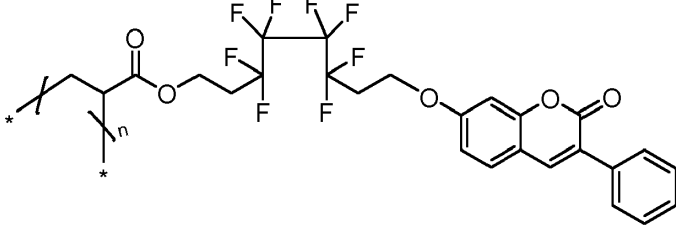
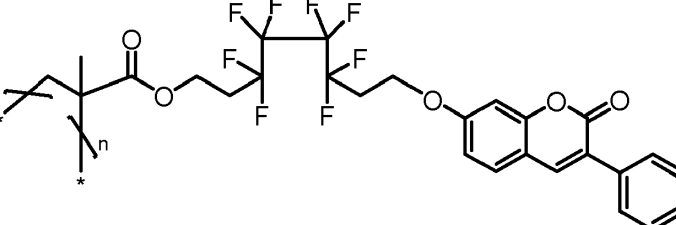
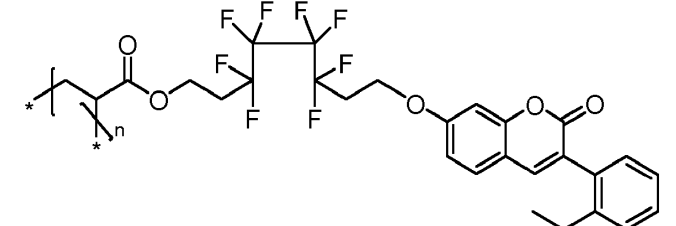
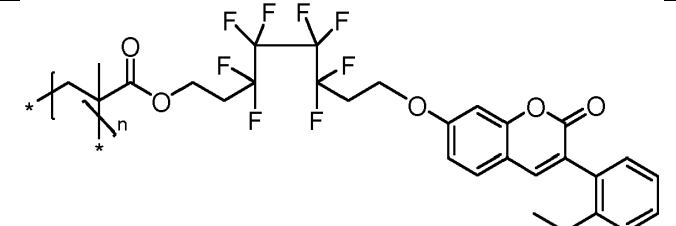
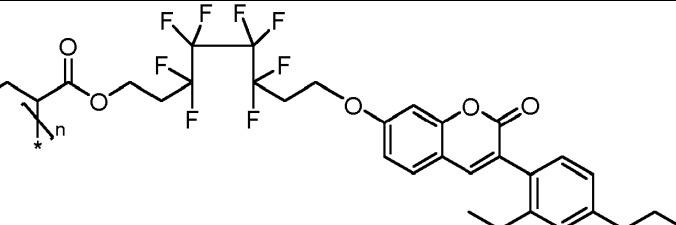
	P-105
	P-106
	P-107
	P-108
	P-109
	P-110
	P-111

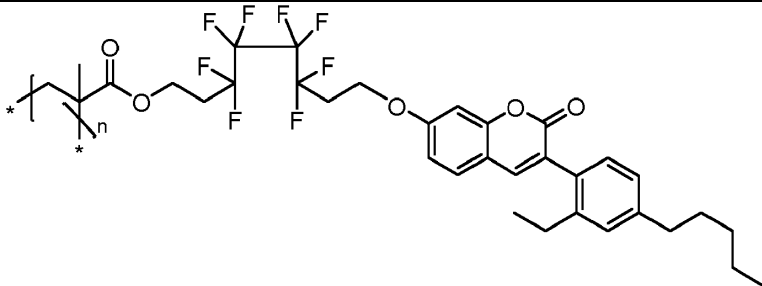
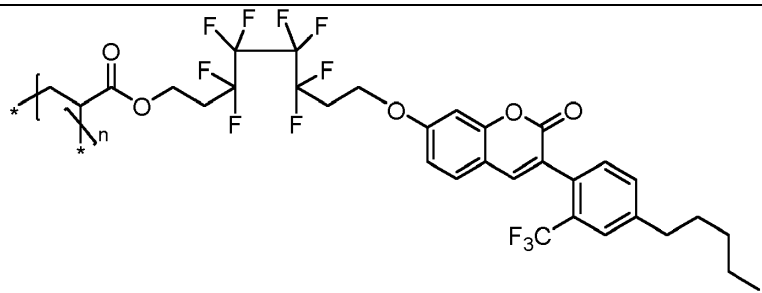
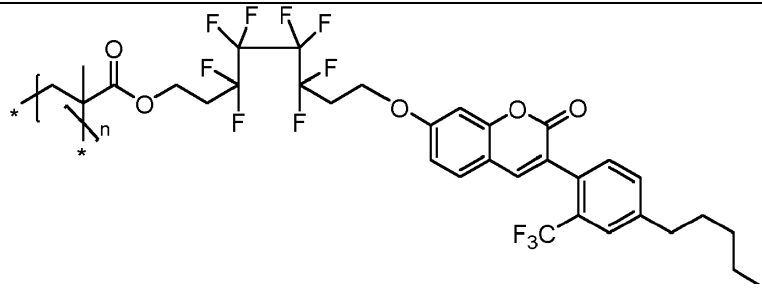
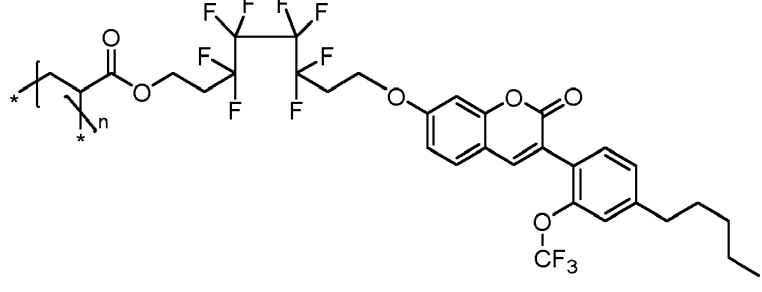
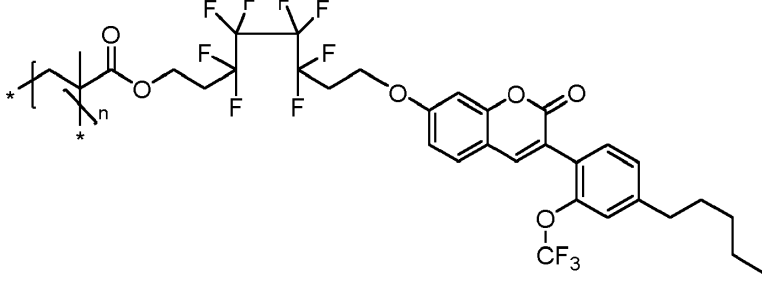
	P-112
	P-113
	P-114
	P-115
	P-116
	P-117
	P-118

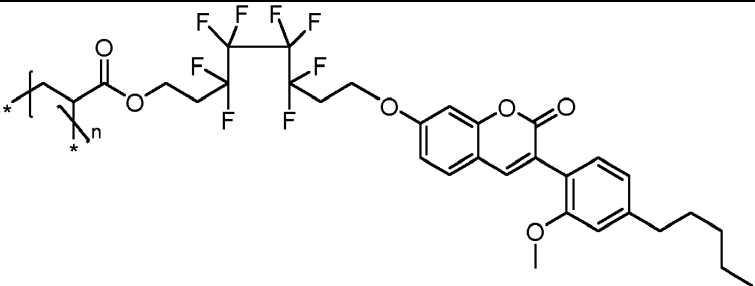
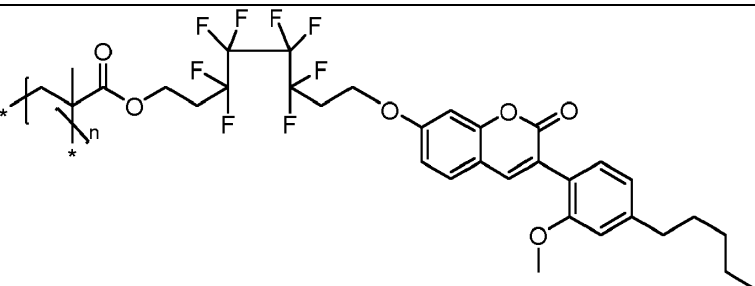
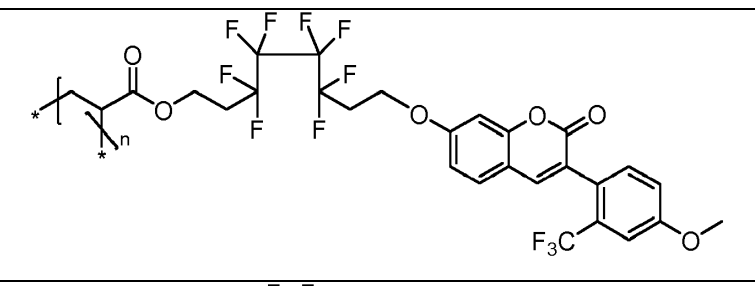
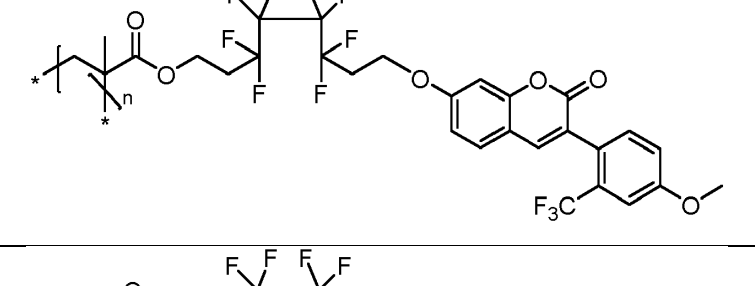
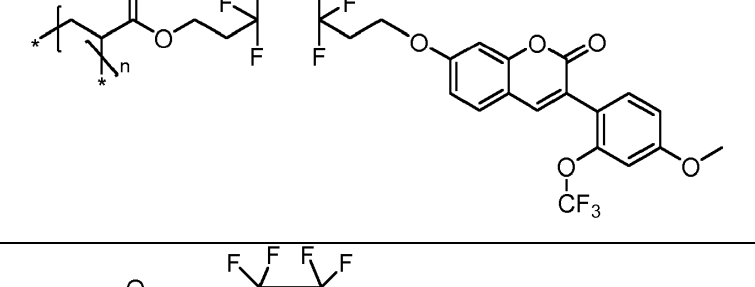
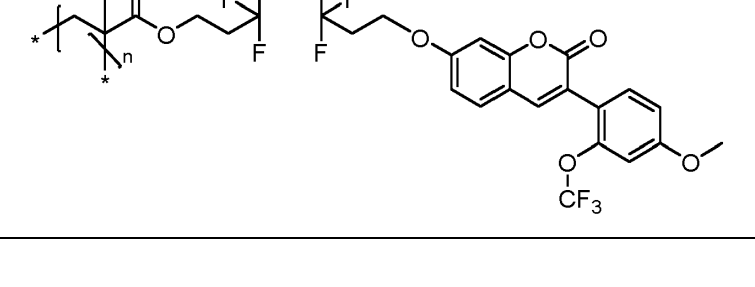
	P-119
	P-120
	P-121
	P-122
	P-123
	P-124
	P-125

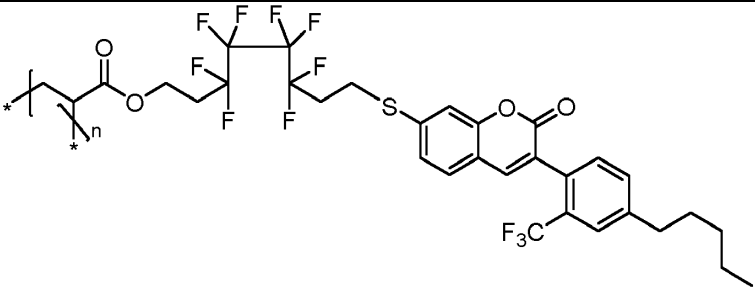
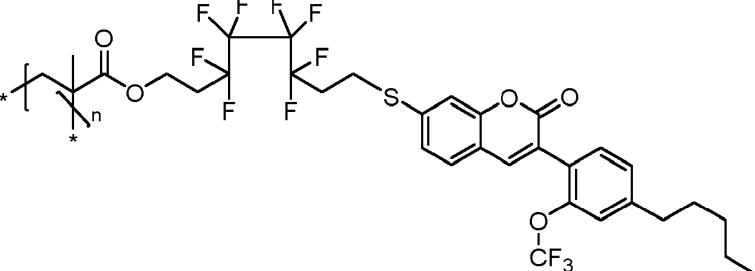
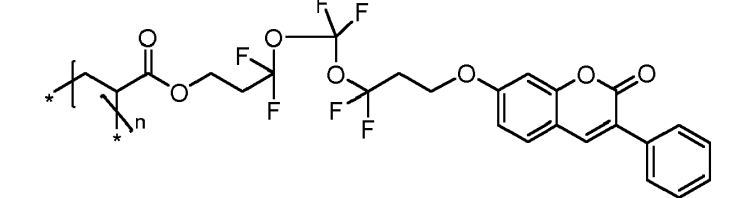
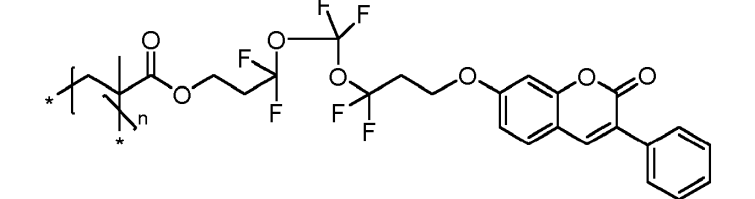
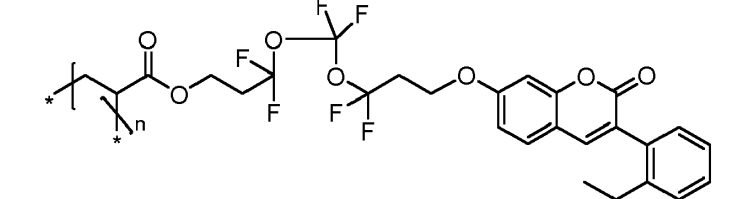
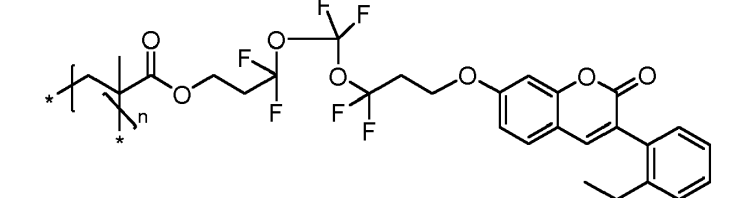
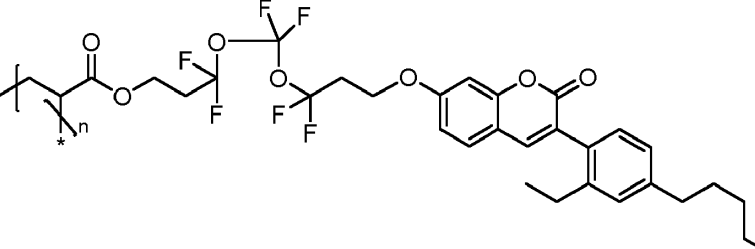
	P-126
	P-127
	P-128
	P-129
	P-130
	P-131
	P-132

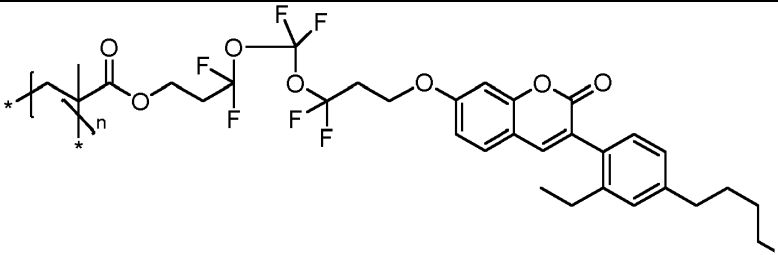
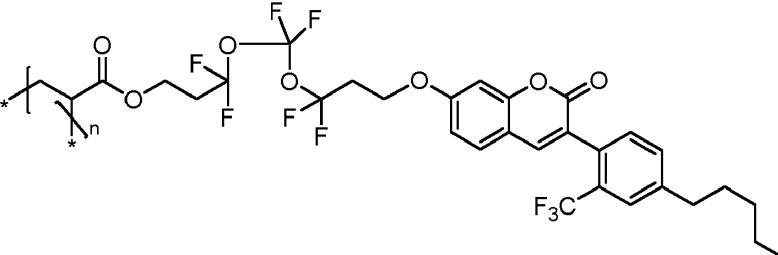
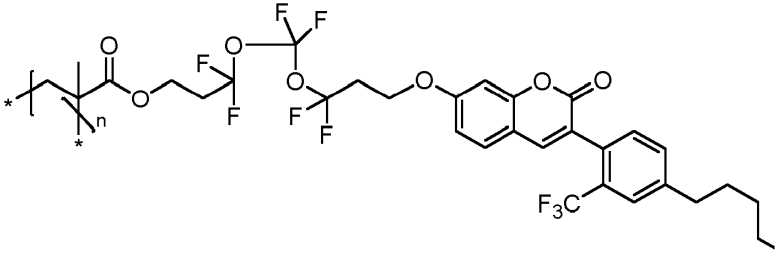
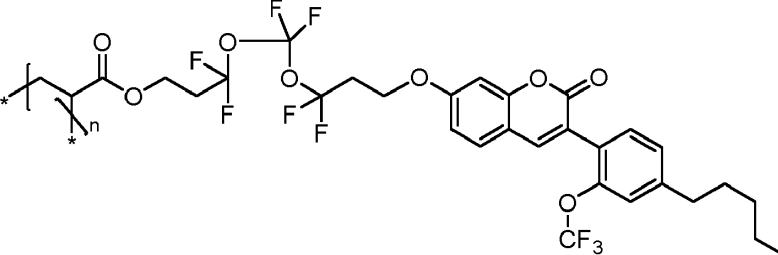
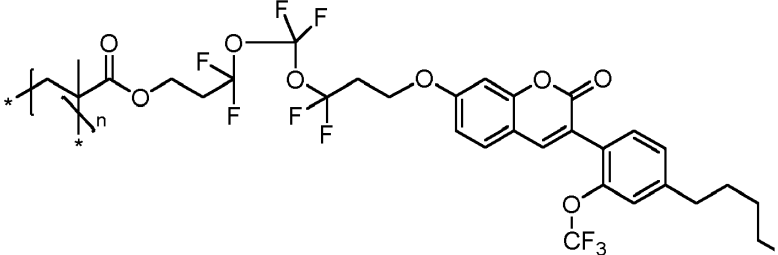
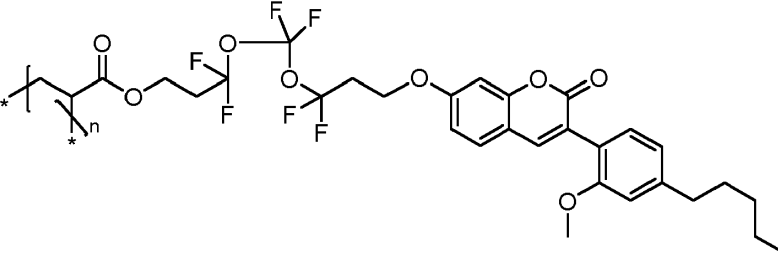
	P-133
	P-134
	P-135
	P-136
	P-137
	P-138
	P-139

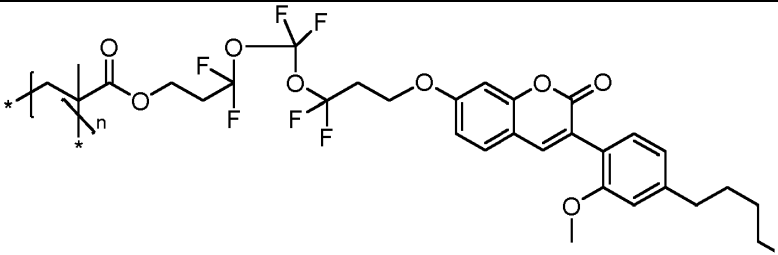
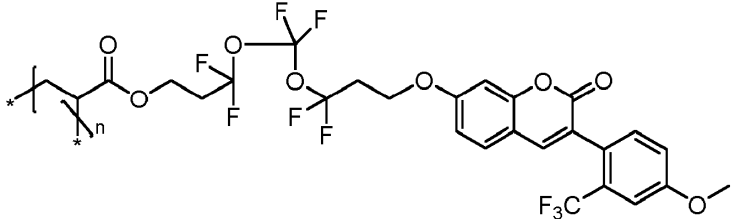
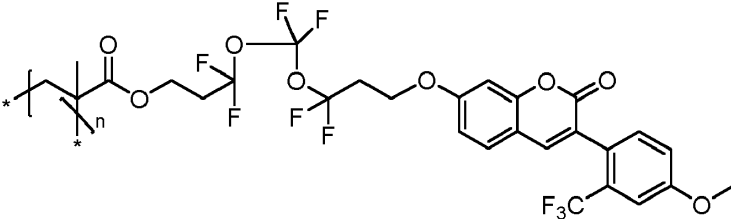
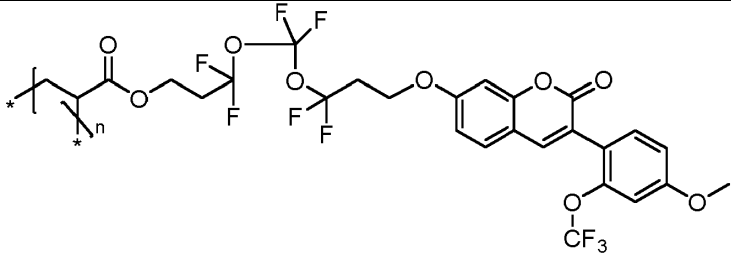
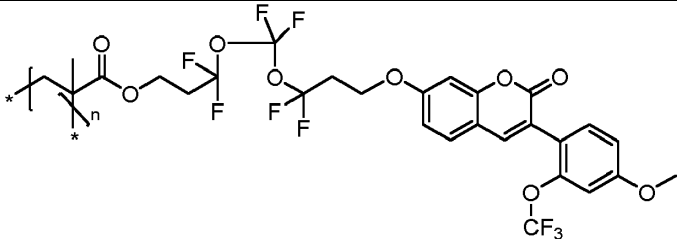
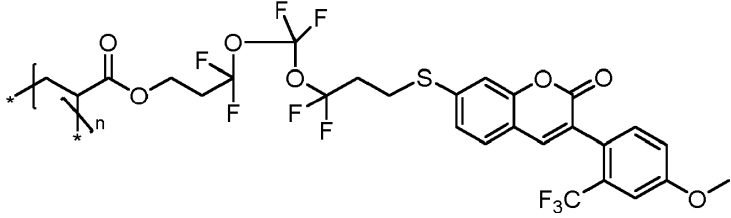
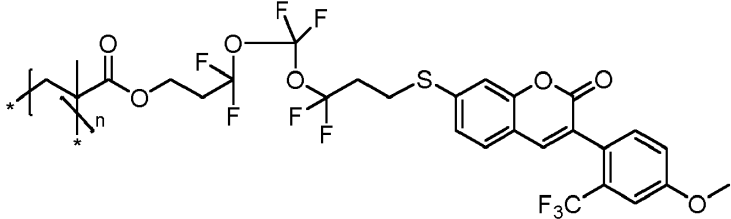
	P-140
	P-141
	P-142
	P-143
	P-144
	P-145

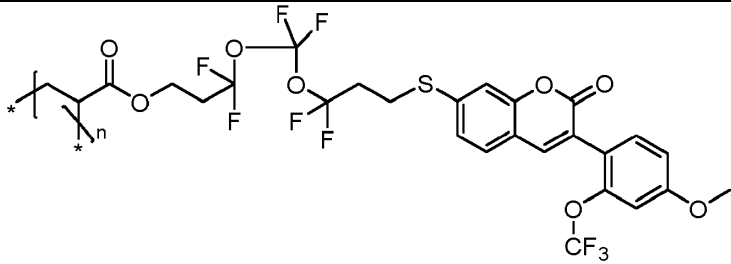
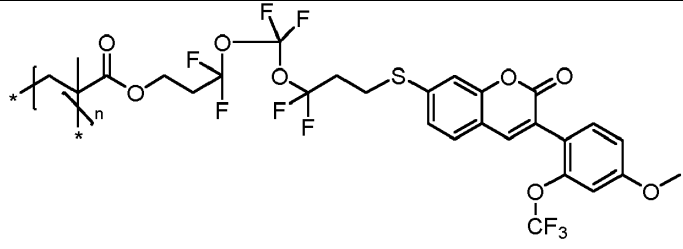
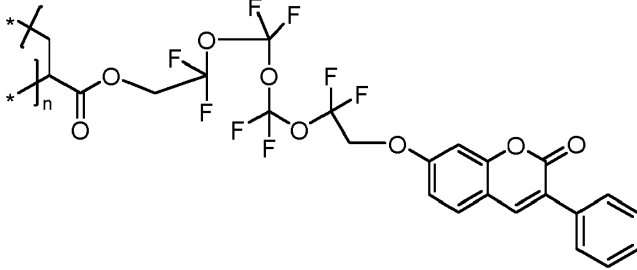
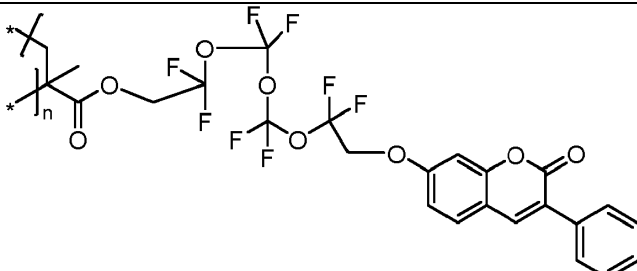
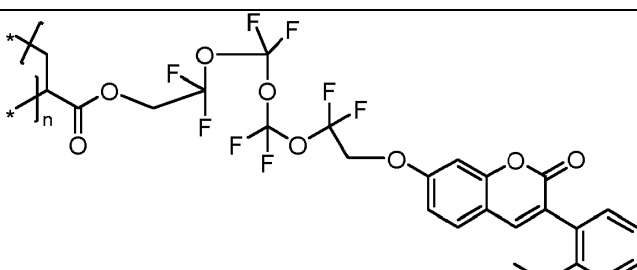
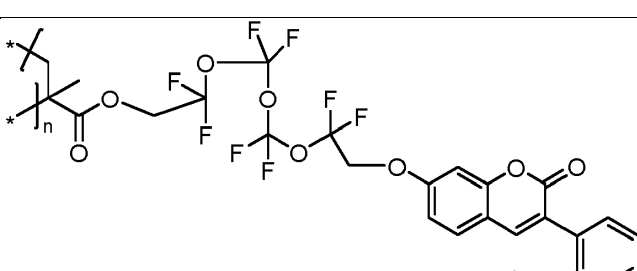
	P-146
	P-147
	P-148
	P-149
	P-150

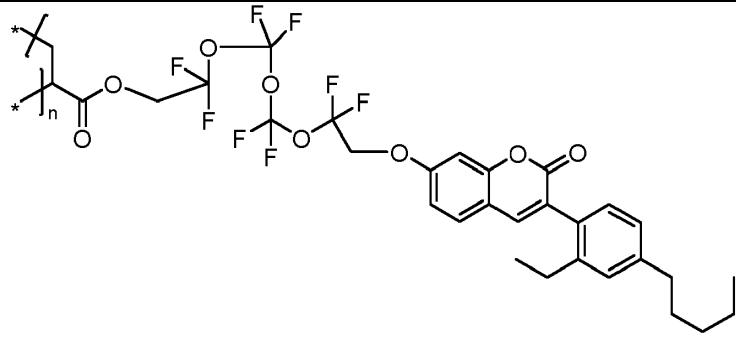
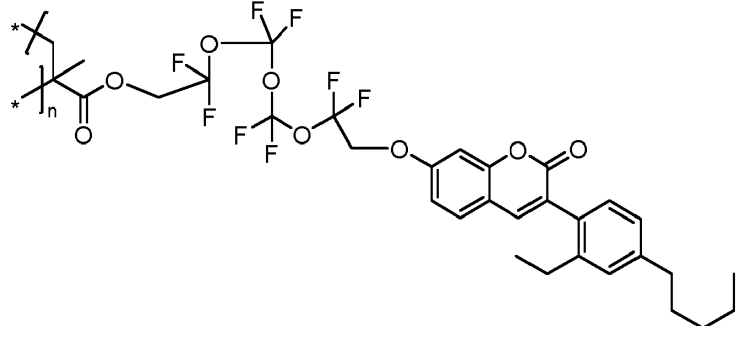
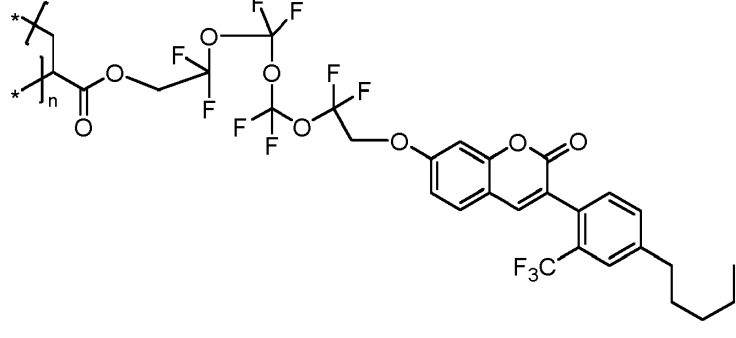
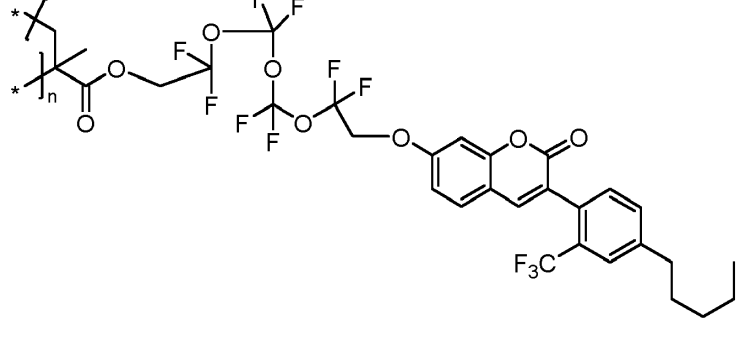
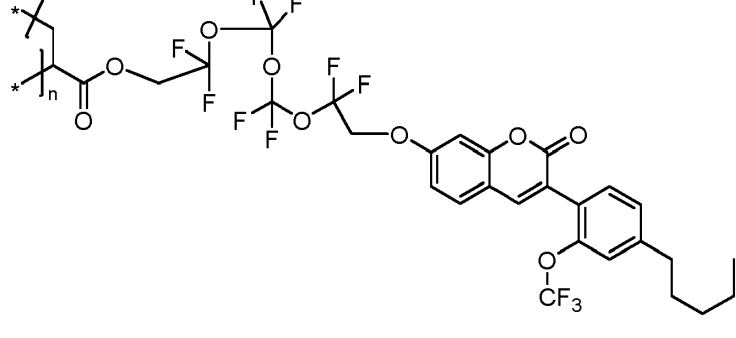
	P-151
	P-152
	P-153
	P-154
	P-155
	P-156

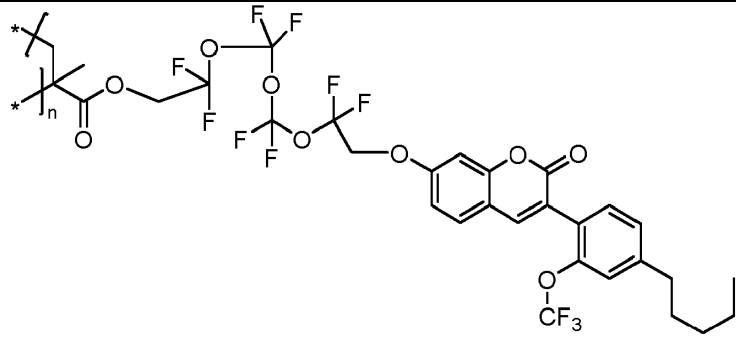
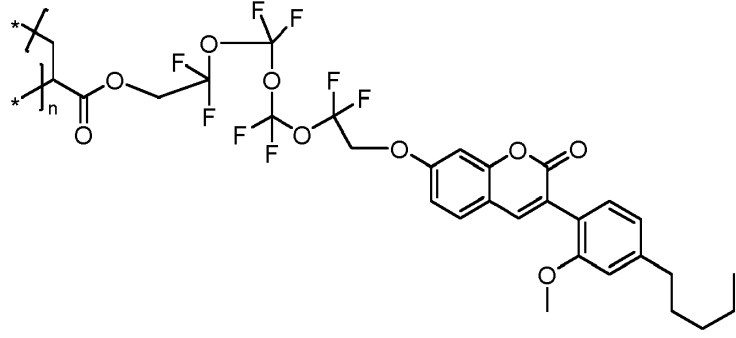
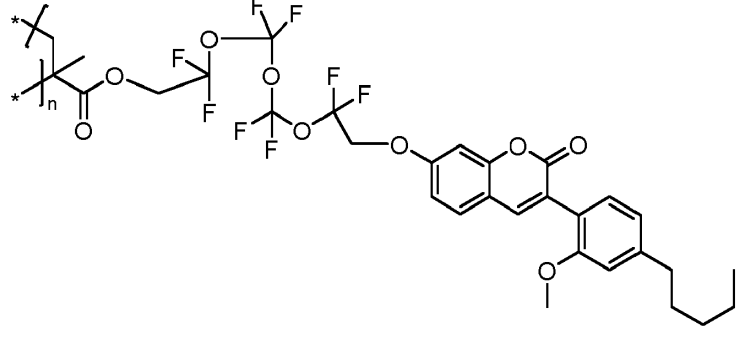
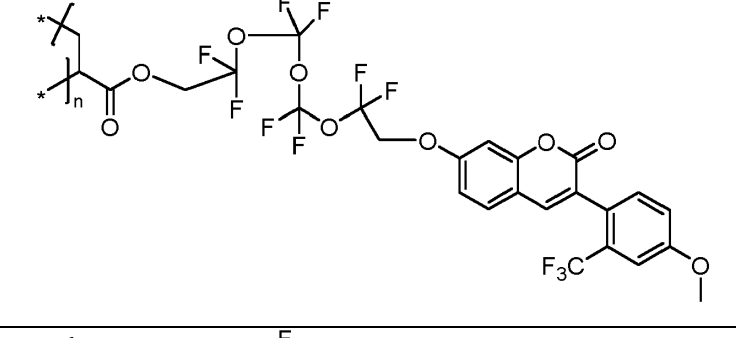
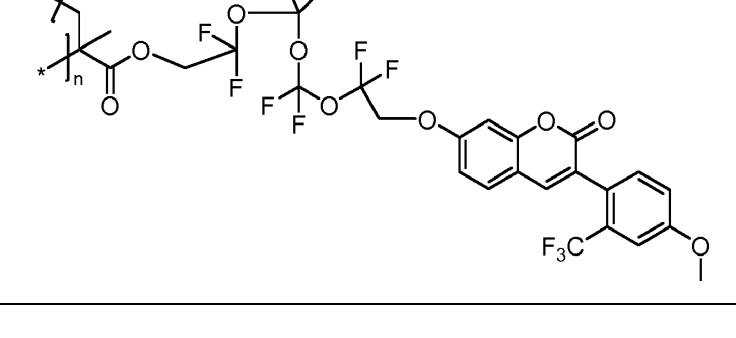
	P-157
	P-158
	P-159
	P-160
	P-161
	P-162
	P-163

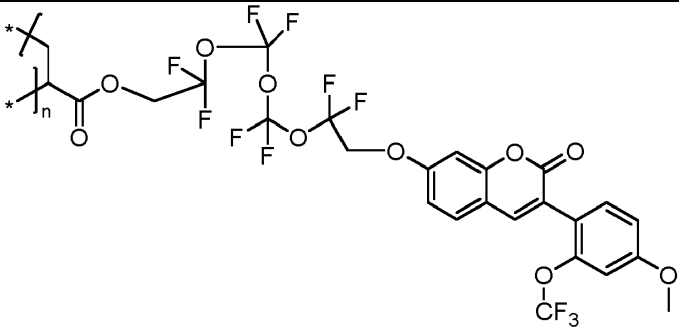
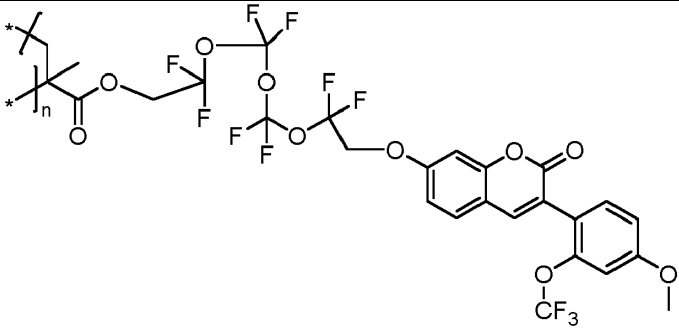
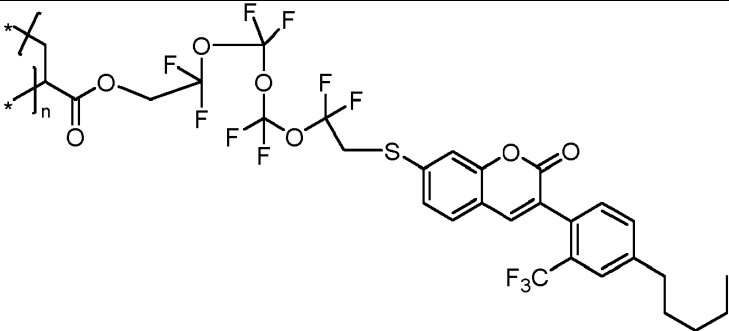
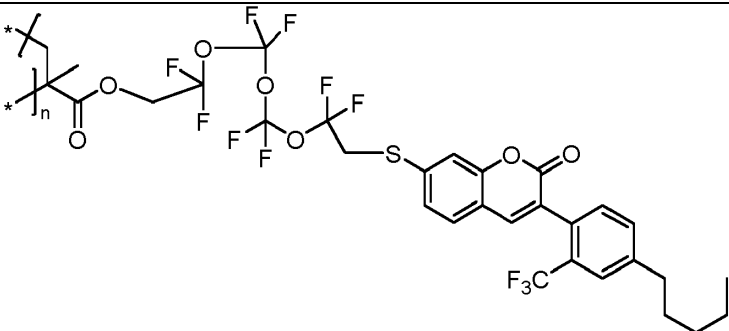
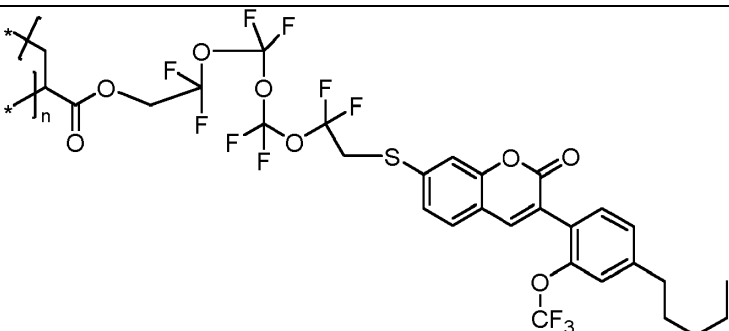
	P-164
	P-165
	P-166
	P-167
	P-168
	P-169

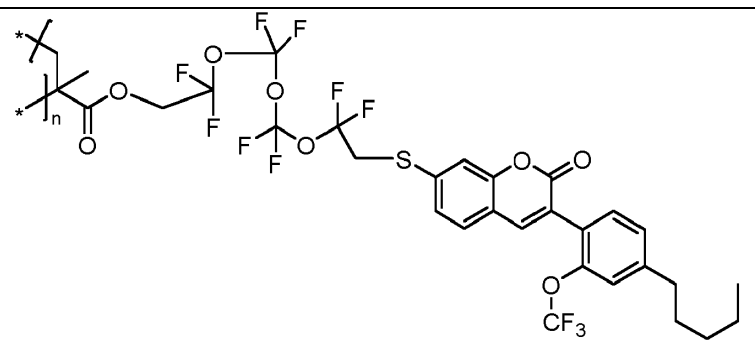
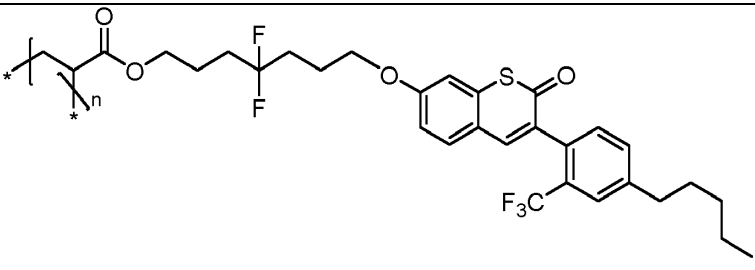
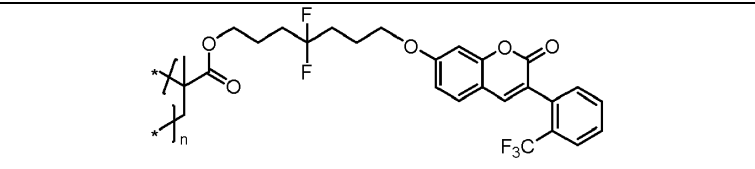
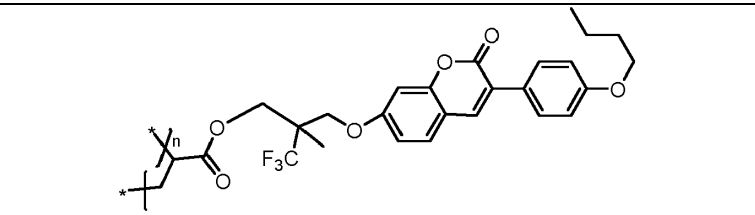
	P-170
	P-171
	P-172
	P-173
	P-174
	P-175
	P-176

	P-177
	P-178
	P-179
	P-180
	P-181
	P-182

	P-183
	P-184
	P-185
	P-186
	P-187

	P-188
	P-189
	P-190
	P-191
	P-192

	P-193
	P-194
	P-195
	P-196
	P-197

	P-198
	P-199
	P-200
	P-201

La letra n da el grado de polimerización tal como se explicó anteriormente.

Preferiblemente un copolímero según la invención tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente comprende la una o más unidades constitucionales M^0 en una razón molar m_1 y la una o más unidades constitucionales M^2 en una razón molar m_2 , en la que la razón $m_1 : m_2$ es de al menos 0,01 y como máximo de 100.

- 5 Los oligómeros o polímeros según la invención tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible pueden estar reticulados.

Los oligómeros y polímeros de la presente invención pueden obtenerse mediante cualquier método adecuado. Sin embargo, se prefiere que los presentes oligómeros y polímeros se obtengan mediante polimerización por radicales, en la que la reacción de polimerización se inicia por medio de un iniciador de polimerización por radicales adecuado. Para los fines de la presente invención, el tipo de iniciador de polimerización por radicales no está limitado particularmente y puede ser cualquier compuesto de generación de radicales adecuado. Tales compuestos los conoce bien el experto. Los iniciadores de polimerización adecuados pueden seleccionarse de iniciadores o fotoiniciadores térmicos, es decir, compuestos que generan radicales mediante la exposición a calor o irradiación con luz de una longitud de onda adecuada. Pueden seleccionarse ejemplos de iniciadores de polimerización térmica adecuados de los grupos de compuestos que comprenden uno o más grupos peróxido, es decir, compuestos que comprenden un grupo $-O-O-$, y/o compuestos que comprenden uno o más grupos azo, es decir compuestos que comprende un grupo $-N=N-$.

Los iniciadores de polimerización adecuados que comprenden uno o más grupos peróxido pueden seleccionarse, por ejemplo, de los grupos que consisten en (peroxi-2-etil-hexanoate) de t-butilo, peroxidicarbonato de di-(terc-butilciclohexilo) y peróxido de benzoílo.

- 20 Los iniciadores de polimerización adecuados que comprenden uno o más grupos azo pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en 1,1'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) y 2,2'-azobis(ciclohexanocarbonitrilo) (AIBN).

Un ejemplo adecuado de un fotoiniciador es dimetilaminobenzoato/alcanforquinona.

Si un fotoiniciador se usa como iniciador de polimerización, se prefiere que la longitud de onda requerida para descomponer dicho fotoiniciador sea diferente de la longitud de onda necesaria para irradiar el compuesto de la presente solicitud con el fin de cambiar sus propiedades ópticas.

5 Preferiblemente, los iniciadores de radicales se usan en una cantidad de al menos 0,0001 eq y de como máximo 0,1 eq del monómero principal. Tales iniciadores de radicales podrían ser iniciadores térmicos, por ejemplo azobisisobutironitrilo (AIBN) o iniciadores fotoquímicos como dimetilaminobenzoato/alcanforquinona.

La presente invención también se refiere a una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I') tal como se describió o se describió de manera preferible anteriormente y/o un oligómero o polímero tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente.

10 Una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I') tal como se describió o se describió de manera preferible anteriormente y un oligómero o polímero tal como se describió anteriormente se usa principalmente para la síntesis de copolímeros de bloque con la condición de que al oligómero o polímero le quede al menos un grupo reactivo que pueda reaccionar con los monómeros.

Dependiendo del uso deseado, tal composición puede comprender componentes diferentes adicionales. Tales componentes adicionales pueden seleccionarse, por ejemplo, del grupo que consiste en absorbentes de UV, antioxidantes y agentes de reticulación.

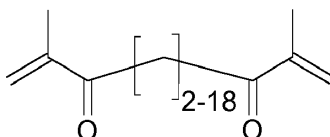
Las composiciones pueden incluir o comprender, consistir esencialmente en o consistir en dichos constituyentes requeridos u opcionales. Todos los compuestos o componentes que pueden usarse en las composiciones o bien se conocen y están disponibles comercialmente o bien pueden sintetizarse mediante procedimientos conocidos.

20 El absorbente de UV que puede usarse en la presente composición no está limitado particularmente y puede seleccionarse fácilmente de los conocidos generalmente por el experto. Los absorbentes de UV adecuados en general se caracterizan por ser compuestos insaturados, preferiblemente compuestos que comprenden uno o más seleccionados del grupo que consiste en grupos olefinicos, grupos arilo y grupos heteroarilo; estos grupos pueden estar presentes en cualquier combinación.

25 Los absorbentes de UV adecuados para su uso en la presente composición pueden seleccionarse, por ejemplo, de aquellos que comprenden un grupo seleccionado de benzotriazol, benzofenona y triazina. Se dan a conocer absorbentes de UV adecuados, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.290.892; 5.331.073 y 5.693.095.

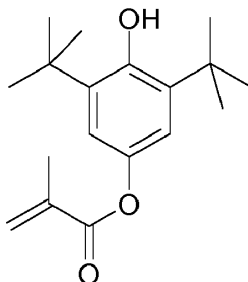
Pueden usarse agentes de reticulación adecuados para conferir propiedades elastoméricas a la presente composición y a los artículos producidos con ella. Normalmente puede usarse cualquier monómero di o trifuncional adecuado como agente de reticulación. El experto generalmente conoce bien tales monómeros.

El agente de reticulación preferido puede seleccionarse del siguiente grupo de compuestos



Se prefiere particularmente dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

35 Los antioxidantes adecuados son derivados de acrilato de fenilo que portan un resto de fenol impedido. Un antioxidante preferido es



Los compuestos de fórmula (I) según la invención y sus oligómeros o polímeros tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente son particularmente muy adecuados para su uso en dispositivos ópticamente activos.

Por tanto, la presente invención también se refiere a artículos, por ejemplo piezas en bruto que pueden transformarse en dispositivos ópticamente activos que comprenden al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o al menos un oligómero o polímero tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente.

- 5 Los artículos preferidos son piezas en bruto que pueden transformarse en dispositivos ópticamente activos o los dispositivos ópticamente activos como tales. Los dispositivos ópticamente activos preferidos son dispositivos oftálmicos. Los ejemplos de tales dispositivos oftálmicos incluyen lentes, queratoprótesis y anillos o implantes corneales. Más preferiblemente, dicho artículo es una pieza en bruto que puede transformarse en un implante ocular o el implante ocular como tal. Más preferiblemente, dicho implante ocular es una lente. Lo más preferiblemente, tal artículo es una pieza en
10 bruto que puede transformarse en una lente intraocular o la lente intraocular como tal, que puede ser, por ejemplo, una lente intraocular de cámara posterior o una lente intraocular de cámara anterior.

Una pieza en bruto de esta invención puede producirse como una etapa en el procedimiento de fabricación usado para crear una lente intraocular. Por ejemplo, sin limitación, un procedimiento de fabricación puede incluir las etapas de síntesis de polímero, fundición de lámina de polímero, corte de pieza en bruto, corte con torno de componentes ópticos, fresado de componentes ópticos, fresado o unión de componentes hápticos, pulido, extracción con disolvente, esterilización y
15 envasado.

Los presentes artículos según la invención tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente pueden formarse mediante un procedimiento que comprende las etapas de

- 20 - proporcionar una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se describe en el presente documento o se describe preferiblemente en el presente documento y/o un oligómero o polímero tal como se describe en el presente documento o se describe preferiblemente en el presente documento; y
- formar posteriormente el artículo de dicha composición.

Se cree que las lentes intraoculares según la presente invención muestran propiedades particularmente ventajosas porque son lo suficientemente flexibles como para enrollarse o plegarse y, por consiguiente, requieren una incisión mucho más
25 pequeña para insertarlas en el ojo. Se cree que esto permitirá la curación mejorada del ojo, en particular con respecto al tiempo que tarda el ojo en curarse.

El tipo de lente intraocular no está limitado en modo alguno. Por ejemplo, puede comprender uno o más componentes ópticos y uno o más componentes hápticos, en el que el uno o más componentes ópticos sirven como lente y el uno o más componentes hápticos se unen al uno o más componentes ópticos y mantienen el uno o más componentes ópticos
30 en su lugar en el ojo. La presente lente intraocular puede ser un diseño de una pieza o un diseño de múltiples piezas, dependiendo de si el uno o más componentes ópticos y el uno o más componentes hápticos se forman a partir de una sola pieza de material (diseño de una pieza) o se fabrican por separado y luego se combinan (diseño de múltiples piezas). La presente lente intraocular también está diseñada de tal manera que permite, por ejemplo, que se enrolle o se pliegue haciéndose lo suficientemente pequeña de modo que encaje a través de una incisión en el ojo, siendo dicha incisión lo
35 más pequeña posible, por ejemplo, como máximo de 3 mm de longitud.

Adicionalmente, las lentes intraoculares según la presente invención permiten el ajuste no invasivo de las propiedades ópticas, particularmente el poder de refracción, tras la implantación de la lente en el ojo, reduciendo por tanto la necesidad de ayudas visuales tras la cirugía o reduciendo o evitando totalmente la cirugía de seguimiento.

Con el fin de cambiar las propiedades ópticas y en particular el poder de refracción de la lente intraocular, esta se expone a irradiación que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm y de como máximo 1500 nm. Por tanto, la presente invención también se refiere a un procedimiento de cambio de las propiedades ópticas de un artículo tal como se define o se define preferiblemente en el presente documento, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de

- 40 - proporcionar un artículo tal como se define en el presente documento; y
- 45 - exponer posteriormente dicho artículo a irradiación que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm y como máximo 1500 nm.

Preferiblemente, dicha irradiación tiene una longitud de onda de al menos 250 nm o 300 nm, más preferiblemente de al menos 350 nm, incluso más preferiblemente de al menos 400 nm, todavía incluso más preferiblemente de al menos 450 nm, y lo más preferiblemente de al menos 500 nm. Preferiblemente, dicha irradiación tiene una longitud de onda de como máximo 1400 nm o 1300 nm o 1200 nm o 1100 nm o 1000 nm, más preferiblemente de como máximo 950 nm o
50 900 nm, incluso más preferiblemente de como máximo 850 nm, todavía incluso más preferiblemente de como máximo 800 nm y lo más preferiblemente de como máximo 750 nm.

Ejemplos

Se pretende que los siguientes ejemplos muestren las ventajas de los presentes compuestos de una manera no limitativa.

A menos que se indique lo contrario, todas las síntesis se llevan a cabo bajo una atmósfera inerte usando disolventes secos (es decir, libres de agua). Los disolventes y los reactivos se adquieren de proveedores comerciales.

DCM se usa para indicar diclorometano. DMF se usa para indicar dimetilformamida. EE se usa para indicar acetato de etilo. THF se usa para indicar tetrahidrofurano.

- 5 Las propiedades de los copolímeros pueden investigarse en piezas en bruto, preparadas mediante polimerización en masa de los monómeros. Por tanto, los comonómeros, los agentes de reticulación y los iniciadores pueden adquirirse de fuentes comerciales. Todos los productos químicos son de la más alta pureza disponible y pueden usarse tal como se reciben.

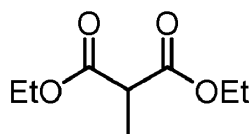
Síntesis de materiales precursores:

- 10 Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP) – Trifluorometilación o trifluoroetilación de nucleófilos de carbono:

La introducción de un grupo trifluorometilo o trifluoroetilo en el nucleófilo de carbono correspondiente se realiza con 3,3-dimetil-1-(trifluorometil)-1,2-benciodoxol, triflato de 5-(trifluorometil)dibenzotiofenio, así como bis((trifluorometil)sulfonyl)amida de fenil(2,2,2-trifluoroetil)yodonio. Los procedimientos experimentales para estas reacciones pueden encontrarse en los siguientes números DOI: 10.1021/jo981065b, 10.1002/chem.200501052, 10.1021/ja00059a009.

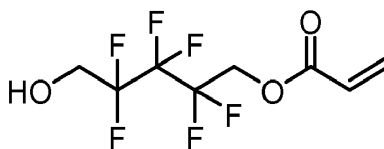
Caracterización de materiales precursores:

2-Metilmalonato de dietilo:



- 20 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 4,23-4,16 (m, 4H), 3,41 (q, 1H, J = 7,3 Hz), 1,41 (d, 3H, J = 7,3 Hz), 1,27 (t, 6H, J = 7,1 Hz).

Acrilato de 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-5-hidroxipentilo:

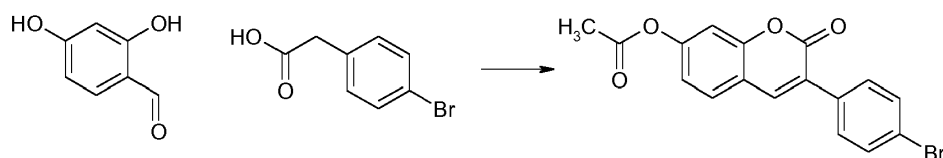


Este compuesto se sintetiza basándose en el procedimiento descrito en el documento US 2012/308802, ejemplo de preparación 1, [0071].

- 25 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 6,52 (dd, 1H, J₁ = 17,3 Hz, J₂ = 1,1 Hz), 6,18 (dd, 1H, J₁ = 17,3 Hz, J₂ = 10,5 Hz), 5,97 (dd, 1H, J₁ = 10,5 Hz, J₂ = 1,1 Hz), 4,66 (t, 2H, J = 14,1 Hz), 4,12-4,05 (m, 2H), 1,97 (t, 1H, J = 7,5 Hz).

Ejemplo 1:

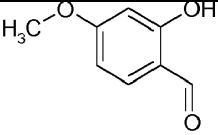
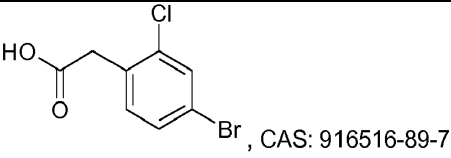
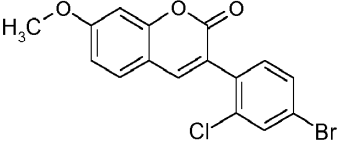
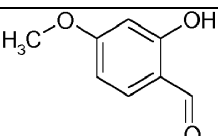
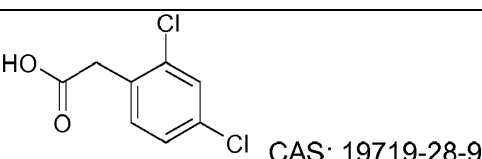
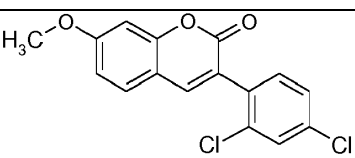
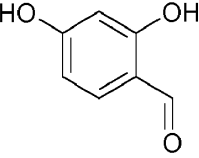
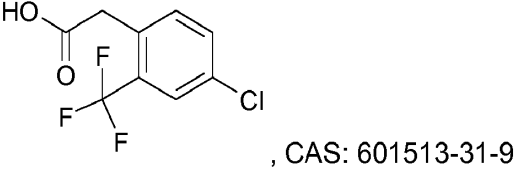
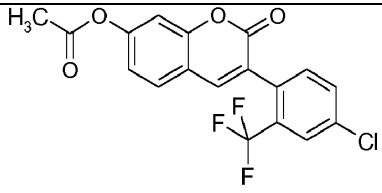
Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 1) para la síntesis de éster 3-fenil-cumarin-7-ílico del ácido acético:

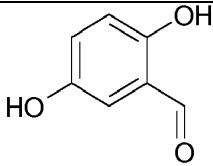
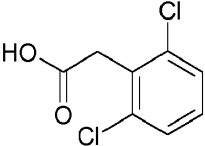
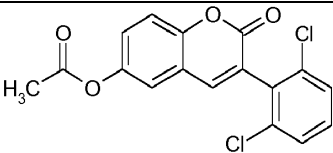
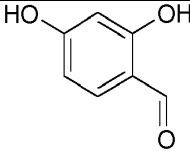
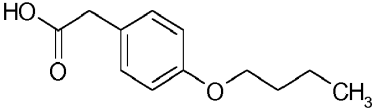
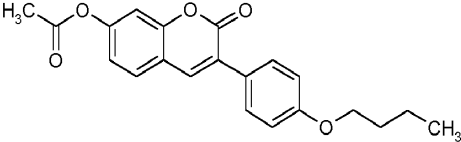
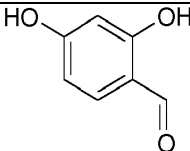
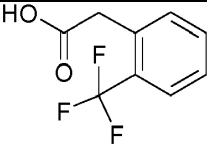
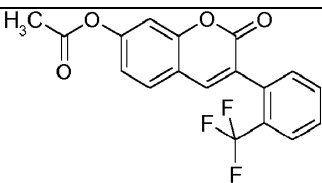
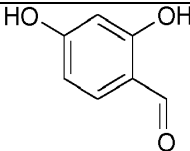


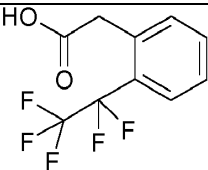
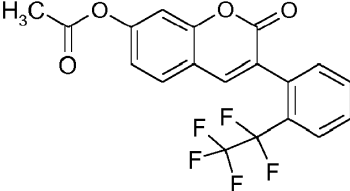
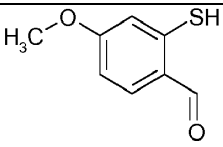
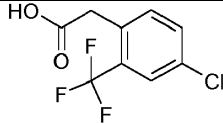
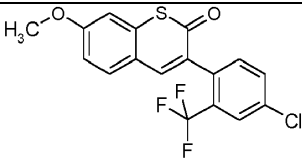
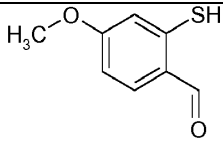
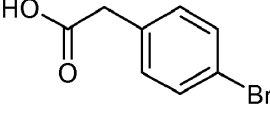
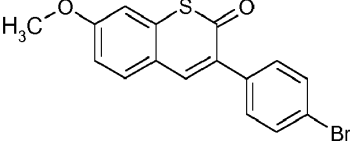
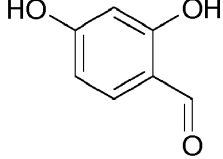
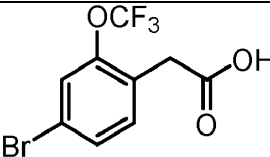
- 30 Se disuelven 2 g (14,2 mmol) de 2,4-dihidroxi-benzaldehído y 3,1 g (14,2 mmol) de ácido 4-bromofenil-acético en 4,5 ml de anhídrido acético y 4,4 ml de piridina. Se agita el lote a 135°C durante 72 h y entonces se enfría hasta temperatura ambiente. Se separa por filtración el sólido que ha precipitado con succión y se aclara hasta la neutralidad con agua. Se seca el residuo a 40°C a vacío. El rendimiento del acetato de 3-(4-bromofenil)-2-oxo-2H-cromen-7-ilo es de 4,9 g (13,6 mmol) (96% del teórico).

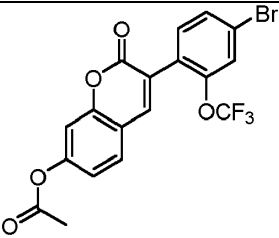
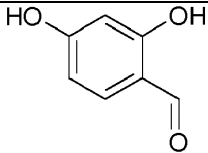
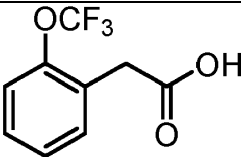
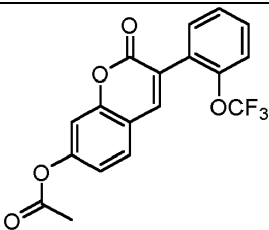
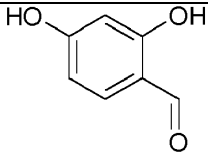
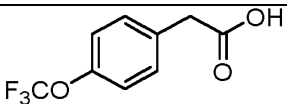
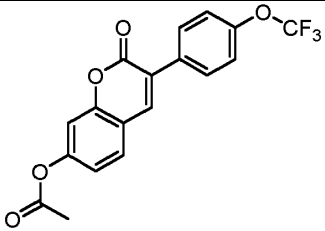
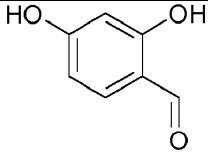
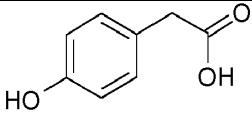
35 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,31 (s, 1H), 7,82 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,71-7,66 (m, 4H), 7,32 (d, 1H, J = 2,0 Hz), 7,20 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,1 Hz), 2,32 (s, 3H).

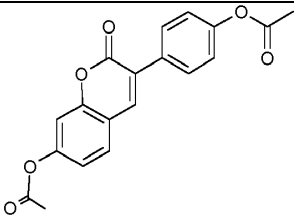
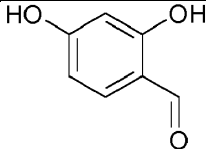
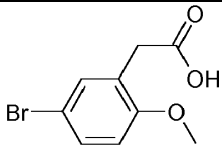
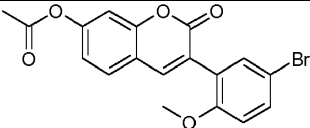
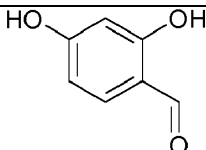
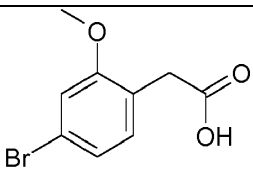
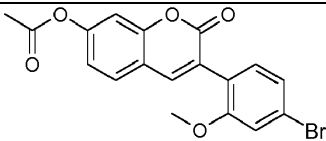
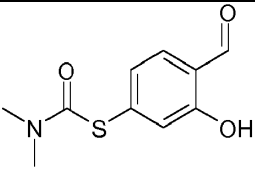
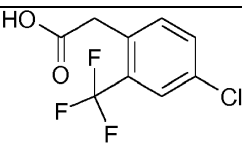
De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

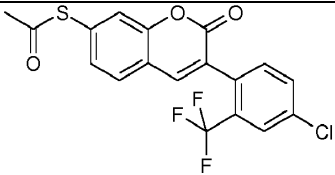
N.º			Rendimiento [%]
1a	R1		
	R2		
	[P]		68
1b	R1		
	R2		
	[P]		89
1c	R1		
	R2		
	[P]		57

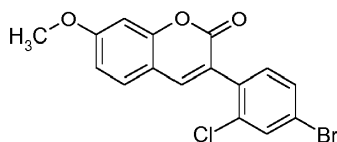
N.º			Rendimiento [%]
1d	R1		
	R2	 , CAS: 6575-24-2	
	[P]		73
1e	R1		
	R2		
	[P]		99
1f	R1		
	R2	 , CAS: 3038-48-0	
	[P]		64
1g	R1		

N.º			Rendimiento [%]
	R2	 , CAS: 1783371-92-5	
	[P]		69
1h	R1	 , CAS: 294674-98-9	
	R2	 , CAS: 601513-31-9	
	[P]		60
1i	R1		
	R2		
	[P]		65
1j	R1		
	R2		

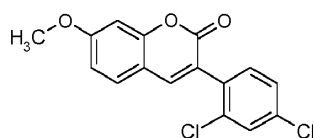
N.º			Rendimiento [%]
	[P]		69
1k	R1		
	R2		
	[P]		75
1l	R1		
	R2		
	[P]		91
1m	R1		
	R2		

N.º			Rendimiento [%]
	[P]		69
1n	R1		
	R2		
	[P]		67
1o	R1		
	R2		
	[P]		58
1p	R1	 , CAS: 1356543-46-8	
	R2	 , CAS: 601513-31-9	

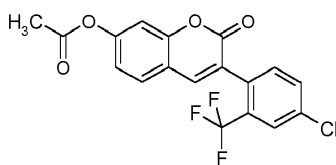
N.º			Rendimiento [%]
	[P]		62



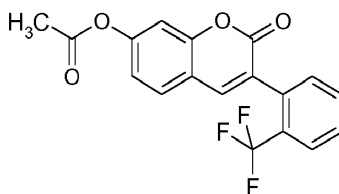
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,31 (m, 2H), 7,47 (dd, 1H, J = 8,2 Hz, J = 1,8 Hz), 7,43 (d, 1H, J = 8,3 Hz), 7,29 (d, 1H, J = 8,2 Hz), 6,89 (d, 2H, J = 8,4 Hz), 3,90 (s, 3H).



- 5 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,08 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,69 (d, 1H, J = 8,7 Hz), 7,54 (s, 2H), 7,08 (d, 1H, J = 2,3 Hz), 7,01 (dd, 1H, J = 8,6 Hz, J = 2,4 Hz), 3,89 (s, 3H).

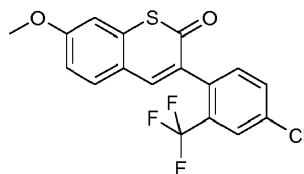


¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (d, 2H, J = 2,1 Hz), 7,63 (s, 1H), 7,60 (dd, 1H, J = 8,2 Hz, J = 2,2 Hz), 7,53 (d, 1H, J = 8,4 Hz), 7,36 (d, 1H, J = 8,2 Hz), 7,19 (d, 1H, J = 2,1 Hz), 7,10 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,2 Hz), 2,36 (s, 3H).



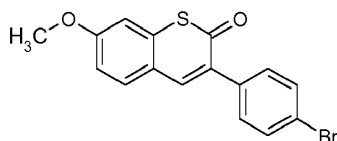
10

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,08 (s, 1H), 7,87 (d, 1H, J = 7,8 Hz), 7,83 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,78 (t, 1H, J = 7,5 Hz), 7,69 (t, 1H, J = 7,7 Hz), 7,59 (d, 1H, J = 7,6 Hz), 7,38 (d, J = 2,1 Hz), 7,23 (dd, J = 8,4 Hz, J = 2,2 Hz), 2,34 (s, 3H).

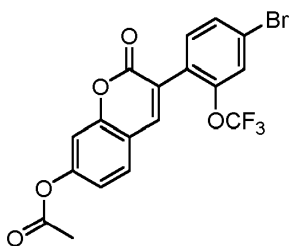


15

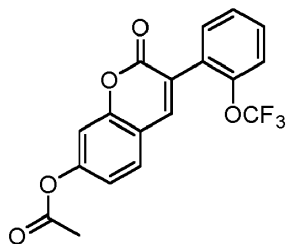
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,67 (d, 1H, J = 2,2 Hz), 7,51-7,47 (m, 2H), 7,45 (d, 2H, J = 8,3 Hz), 7,23 (d, 1H, J = 8,2 Hz), 6,91-6,89 (m, 2H), 3,84 (s, 3H).



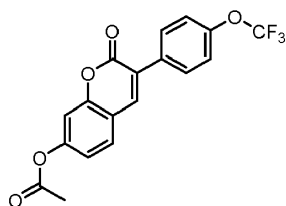
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,71 (s, 1H), 7,57-7,54 (m, 2H), 7,43 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 6,97-6,95 (m, 2H), 3,90 (s, 3H).



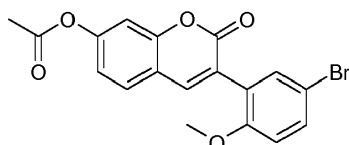
^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 8,21 (s, 1H), 7,84 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz), 7,79-7,72 (m, 2H), 7,58 (d, 1H, $J = 8,7$ Hz), 7,37 (d, 1H, $J = 2,1$ Hz), 7,22 (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,2$ Hz), 2,33 (s, 3H).



- 5 ^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7,74 (s, 1H), 7,54 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz), 7,51 (dd, 1H, $J = 7,8$ Hz, $J = 1,7$ Hz), 7,49-7,44 (m, 1H), 7,40-7,35 (m, 3H), 7,18 (d, 1H, $J = 2,1$ Hz), 7,38 (d, $J = 2,1$ Hz), 7,09 (dd, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,2$ Hz), 2,36 (s, 3H).

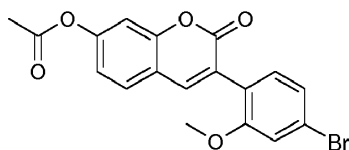


^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7,74 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,56 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz), 7,30 (d, 2H, $J = 8,2$ Hz), 7,17 (d, 1H, $J = 2,1$ Hz), 7,09 (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,2$ Hz), 2,35 (s, 3H).



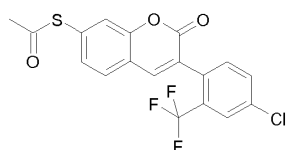
10

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7,74 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,50 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz), 7,50-7,47 (m, 2H), 7,15 (d, 1H, $J = 2,2$ Hz), 7,07 (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,2$ Hz), 6,86 (d, 1H, $J = 8,8$ Hz), 3,81 (s, 3H), 2,35 (s, 3H).



15

^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7,70 (d, 2H, $J = 8,8$ Hz), 7,50 (d, 1H, $J = 8,5$ Hz), 7,24 (d, 1H, $J = 8,1$ Hz), 7,18 (dd, 1H, $J = 8,1$ Hz, $J = 1,8$ Hz), 7,14 (dd, 1H, $J = 10,4$ Hz, $J = 2,0$ Hz), 7,07 (dd, 1H, $J = 8,4$ Hz, $J = 2,2$ Hz), 3,81 (s, 3H), 2,35 (s, 3H).

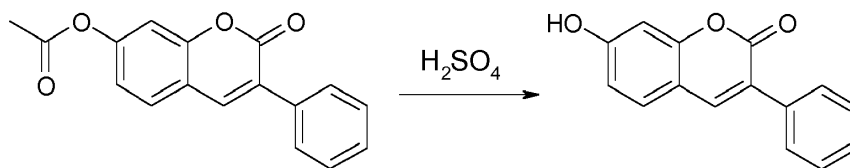


^1H -RMN (500 MHz, CDCl_3) δ 7,77 (d, 2H, $J = 2,2$ Hz), 7,65 (s, 1H), 7,61 (dd, 1H, $J = 8,2$ Hz, $J = 2,2$ Hz), 7,55 (d, 1H, $J = 8,0$ Hz), 7,48 (d, 1H, $J = 1,6$ Hz), 7,39-7,34 (m, 2H), 2,50 (s, 3H).

20

Ejemplo 2:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 2) para la desprotección del derivado de acetato al derivado fenólico:

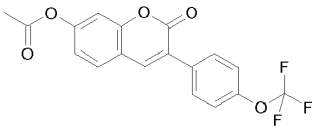
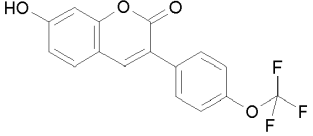
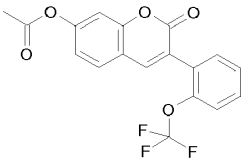
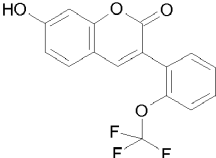


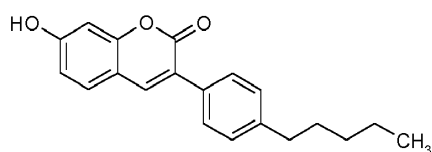
- 5 Se suspenden 7,0 mmol del éster 3-fenil-cumarin-7-ílico del ácido acético en una mezcla de 14 ml de etanol y 10 ml de ácido sulfúrico (al 20%, ac.) y se ponen a reflujo durante 2 h. Entonces se enfría el lote hasta temperatura ambiente, y se separa por filtración el sólido precipitado con succión y se aclara hasta la neutralidad con agua. El rendimiento es de 6,8 mmol, 97% del teórico.

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,59 (s, 1H), 8,16 (s, 1H), 7,70 (dd, 2H, J = 7,3 Hz, J = 1,7 Hz), 7,61 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,45 (t, 2H, J = 7,5 Hz), 7,39 (t, 1H, J = 7,3 Hz), 6,83 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,2 Hz), 6,77 (d, 1H, J = 2,2 Hz).

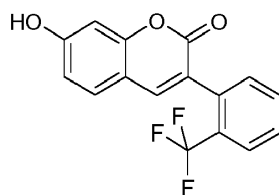
- 10 De modo análogo, se preparan otros derivados de 7-hidroxi-3-fenil-cumarina de la misma manera:

N.º	Reactivo	Producto	Rendimiento [%]
2a			99
2b			90
2c			89
2d			99
2e			80
2f			59

N.º	Reactivo	Producto	Rendimiento [%]
2g			75
2h			89

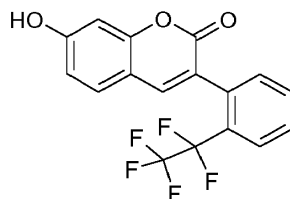


¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,56 (s, 1H), 8,12 (s, 1H), 7,61 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 7,59 (d, J = 8,6 Hz, 1H), 7,25 (d, J = 8,1 Hz, 2H), 6,83 (dd, J = 8,5 Hz, 2,2 Hz, 1H), 6,76 (d, J = 2,1 Hz, 1H), 2,61 (t, J = 7,6 Hz, 2H), 1,60 (p, J = 7,5 Hz, 2H), 1,37 - 1,36 (m, 4H), 0,88 (t, J = 7,0 Hz, 3H).



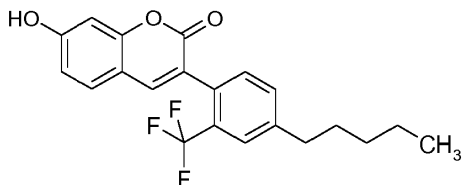
5

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,65 (s, 1H), 7,92 (s, 1H), 7,84 (d, J = 7,9 Hz, 1H), 7,75 (t, J = 7,5 Hz, 1H), 7,66 (t, J = 7,7 Hz, 1H), 7,59 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,54 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 6,84 (dd, J = 8,5 Hz, 2,3 Hz, 1H), 6,80 (d, J = 2,2 Hz, 1H).

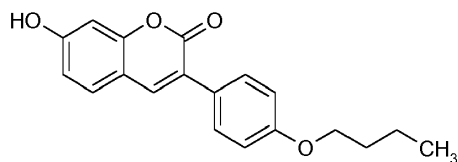


10

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,64 (s, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,80 - 7,75 (m, 2H), 7,70 (t, J = 7,4 Hz, 1H), 7,58 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,52 (d, J = 7,3 Hz, 1H), 6,84 (dd, J = 8,5 Hz, 2,3 Hz, 1H), 6,79 (d, J = 2,2 Hz, 1H).

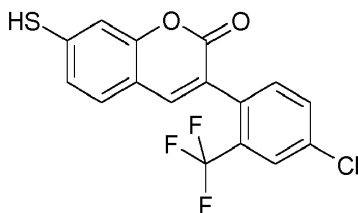


¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,63 (s, 1H), 7,89 (s, 1H), 7,63 (s, 1H), 7,57 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,56 (d, J = 7,7 Hz, 1H), 7,42 (d, J = 7,8 Hz, 1H), 6,83 (dd, J = 8,5 Hz, 2,2 Hz, 1H), 6,79 (d, J = 2,2 Hz, 1H), 2,76 - 2,69 (m, 2H), 1,64 (p, J = 7,5 Hz, 2H), 1,40 1,26 (m, 4H), 0,89 (t, J = 6,9 Hz, 3H).

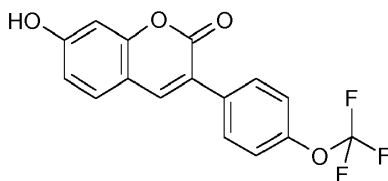


15

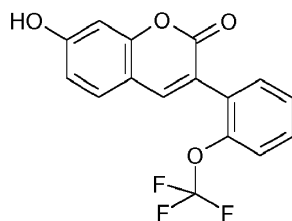
¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,51 (s, 1H), 8,08 (s, 1H), 7,65 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 7,59 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 6,99 (d, J = 8,9 Hz, 2H), 6,82 (dd, J = 8,5 Hz, 2,3 Hz, 1H), 6,75 (d, J = 2,2 Hz, 1H), 4,02 (t, J = 6,5 Hz, 2H), 1,78 - 1,66 (m, 2H), 1,51 - 1,41 (m, 2H), 0,95 (t, J = 7,4 Hz, 2H).



5 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (d, J = 2,0 Hz, 1H), 7,61 (dd, J = 8,4 Hz, 2,2 Hz, 1H), 7,60 (s, 1H), 7,40 - 7,36 (m, 2H), 7,28 (d, J = 1,4 Hz, 1H), 7,18 (dd, J = 8,1 Hz, 1,7 Hz, 1H), 3,80 (s, 1H).



¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,68 (s, 1H), 8,23 (s, 1H), 7,84 (d, J = 8,8 Hz, 2H), 7,62 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,45 (d, J = 8,2 Hz, 2H), 6,85 (dd, J = 8,5 Hz, 2,3 Hz, 1H), 6,78 (d, J = 2,2 Hz, 1H).

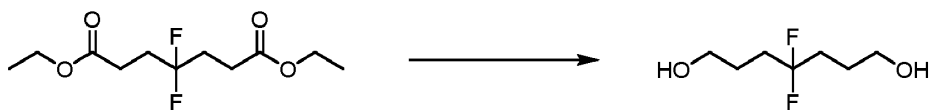


10

¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,68 (s, 1H), 8,04 (s, 1H), 7,61 (d, J = 8,5 Hz, 1H), 7,57 (td, J = 7,4 Hz, 1,7 Hz, 1H), 7,49 (dd, J = 7,2, 1,3 Hz, 1H), 7,46 (d, J = 7,6 Hz, 1H), 6,85 (dd, J = 8,5 Hz, 2,3 Hz, 1H), 6,80 (d, J = 2,1 Hz, 1H).

Ejemplo 3:

15 Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 3) para la reducción de dicetonas o diésteres alifáticos a los correspondientes dioles:



Se suspende hidruro de litio y aluminio en polvo fino sólido (2,0 - 5,0 equiv.) en THF seco a temperatura ambiente. Se disuelve el derivado de diácido o diéster correspondiente en THF seco y se añade la disolución gota a gota lentamente a la suspensión de litio y aluminio mientras se enfría con un baño de hielo. Una vez completada la adición, se calienta la disolución de reacción hasta temperatura ambiente y se comprueba el consumo del material de partida mediante CCF. Se extingue cuidadosamente la suspensión con H₂SO₄ 2 M y se añade agua adicional. Para un mejor tratamiento final, la suspensión debe tener un pH de ~ 7. Se separan las fases y extraen con Et₂O. Se lava la fase orgánica con H₂O, se seca sobre MgSO₄ y se evapora a presión reducida. Se usa el producto en bruto directamente sin purificación adicional o se purifica mediante cromatografía en columna usando ciclohexano/terc-butil metil éter.

25 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 3,70 (t, 4H, J = 6,3 Hz), 2,00-1,90 (m, 4H), 1,79-1,74 (m, 4H), 1,38 (s a, 2H).

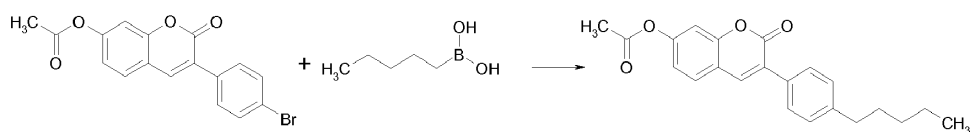
De modo análogo, se preparan otros derivados de diol de la misma manera:

N.º	Material de partida	Producto	Rendimiento [%]
3a			70

N.º	Material de partida	Producto	Rendimiento [%]
3b			49
3c			41
3d			35
3e			88
3f			86
3g	 CAS: 22515-16-8		53

Ejemplo 4:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 4) para el acoplamiento de Suzuki de derivados halogenados de acetato de 2-oxo-3-fenil-2H-cromen-7-ilo:

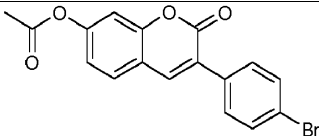
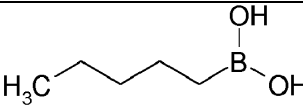
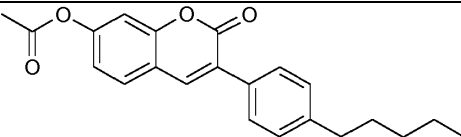
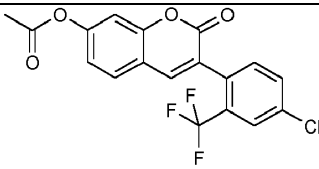
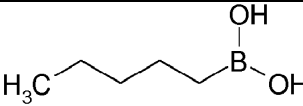
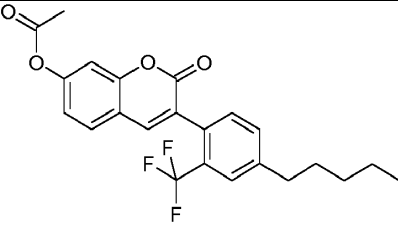
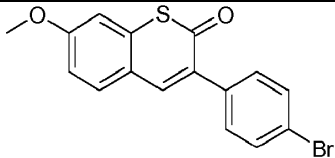
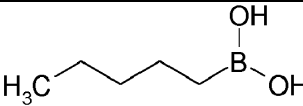
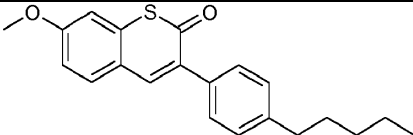
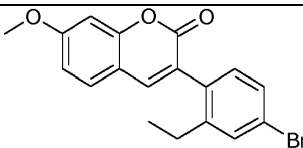


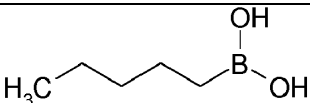
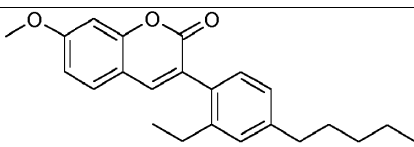
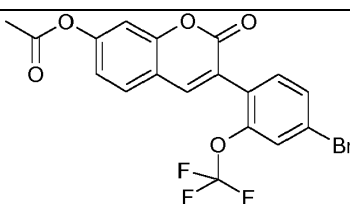
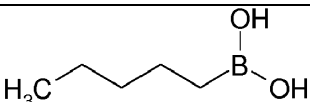
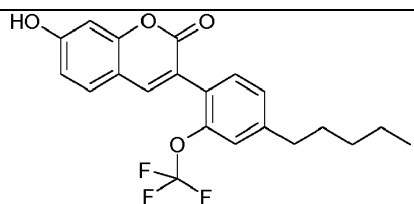
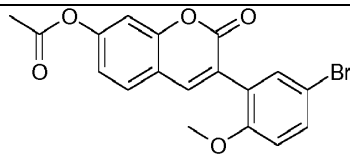
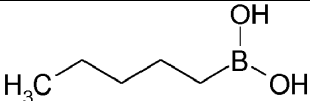
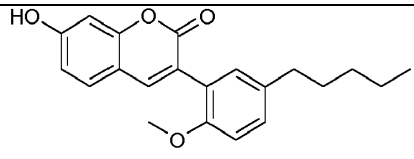
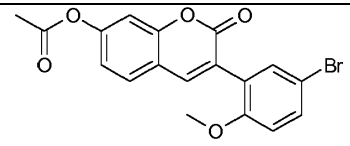
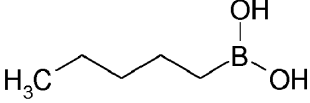
- 5 Se disuelven 3,0 g (8,4 mmol) de éster 3-(4-bromofenil)-cumarin-7-ílico del ácido acético, 1,0 g (8,8 mmol) de ácido n-pentilborónico y 3,7 g (17,5 mmol) de fosfato de tripotasio trihidratado en 80 ml de tolueno y se desgasifica. Se añaden 171 mg (0,4 mmol) de 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo [S-Phos] y 47 mg (0,2 mmol) de acetato de paladio (II). Posteriormente se agita la mezcla de reacción a 110°C durante 24 h bajo una atmósfera de gas protector. Se diluye la disolución enfriada con acetato de etilo y se lava con agua, se seca y se evapora. Se purifica el producto mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo). Rendimiento: 2,5 g (7,1 mmol), 85% del teórico.

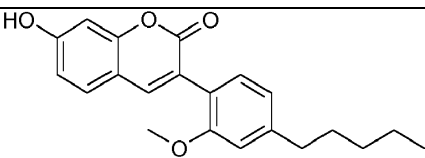
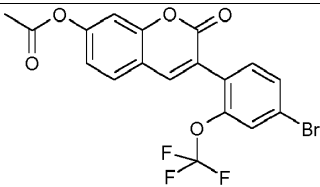
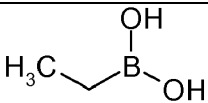
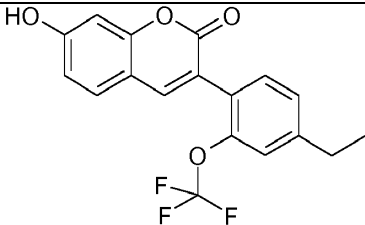
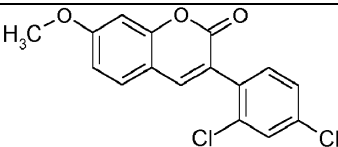
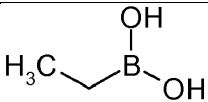
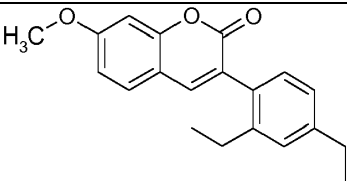
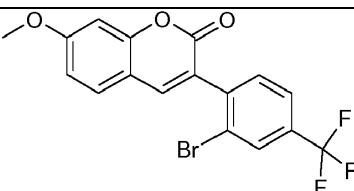
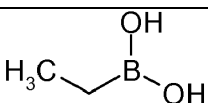
En las condiciones básicas, pudo observarse la desprotección del grupo acetato al fenol correspondiente durante varias reacciones de acoplamiento de Suzuki. Para completar la etapa de desprotección, se pone a reflujo la fase orgánica en bruto tras el tratamiento final con una mezcla 1:2 de ácido sulfúrico (~ 20%):etanol hasta la finalización. Entonces se realiza la cromatografía en columna del residuo obtenido, tal como se describió anteriormente.

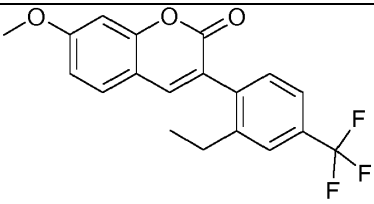
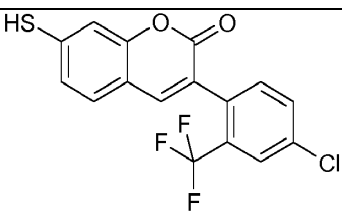
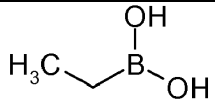
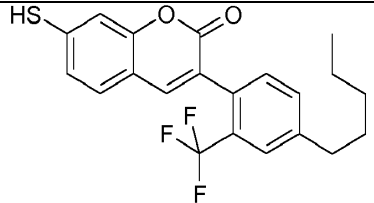
- 15 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,23 (s, 1H), 7,81 (d, 1H, J = 8,4 Hz), 7,64 (d, 2H, J = 8,2 Hz), 7,34-7,25 (m, 3H), 7,18 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,2 Hz), 7,20 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,1 Hz), 2,62 (t, 2H, J = 7,6 Hz), 2,32 (s, 3H), 1,64-1,58 (m, 2H), 1,37-1,24 (m, 4H), 0,87 (t, 3H, J = 7,0 Hz).

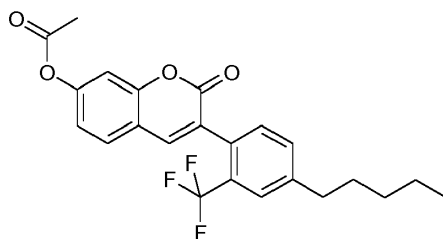
De modo análogo, se preparan otros derivados de Suzuki de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2 y [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
4a	R1		
	R2		
	[P]		85
4b	R1		
	R2		
	[P]		94
4c	R1		
	R2		
	[P]		92
4d	R1		

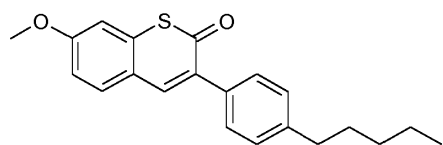
N.º			Rendimiento [%]
	R2		
	[P]		90
4e	R1		
	R2		
	[P]		90
4f	R1		
	R2		
	[P]		95
4g	R1		
	R2		

N.º			Rendimiento [%]
	[P]		84
4i	R1		
	R2		
	[P]		95
4j	R1		
	R2		
	[P]		28
4k	R1		
	R2		

N.º			Rendimiento [%]
	[P]		79
4l	R1		
	R2		
	[P]		62

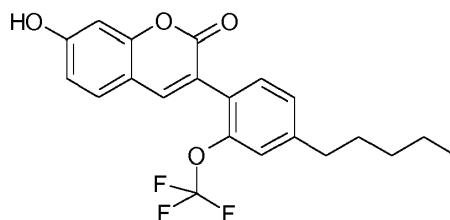


¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,62 (s, 1H), 7,57 (d, 1H, J = 1,7 Hz), 7,51 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,44-7,38 (m, 1H), 7,30 (d, 1H, J = 7,8 Hz), 7,17 (d, 1H, J = 2,2 Hz), 7,08 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,2 Hz), 2,70 (t, 2H, J = 8,7 Hz), 2,36 (s, 3H), 1,71-1,62 (m, 2H), 1,38-1,35 (m, 4H), 0,92 (m, 3H).



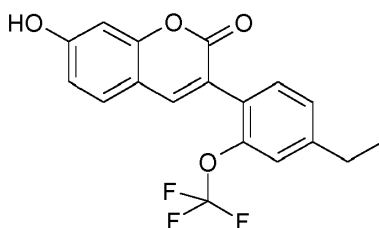
5

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,72 (s, 1H), 7,54 (d, 1H, J = 9,4 Hz), 7,46 (d, 2H, J = 7,7 Hz), 7,23 (d, 2H, J = 7,8 Hz), 6,95 (d, 2H, J = 7,0 Hz), 3,90 (s, 3H), 2,64 (t, 2H, J = 7,7 Hz), 1,65 (t, 2H, J = 7,6 Hz), 1,36-1,33 (m, 4H), 0,90 (t, 3H, J = 7,0 Hz).

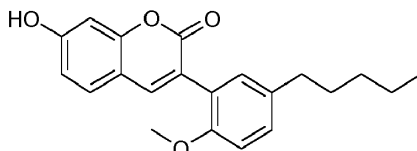


10

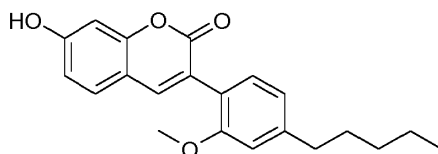
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,69 (d, 1H, J = 9,9 Hz), 7,40 (d, 2H, J = 8,0 Hz), 7,18-7,15 (m, 2H), 6,96 (d, 1H, J = 2,2 Hz), 6,83 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,3 Hz), 5,98 (d, 1H, J = 9,2 Hz), 2,71-2,61 (m, 2H), 1,69-1,60 (m, 2H), 1,37-1,34 (m, 4H), 0,91 (t, 3H, J = 6,9 Hz).



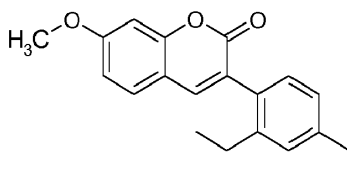
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,70 (s, 1H), 7,40 (dd, 2H, J = 8,0 Hz, J = 6,3 Hz), 7,20 (d, 2H, J = 7,9 Hz), 6,98 (d, 1H, J = 2,4 Hz), 6,84 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,4 Hz), 6,84 (s a, 1H), 3,70 (s, 3H), 2,71 (q, 2H, J = 7,6 Hz), 1,28 (t, 3H, J = 7,6 Hz).



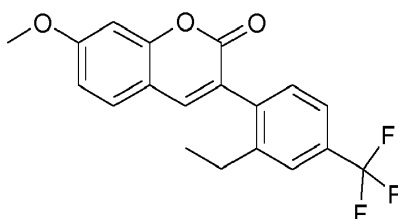
- 5 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,52 (s, 1H), 7,86 (s, 1H), 7,54 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 7,18 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,3 Hz), 7,10 (d, 1H, j = 2,2 Hz), 6,98 (d, 1H, J = 8,4 Hz), 6,79 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,3 Hz), 6,74 (d, 1H, J = 2,2 Hz), 3,71 (s, 3H), 2,55-2,51 (m, 2H), 1,56 (p, 2H, J = 7,4 Hz), 1,35-1,26 (m, 4H), 0,88-0,84 (m, 3H).



- 10 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,50 (s, 1H), 7,85 (s, 1H), 7,54 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 7,19 (d, 1H, J = 7,6 Hz), 7,10 (d, 1H, j = 2,2 Hz), 6,92 (d, 1H, J = 1,5 Hz), 6,83 (dd, 1H, J = 7,5 Hz, J = 1,5 Hz), 6,80 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,3 Hz), 6,74 (d, 1H, J = 2,3 Hz), 3,74 (s, 3H), 2,64-2,57 (m, 2H), 1,63 (p, 2H, J = 7,4 Hz), 1,37-1,31 (m, 4H), 0,90 (t, 3H, J = 6,9 Hz).



- 15 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,08 (s, 1H), 7,74 (s, 1H), 7,69 (d, 1H, J = 8,7 Hz), 7,54 (s, 2H), 7,08 (d, 1H, J = 2,3 Hz), 7,01 (dd, 1H, J = 8,6 Hz, J = 2,4 Hz), 3,98 (s, 3H), 2,74 (q, 2H, J = 7,8 Hz), 2,63-2,56 (m, 2H), 1,32 (t, 3H, J = 7,6 Hz), 1,18 (t, 3H, J = 7,5 Hz).



¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 8,04 (s, 1H), 7,71-7,66 (m, 2H), 7,62 (d, 1H, J = 8,0 Hz), 7,48 (d, 1H, J = 7,9 Hz), 7,08 (d, 1H, J = 2,4 Hz), 7,01 (dd, 1H, J = 8,6 Hz, J = 2,4 Hz), 3,89 (s, 3H), 2,62 (q, 2H, J = 7,5 Hz), 1,11 (t, 3H, J = 7,5 Hz).

Ejemplo 5:

- 20 Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 5) para la desprotección de los derivados de metil éter a los derivados fenólicos correspondientes:



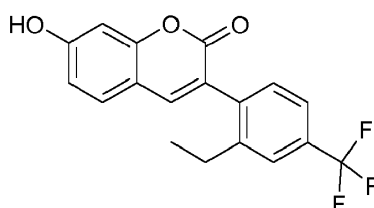
5 A una disolución de 3-(2-etil-4-pentilfenil)-7-metoxi-2H-cromen-2-ona (300 mg, 0,973 mmol) en 10 ml de DCM se le añade BCl₃ (2,0 equiv.) a 0°C. Se calienta la disolución hasta temperatura ambiente durante la noche y se pone a reflujo durante una hora adicional. Después de enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de hielo/agua, se extrae con EE, se seca con MgSO₄ y se evapora. Se purifica el residuo a través de cromatografía en columna usando heptano / EE como eluyente. Se aíslan 182,3 mg (0,51 mmol) de 3-(2-etil-4-pentilfenil)-7-hidroxi-2H-cromen-2-ona (83% del teórico).

Alternativamente, la desprotección de los metil éteres puede realizarse en presencia de BBr₃.

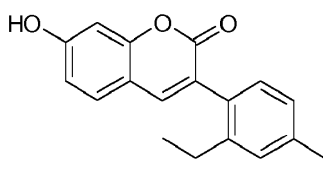
10 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 10,58 (s, 1H), 7,85 (s, 1H), 7,54 (d, 2H, J = 8,5 Hz), 7,16 7,06 (m, 3H), 7,10 (d, 1H, j = 2,2 Hz), 6,81 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,3 Hz), 6,76 (d, 1H, J = 2,3 Hz), 2,63 (q, 2H, J = 7,6 Hz), 2,49-2,45 (m, 2H), 1,21 (t, 3H, J = 7,6 Hz), 1,07 (t, 3H, J = 7,5 Hz).

De modo análogo, se preparan otros derivados fenólicos de la misma manera:

N.º	Reactivo 1	Producto	Rendimiento [%]
5a			Cuant.
5b			83
5c			75



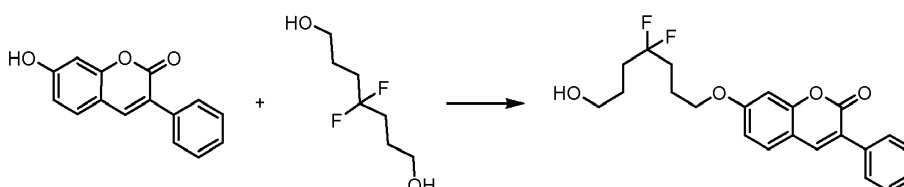
15 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 10,62 (s, 1H), 8,00-7,97 (m, 1H), 7,87 (d, 1H, J = 2,5 Hz), 7,82 (dd, 1H, J = 8,2 Hz, J' = 2,5 Hz), 7,57 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,37 (d, 1H, J = 8,2 Hz), 6,84 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,3 Hz), 6,79 (d, 1H, J = 2,2 Hz), 2,60 (q, 2H, J = 7,4 Hz), 1,15-1,09 (m, 3H).



¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 10,58 (s, 1H), 7,87 (s, 1H), 7,56 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,13 7,06 (m, 2H), 6,82 (dd, 1H, J = 8,5 Hz, J = 2,3 Hz), 6,78 (d, 1H, J = 2,2 Hz), 2,63 (q, 2H, J = 7,6 Hz), 2,48 (q, 2H, J = 7,5 Hz), 1,22 (t, 3H, J = 7,6 Hz), 1,08 (t, 3H, J = 7,5 Hz).

Ejemplo 6:

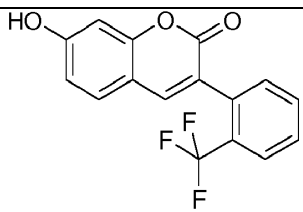
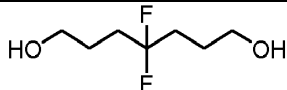
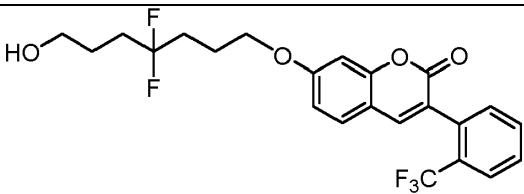
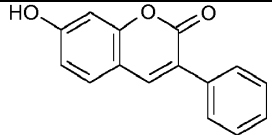
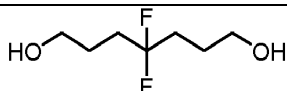
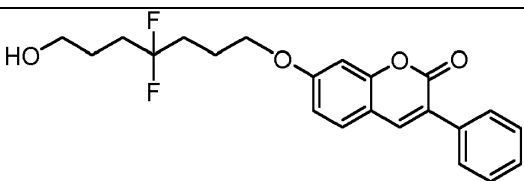
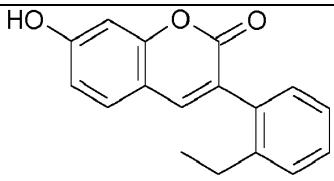
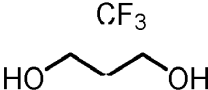
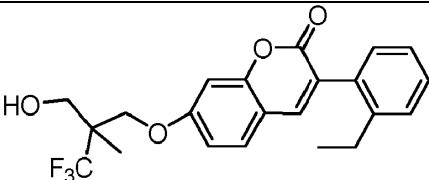
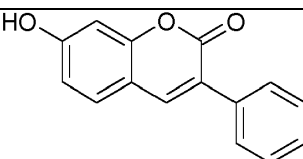
- 5 Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 6) para la reacción de los correspondientes monoalcohol o dioles fluorados con derivados de 7-hidroxi-3-fenil-2H-cromen-2-ona (reacción de tipo alquilación de Mitsunobu)



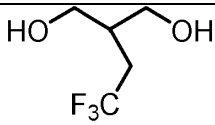
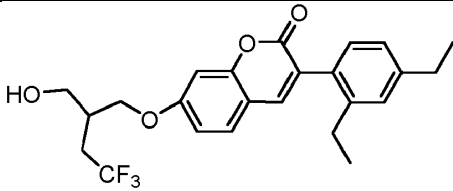
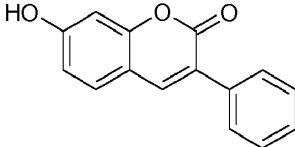
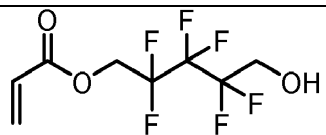
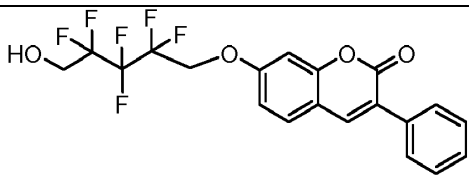
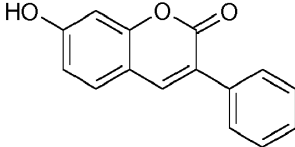
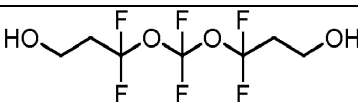
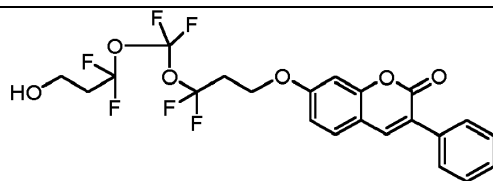
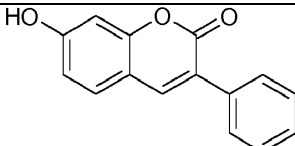
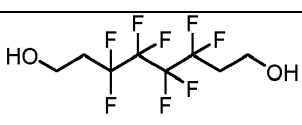
- 10 A una disolución enfriada en hielo de 2-fenilbenzofuran-6-ol, monoalcohol o diol fluorado alifático (1,0 equiv.) y trifetilfosfina en THF (1,43 equiv.), se le añade gota a gota azodicarboxilato de diisopropilo (1,43 equiv.). Tras agitar a temperatura ambiente durante la noche, se evapora la mezcla de reacción. Se purifica el producto en bruto mediante cromatografía en columna (ciclohexano / EE)

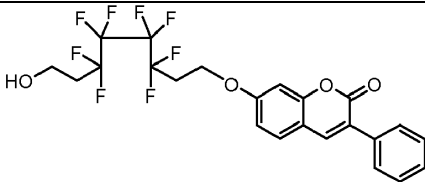
De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

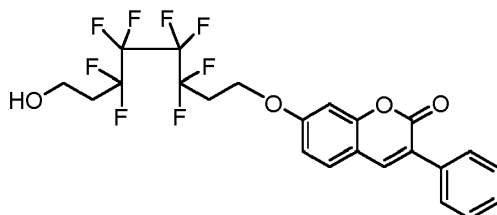
N.º			Rendimiento [%]
6a	R1		
	R2	 , CAS: 83192-87-4	
	[P]		58
6b	R1		
	R2		
	[P]		52

N.º			Rendimiento [%]
6c	R1		
	R2		
	[P]		48
6d	R1		
	R2		
	[P]		66
6e	R1		
	R2		
	[P]		60
6f	R1		

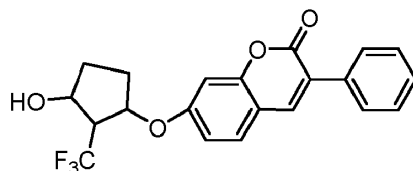
[illegible]

N.º			Rendimiento [%]
	R2		
	[P]		42
6j	R1		
	R2		
	[P]		32
6k	R1		
	R2		
	[P]		21
6l	R1		
	R2	 , CAS: 83192-87-4	

N.º			Rendimiento [%]
	[P]		19



¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (s, 1H), 7,73-7,63 (m, 2H), 7,48-7,42 (m, 3H), 7,39 (t, 1H, J = 7,3 Hz), 6,91-6,85 (m, 2H), 4,35 (t, 2H, J = 6,7 Hz), 4,01 (q, 2H, J = 6,2 Hz), 2,73-2,63 (m, 2H), 2,46-2,36 (m, 2H), 1,57 (t, 1H, J = 5,9 Hz).

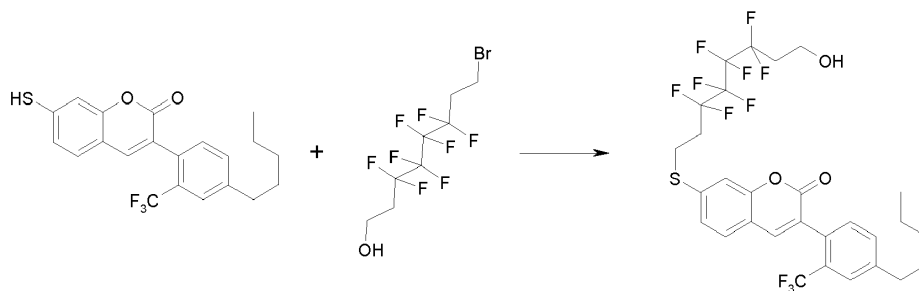


- 5 ¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,76 (s, 1H), 7,69 (d, 2H, J = 7,7 Hz), 7,46-7,41 (m, 3H), 7,40-7,34 (m, 2H), 6,87-6,85 (m, 2H), 4,04 (t, 2H, J = 6,5 Hz), 1,86-1,76 (m, 3H), 1,56-1,48 (m, 2H), 1,00 (t, 3H, J = 7,4 Hz).

Ejemplo 7:

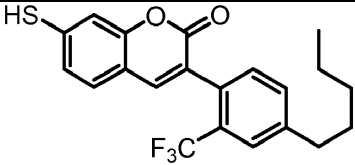
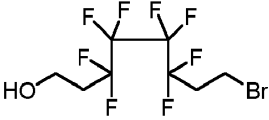
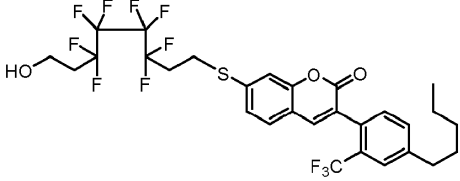
Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 7) para la reacción de grupos de unión hidrófobos funcionalizados con bromo con derivados de 7-mercaptop-2-fenil-2H-cromen-2-ona:

- 10 Para la reacción de tioles con el grupo de unión alifático fluorado, se preparan de antemano los derivados funcionalizados con bromo de los dioles correspondientes a través de la reacción del diol correspondiente con HBr en tolueno a reflujo.



- 15 Se disuelven 7-mercaptop-3-(4-pentil-2-(trifluorometil)fenil)-2H-cromen-2-ona y 8-bromo-3,3,4,4,5,5,6,6-octafluorooctan-1-ol (1,05 equiv.) en DMF anhidra. Entonces, se añade K₂CO₃ (4,0 equiv.) y se calienta la suspensión hasta reflujo, hasta la finalización de la reacción. Se filtra la mezcla de reacción y se lava minuciosamente el sólido separado con acetona adicional. Se concentra el filtrado a vacío y se purifica el producto en bruto a través de cromatografía en columna usando ciclohexano / EE como eluyente. Se aísla 7-((3,3,4,4,5,5,6,6-octafluoro-8-hidroxiocetil)tio)-3-(4-pentil-2-(trifluorometil)fenil)-2H-cromen-2-ona en rendimiento del 76% (del teórico) como un sólido beis.

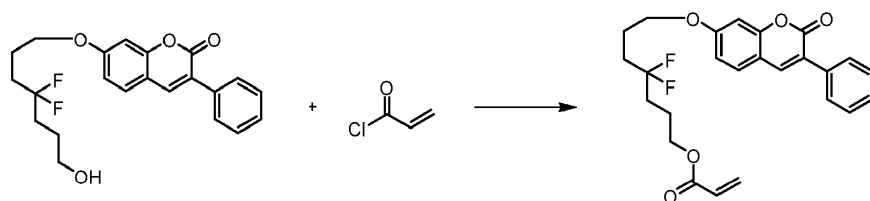
- 20 De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

7a	R1		
	R2		
	[P]		37

Preparación de compuestos según la invención:

Ejemplo 8:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 8) para la esterificación con cloruro de acrililo o cloruro de metacrililo al monómero correspondiente:



5

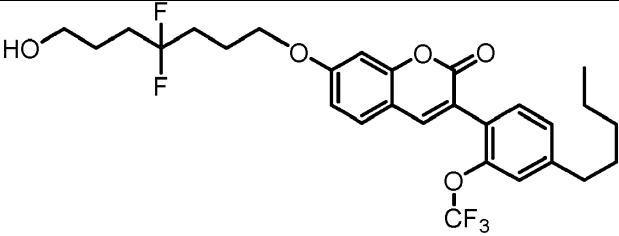
10

El alcohol alifático correspondiente se disuelve en THF seco y se enfría la disolución con un baño de hielo. Se añade trietilamina (4,00 equiv.) y se agita la disolución durante algunos minutos. Entonces se añade cloruro de acrililo o cloruro de metacrililo (1,05 - 2,00 equiv.) a la temperatura de baño de hielo, mientras precipita un sólido incoloro. Se agita la disolución durante varias horas y se monitoriza mediante CCF. Tras la finalización de la reacción, se filtra la suspensión y se lava con THF. Se evapora el filtrado a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna usando ciclohexano / acetato de etilo.

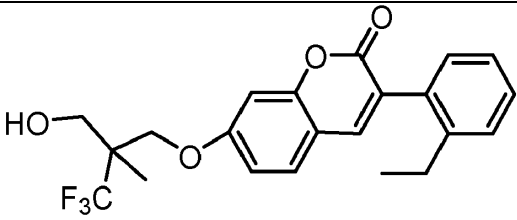
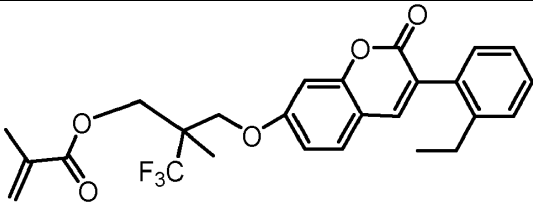
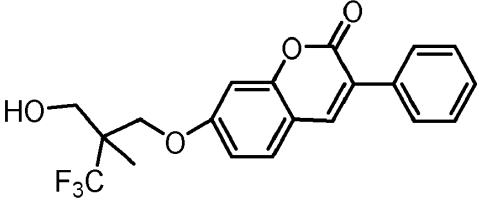
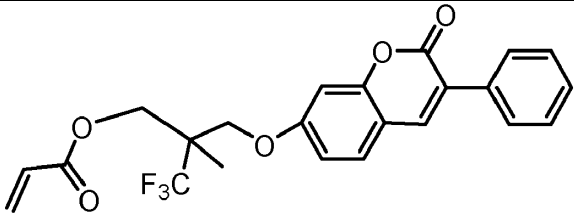
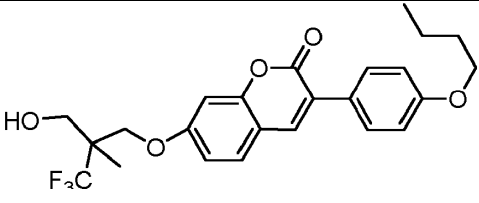
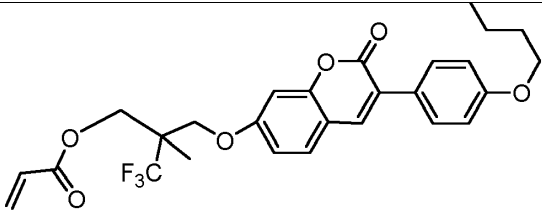
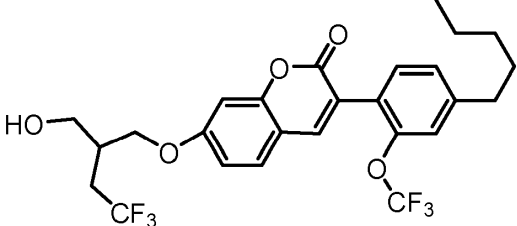
¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,76 (s, 1H), 7,73-7,65 (m, 2H), 7,45-7,43 (m, 3H), 7,40-7,37 (m, 1H), 6,90-6,82 (m, 2H), 6,42 (dd, 1H, J = 17,3 Hz, J = 1,3 Hz), 6,13 (dd, 1H, J = 17,3 Hz, J = 10,4 Hz), 5,84 (dd, 1H, J = 10,4 Hz, J = 1,3 Hz), 4,22 (t, 2H, J = 6,2 Hz), 4,09 (t, 2H, J = 5,5 Hz), 2,12 1,89 (m, 12H).

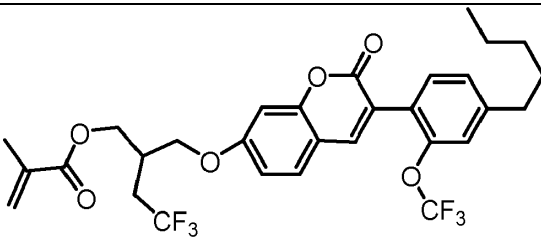
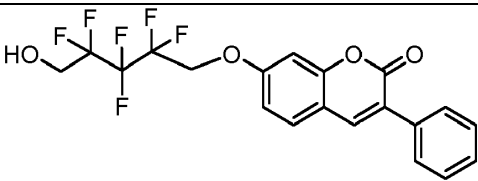
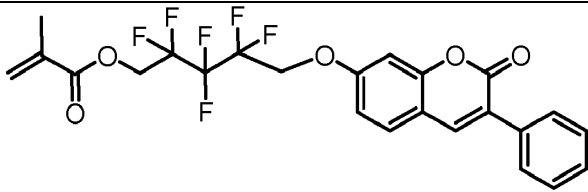
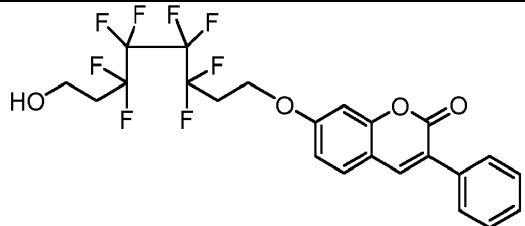
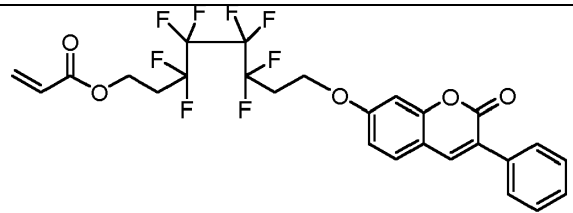
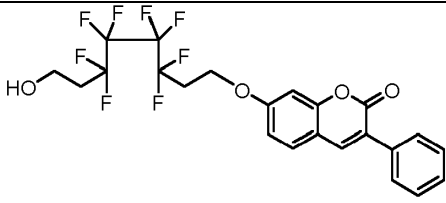
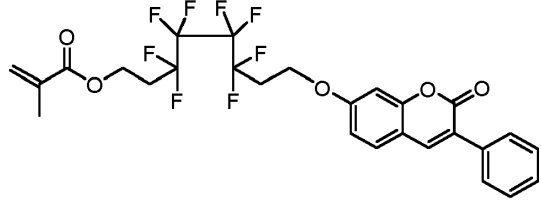
15

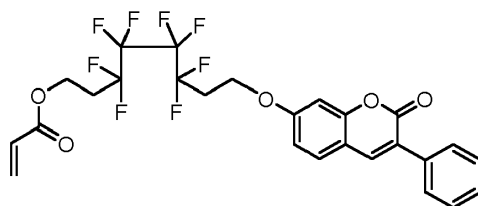
De modo análogo, se preparan otros derivados fenólicos la misma manera: R significa reactante, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
8a	R		

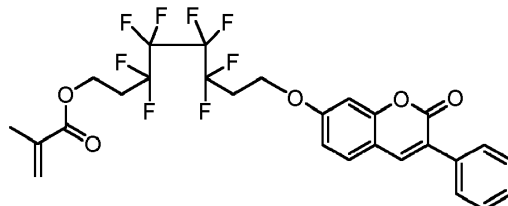
N.º			Rendimiento [%]
	[P]		78
8b	R		
	[P]		69
8c	R		
	[P]		41
8d	R		
	[P]		34

N.º			Rendimiento [%]
8e	R		
	[P]		70
8f	R		
	[P]		67
8g	R		
	[P]		52
8h	R		

N.º			Rendimiento [%]
	[P]		61
8i	R		
	[P]		61
8j	R		
	[P]		88
8k	R		
	[P]		32



¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (s, 1H), 7,71-7,66 (m, 2H), 7,49-7,42 (m, 3H), 7,41-7,36 (m, 1H), 6,93-6,82 (m, 2H), 6,44 (dd, 1H, J = 17,3 Hz, J = 1,3 Hz), 6,13 (dd, 1H, J = 17,3 Hz, J = 10,5 Hz), 5,88 (dd, 1H, J = 10,5 Hz, J = 1,3 Hz), 4,48 (t, 2H, J = 6,6 Hz), 4,35 (t, 2H, J = 6,7 Hz), 2,73 2,63 (m, 2H), 2,58-2,48 (m, 2H).



5

¹H-RMN (500 MHz, CDCl₃) δ 7,77 (s, 1H), 7,71-7,69 (m, 2H), 7,47-7,43 (m, 3H), 7,40-7,38 (m, 1H), 6,89-6,87 (m, 2H), 6,14 (s, 1H), 5,62-5,59 (m, 1H), 4,46 (t, 2H, J = 6,5 Hz), 4,35 (t, 2H, J = 6,7 Hz), 2,73-2,63 (m, 2H), 2,57-2,47 (m, 2H).

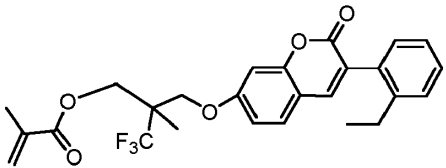
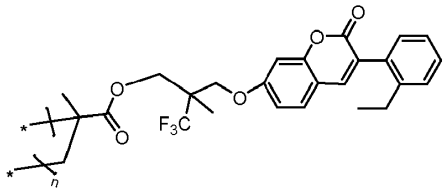
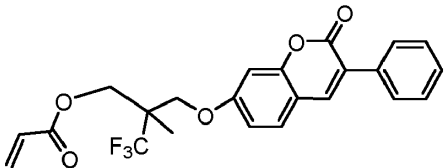
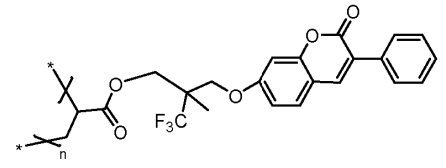
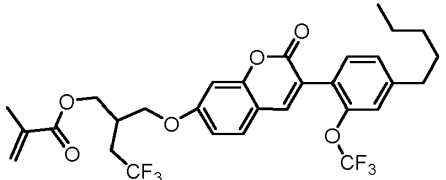
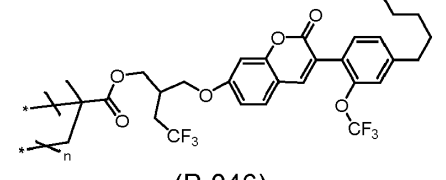
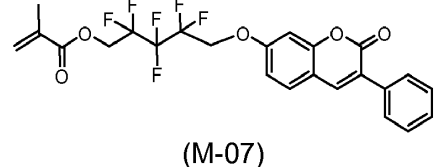
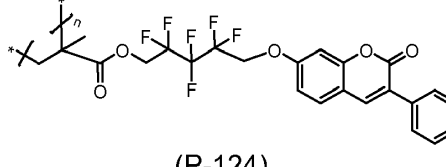
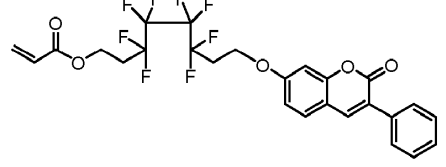
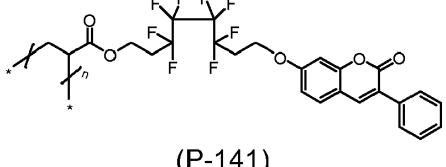
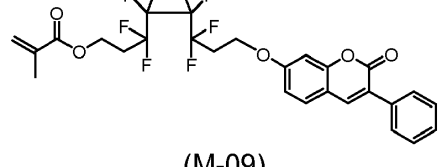
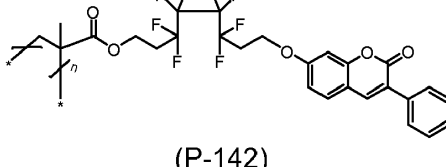
Ejemplo 9:

10 Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 9) para la polimerización en disolvente de los monómeros:

15 Se disuelve el monómero correspondiente en N,N-dimetilformamida seca en un tubo Schlenk con una barra de agitación. Se desgasifica la disolución realizando ciclos de congelación-evacuación-descongelación tres veces. Después de eso, se añade azoisobutironitrilo (AIBN, 0,05 equiv.) en una porción a la disolución desgasificada, que se calienta hasta 65°C en un baño de aceite durante un mínimo de tres días. Se enfría la disolución hasta temperatura ambiente y entonces se vierte gota a gota en metanol frío (100 ml de metanol / 100 mg de monómero) mientras se agita. Se recoge el polímero precipitado en una frita o se centrifuga varias veces la disolución para obtener el material polimérico final.

En la siguiente tabla se facilitan ejemplos de polímeros dentro de esta invención:

Monómero	Polímero
(M-01)	(P-105)
(M-02)	(P-112)
(M-03)	(P-113)

Monómero	Polímero
 (M-04)	 (P-022)
 (M-05)	 (P-019)
 (M-06)	 (P-046)
 (M-07)	 (P-124)
 (M-08)	 (P-141)
 (M-09)	 (P-142)

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo 10: Procedimiento de polimerización en masa general para producir una pieza en bruto

Se desgasifica una composición de éster 2,2,3,3,4,4-hexafluoro-5-(3-fenil-cumarin-7-iloxi)-pentílico del ácido 2-metilacrílico (8,00 g; 16 mmol), el iniciador azobisisobutironitrilo (0,04 eq) y el agente de reticulación dimetacrilato de etilenglicol (0,1 - 0,4 eq) en diferentes razones, mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación.

- 5 Se recubren dos placas de vidrio con una lámina de polietileno y se crea una celda de 0,5 mm de grosor entre las láminas de polietileno usando una junta de estanqueidad de caucho de silicona. Las caras recubiertas de las láminas de vidrio se sujetan entre sí usando abrazaderas de resorte, colocándose una aguja de jeringa entre la junta de estanqueidad y las láminas de polietileno. Entonces se llena la cavidad con la formulación anterior a través de la aguja usando una jeringa estanca a los gases. Una vez que se llena la cavidad, se retira la aguja de jeringa, se usa una abrazadera final para sellar el molde y se coloca el conjunto en una estufa a 60°C durante 24 horas antes de elevar la temperatura del horno hasta 90°C durante un periodo de 3 horas. Se permite que los moldes se enfríen hasta temperatura ambiente antes de que la película se retire del molde.

Ejemplos dirigidos a las propiedades de los compuestos

- 10 Ejemplo 11 – Cambio de índice de refracción fotoinducido y temperatura de transición vítrea

Se determinan las temperaturas de transición de fase con un calorímetro diferencial de barrido TA Instruments Q2000 durante el calentamiento en la segunda serie de calentamiento con 20 K/min desde -100°C hasta 200°C en recipientes de aluminio herméticos. Se realizan irradiaciones de las piezas en bruto con un láser UV Coherent Avia 355-7000.

- 15 Los polímeros fotoactivos comunes que experimentan un cambio de índice de refracción tras la irradiación con luz UV muestran temperaturas de transición vítrea de tan solo 34°C.

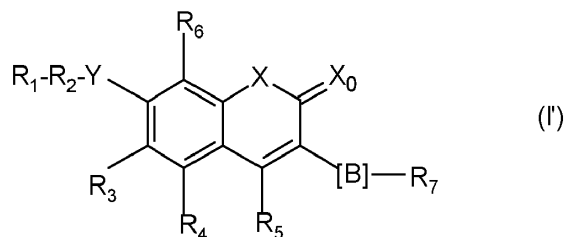
- 20 Las películas poliméricas para las mediciones del índice de refracción se preparan mediante recubrimiento por centrifugación o colada por goteo a partir de disoluciones al 1-8% en peso de los polímeros en cloroformo sobre obleas de silicio o placas de cuarzo. Para la producción de las piezas en bruto de polímero en masa, los monómeros se funden a vacío. Se mezclan cantidades apropiadas de un iniciador de radicales y un agente de reticulación y se cargan rápidamente en una cámara de polimerización calentada. Se obtienen placas de polímero reticulado.

Se induce el cambio en el índice de refracción mediante irradiación a 340 - 365 nm. Los índices de refracción (n) de las películas poliméricas y las piezas en bruto a 590 nm se miden en un dispositivo Schmidt+Haensch AR12 antes y después de la irradiación. La siguiente tabla muestra los índices de refracción antes y después de la irradiación así como el cambio en el índice de refracción (máx. Δn).

Polímero N.º	T_g [°C]	n	Δn
P-046	19,5	1,560	0,021
P-105	37,9	1,579	0,022
P-141	41,7	1,573	0,026

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I')



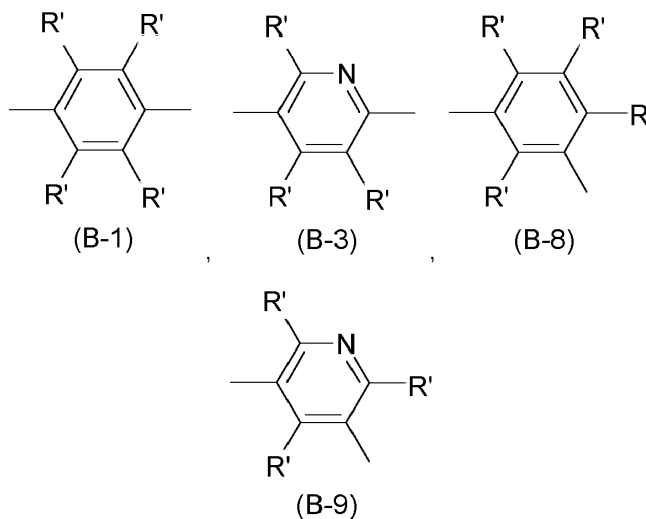
en la que

5 X es O, S o NR₀,

X₀ es O o S,

Y es O, S o un enlace,

-[B]- se selecciona del grupo que consiste en las fórmulas (B-1), (B-3), (B-8) y (B-9),



10

R se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C,

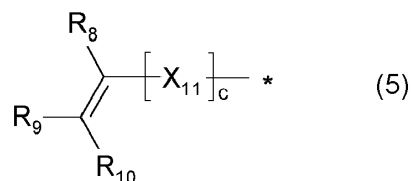
15

R' se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, un grupo alquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo cicloalquilo no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 3 a 6 átomos de C, un grupo alcoxilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo tioalquilo lineal o ramificado, no halogenado, parcial o completamente halogenado que tiene de 1 a 20 átomos de C,

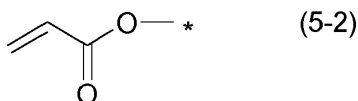
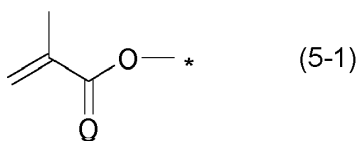
20

R₀ se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 10 átomos de C o un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 6 átomos de C,

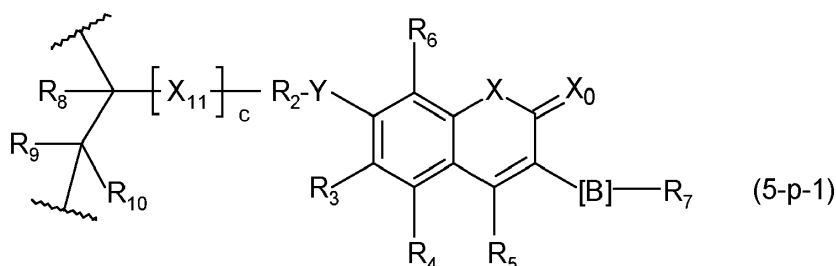
R₁ es un grupo polimerizable de fórmula (5),



(5-1) que se selecciona de grupos alqueno de fórmulas (5-1) y (5-2)



- 5 $-R_2-$ es $-(C(R)_2)_o-$ o $-(C(R)_2)_p-X_8-(C(R)_2)_q-(X_9)_s-(C(R)_2)_r-(X_{10})_t-(C(R)_2)_u-$, en los que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C, o un grupo cicloalquileo que tiene 5 o 6 átomos de C que está sustituido con al menos un R que es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C,
- o se selecciona del grupo que consiste en de 1 a 20,
- X_8, X_9, X_{10} son en cada caso independientemente O, S o NR_0 ,
- s, t son 0 o 1,
- 10 p, q se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 1 a 10,
- r, u se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 0 a 10, en el que el número global de átomos para $-(C(R)_2)_p-X_8-(C(R)_2)_q-(X_9)_s-(C(R)_2)_r-(X_{10})_t-(C(R)_2)_u-$ es de hasta 20 átomos,
- R_3, R_4, R_5, R_6 son en cada caso independientemente R' ,
- R_7 es R'
- 15 2. Compuestos según la reivindicación 1, en los que al menos un R' dentro de las fórmulas (B-1), (B-3), (B-8) y (B-9) no es H.
3. Compuestos según la reivindicación 1 o 2, en los que $-R_2-$ es $-(C(R)_2)_o-$, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C o $-(C(R)_2)_p-X_8-(C(R)_2)_q-(X_9)_s-(C(R)_2)_r-(X_{10})_t-(C(R)_2)_u-$, en el que al menos un R es F o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 4 átomos de C y R, o, $X_8, X_9, X_{10}, s, t, p, q, r$ y u tienen un significado tal como se indica en la reivindicación 1.
- 20 4. Compuestos según la reivindicación 2, en los que R_7 no es H.
5. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en los que X es O o S.
6. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en los que X_0 es O y X es O o S.
- 25 7. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en los que X es O y X_0 es O.
8. Oligómero o polímero que comprende compuestos polimerizados de fórmula (I') tal como se describe en una o más de las reivindicaciones 1 a 7.
9. Polímero según la reivindicación 8 que es un homopolímero, copolímero estadístico, copolímero al azar, copolímero alterno y/o copolímero de bloque.
- 30 10. Polímero según la reivindicación 8, que es un copolímero que comprende uno o más compuestos polimerizados de fórmula (I') tal como se describe en una o más de las reivindicaciones 1 a 7 o una unidad constitucional M^0 de fórmula (5-p-1),



en la que $-R_2-$, Y, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , X, X_0 , $-[B]-$, R_7 , X_{11} , R_8 , R_9 , R_{10} y c tienen un significado según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, y una o más de las unidades constitucionales M^2 , que pueden ser iguales o diferentes entre sí y son químicamente diferentes de las unidades M^0 ,

- 5 11. Copolímero según la reivindicación 10, en el que dicha una o más unidades constitucionales M^2 se derivan mediante polimerización de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, metacrilato de etoxietilo (EOEMA), metacrilato de metilo (MMA), acrilatos de *n*-alquilo (comprendiendo el grupo *n*-alquilo 2-20 átomos de C), metacrilatos de *n*-alquilo (comprendiendo el grupo *n*-alquilo 2-20 átomos de C), acrilato de etoxietoxietilo (EEEE), metacrilato de 2-hidroxietilo (HEMA), metacrilato de tetrahidrofurilo (THFMA), metacrilato de glicidilo (GMA), acrilato de 16-hidroxihexadecilo, metacrilato de 16-hidroxihexadecilo, acrilato de 18-hidroxiocetadecilo, metacrilato de 18-hidroxiocetadecilo, acrilato de 2-fenoxietilo (EGPEA), diacrilato-1 de bisfenol A EO/fenol (BPADA), metacrilato de 2-[3'-2'-H-benzotriazol-2'-il]-4'-hidroxifenil]etilo (BTPEM).
- 10 12. Composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I') según una o más de las reivindicaciones 1 a 7.
13. Artículo que comprende al menos un compuesto polimerizado de fórmula (I') según una o más de las reivindicaciones 1 a 7 o al menos un oligómero o polímero según las reivindicaciones 8 a 11.
- 15 14. Artículo según la reivindicación 13, en el que dicho artículo es una pieza en bruto que puede transformarse en un implante ocular o es un implante ocular, preferiblemente una lente intraocular.
15. Procedimiento de formación de un artículo según la reivindicación 13 o 14, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- 20 - proporcionar una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I') según una o más de las reivindicaciones 1 a 7;
- formar posteriormente el artículo de dicha composición.
16. Procedimiento de cambio de las propiedades ópticas de un artículo según la reivindicación 13 o 14, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- proporcionar un artículo según la reivindicación 13 o 14, y
- 25 - exponer posteriormente dicho artículo a irradiación que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm y como máximo 1500 nm.