

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 848 058**

51 Int. Cl.:

C07D 311/16	(2006.01) C08F 128/06	(2006.01)
C07D 335/06	(2006.01) A61F 2/16	(2006.01)
C07D 307/79	(2006.01)	
C07D 307/80	(2006.01)	
C07D 333/54	(2006.01)	
C07D 333/56	(2006.01)	
C07D 209/08	(2006.01)	
C07D 209/12	(2006.01)	
C08F 124/00	(2006.01)	
C08F 126/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.02.2018** **PCT/EP2018/053621**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **23.08.2018** **WO18149850**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.02.2018** **E 18705880 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.10.2020** **EP 3583101**

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

30 Prioridad:

15.02.2017 EP 17156327

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.08.2021

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 2 848 058 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 bis 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.

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

C.H. Krauch *et al*, Chemische Berichte Jahrg. 99, 1966, 1723 describen las reacciones fotoquímicas en cumarina.

35 A. Bouquet *et al*, Tetrahedron, 1981, vol. 37, 75 a 81 describen el comportamiento fotoquímico de varios benzo[b]tiofenos en disoluciones neutras o en presencia de aminas primarias o terciarias.

David L. Oldroyd *et al*, Tetrahedron Letters, 1993, vol. 34, n.º 7, 1087-1090 describen reacciones de dimerización fotoquímica de N-acilindoles.

40 En Sangwan *et al*, Indian Journal of Chemistry, 1990, 29B, 294-296 se describen 4-alkil-3-fenil-2H-1-benzopiran-2-onas y compuestos relacionados como posibles pesticidas.

Con el fin de cambiar las propiedades ópticas y en particular el poder de refracción de la lente intraocular, se expone a irradiación. La irradiación induce una reacción fotoquímica, convirtiendo restos de cumarina insaturados en dímeros de ciclobutano, tal como se muestra en la figura 1.

45 El criterio de Schmidt para reacciones topoquímicas establece que solo los dobles enlaces adyacentes separados por un eje de traslación del orden de 4 Å pueden experimentar ciclodimerización (Pure Appl. Chem. 1971, 27, 647-678). Por tanto, la disposición molecular desempeña un papel importante para que se produzcan fotodimerizaciones de cumarinas.

Un diseño molecular que obliga a los derivados de cumarina no sustituidos a agregarse para dar un empaquetamiento de corta distancia (4,2 - 3,5 Å) mejora la velocidad y el rendimiento de la fotodimerización de cumarina (J. Mater. Chem., 2010, 20, 6688-6695).

50 Sin embargo, los compuestos dados a conocer hasta ahora adolecen de no tener un empaquetamiento de corta distancia optimizado y/o son 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.

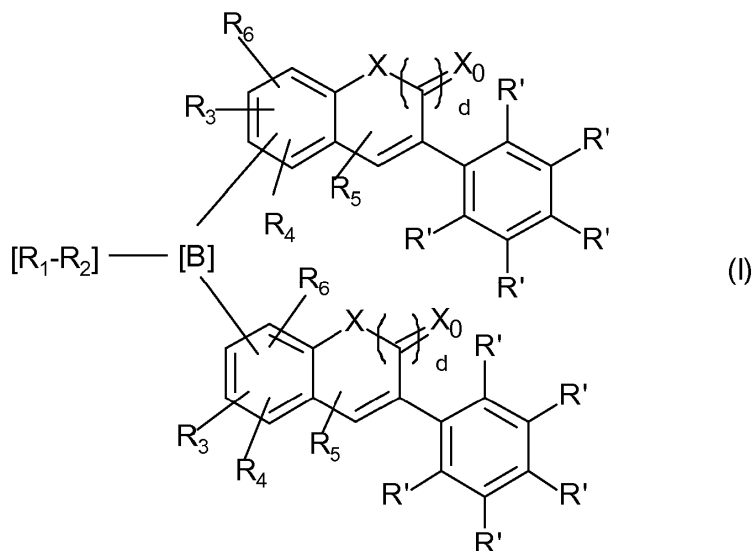
- 5 También es un objetivo de la presente solicitud proporcionar compuestos, cuyas propiedades ópticas puedan cambiarse, preferiblemente mediante técnicas no invasivas.

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 o eficacia potenciada de la fotorreacción necesaria y los objetivos
10 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.

- 15 La invención se refiere a compuestos de fórmula (I)

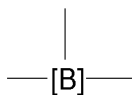


en la que

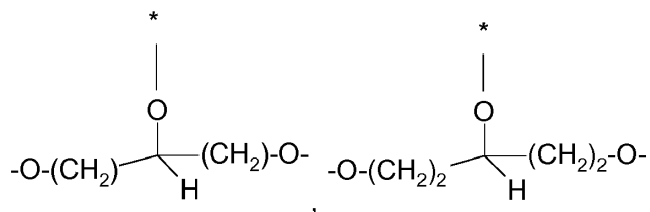
X es O, S o NR₀,

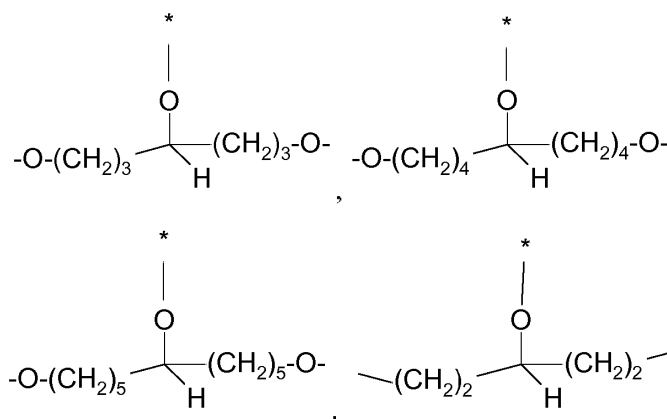
X₀ es O o S,

- 20 d es 0 o 1,

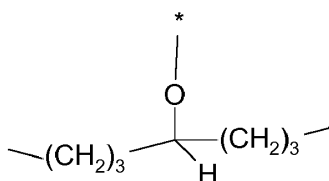


se selecciona del grupo que consiste en





y



5 y el asterisco “*” indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$,

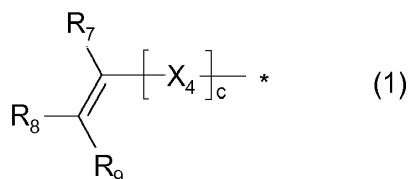
R se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, OH, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C, un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C o un grupo alquilo lineal o ramificado, parcial o completamente fluorado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

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 hidroxialquilo lineal o ramificado 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

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 seleccionado del grupo que consiste en un grupo alqueno de fórmula (1),



20

en la que el asterisco “*” indica la unión al grupo de unión $[-R_2-]$,

X₄ se selecciona del grupo que consiste en O, S, C(=O), C(=O)O,

R₇, R₈, R₉ se seleccionan independientemente entre sí en cada caso del grupo que consiste en H, F, un alquilo lineal o ramificado, no fluorado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de C o arilo con de 6 a 14 átomos de C,

25

c es 0 o 1; y grupos trialcoxisililo o dialcoxialquilsililo donde los grupos alquilo y/o alcoxilo son independientemente lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de C,

-R₂- es $-(C(R)_2)_o-$, $-(C(R)_2)_p-X_1-(C(R)_2)_q-(X_2)_s-(C(R)_2)_r-(X_3)_t-(C(R)_2)_u-$, o un grupo cicloalquilo que tiene 5 ó 6 átomos de C sustituidos con al menos un R que es diferente de H,

30 o se selecciona del grupo que consiste en de 1 a 20,

- X₁, X₂, X₃ son en cada caso independientemente O, S o NR₀,
- s, t es 0 o 1,
- p, q se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 1 a 10 y
- 5 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-X₁-(C(R)₂)_q-(X₂)_s-(C(R)₂)_r-(X₃)_t-(C(R)₂)_u-, es de hasta 20 átomos,
- R₃, R₄, R₅, R₆ son en cada caso independientemente R'.
- 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).
- 10 Además, la invención se refiere a un procedimiento para formar tal artículo, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de
- 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
- 15
- 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**
- 20 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
- al tener dos cromóforos dentro de los compuestos de fórmula (I) por ejemplo, dos cromóforos de cumarina, tienen un empaquetamiento de corta distancia optimizado y una disposición controlada, mostrando así una fotorreacción más
- 25 rápida y más eficaz,
- mediante la adición de un grupo de unión -[R₂]- y un patrón de sustitución específico representado por los sustituyentes R', su punto de fusión o temperatura de transición vítrea disminuirá, pudiendo por tanto plegarse o doblarse mejor,
- En comparación con los cromóforos fotoactivos de tipo cumarina conocidos, los grupos de cumarina en la disposición dendrítica de los compuestos según la invención muestran fotodimerización más rápida y/o más eficaz que la de los derivados de cumarina en entidades independientes, tal como se muestra en la figura 2.
- 30 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.
- 35 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.
- 40 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
- 45 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.

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.

- 5 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.

- 10 Un grupo hidroxialquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 20 átomos de C indica un grupo 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, en el que al menos un átomo de H está reemplazado por un grupo hidroxilo (-OH). El grupo hidroxilo está reemplazado preferiblemente en el último átomo de C del grupo alquilo, por ejemplo hidroximetilo, 2-hidroxietilo, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo, 5-hidroxi-pentilo, 4-hidroxi-1-, -2- o -3-metilbutilo, 3-hidroxi-1,1-, -1,2- o -2,2-dimetilpropilo, 3-hidroxi-1-etilpropilo, 6-hidroxi-hexilo, 7-hidroxi-heptilo, 8-hidroxi-octilo, 6-hidroxi-1-etilhexilo, 9-hidroxi-nonilo, 10-hidroxi-decilo, 11-hidroxi-undecilo, 12-hidroxi-dodecilo, 13-hidroxi-tridecilo, 14-hidroxi-tetradecilo, 15-hidroxi-pentadecilo, 16-hidroxi-hexadecilo, 17-hidroxi-heptadecilo, 18-hidroxi-octadecilo, 19-hidroxi-nonadecilo y 20-hidroxi-eicosilo. Un grupo hidroxialquilo preferido es el 3-hidroxi-propilo.
- 15

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.

- 20 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.
- 25

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.

30

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

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.

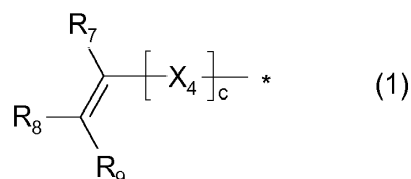
40

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. Alternativamente, un grupo polimerizable adecuado puede contener silicio, formando de ese modo polisiloxanos o polisilazanos.

45

Los grupos polimerizables adecuados se seleccionan del grupo que consiste en

un grupo alquenilo de fórmula (1),



en la que

el asterisco "*" indica la unión al grupo de unión $[-R_2]$,

X_4 se selecciona del grupo que consiste en O, S, $C(=O)$, $C(=O)O$,

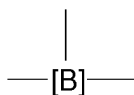
R_7 , R_8 , R_9 se seleccionan independientemente entre sí en cada caso del grupo que consiste en H, F, un alquilo lineal o ramificado, no fluorado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de C o arilo con de 6 a 14 átomos de C,

c es 0 o 1; y grupos trialcoxisililo o dialcoxialquilsililo donde los grupos alquilo y/o alcoxilo son independientemente lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de C.

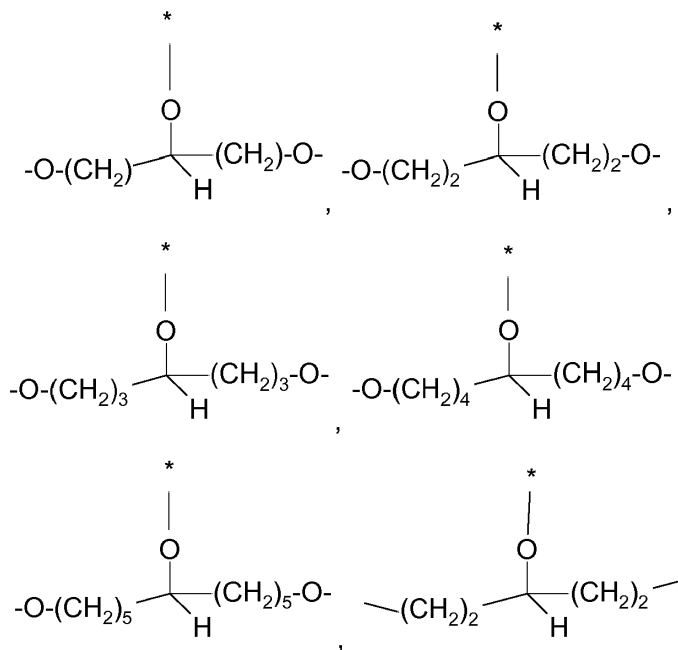
Un grupo polimerizable preferido se selecciona del grupo que consiste en trimetoxisililo, trietoxisililo, dietoximetilsililo y el grupo alquénilo de fórmula (1) tal como se describió anteriormente y o de manera preferible tal como se describe a continuación.

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.

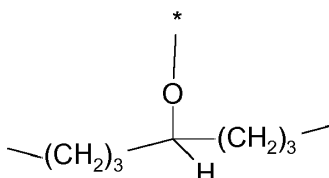
El grupo de unión



se selecciona del grupo de

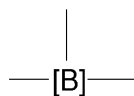


y

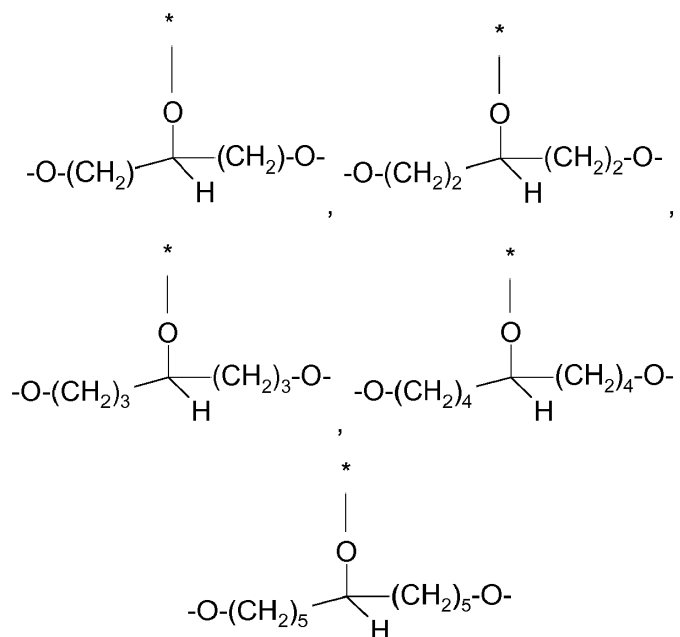


donde el asterisco "*" indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

El grupo de unión

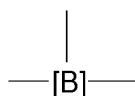


se selecciona alternativamente del grupo de

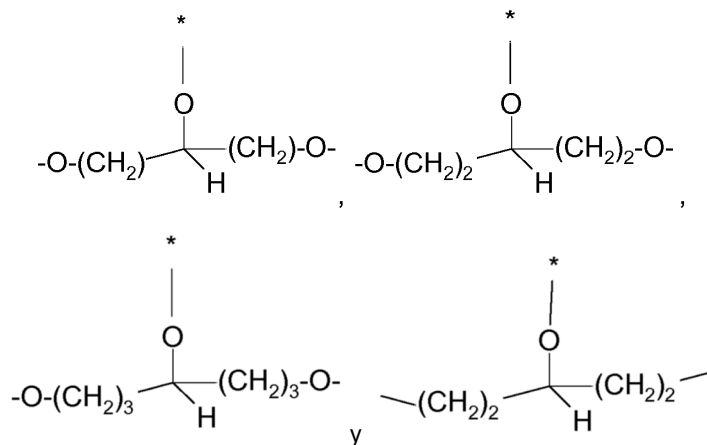


- 5 donde el asterisco “*” indica un grupo una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

El grupo de unión

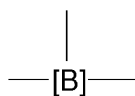


se selecciona preferiblemente del grupo de

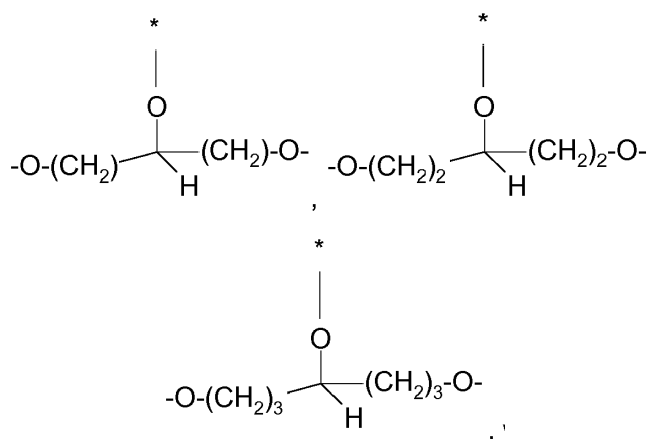


donde el asterisco “*” indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

El grupo de unión

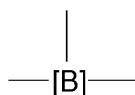


se selecciona preferiblemente del grupo de

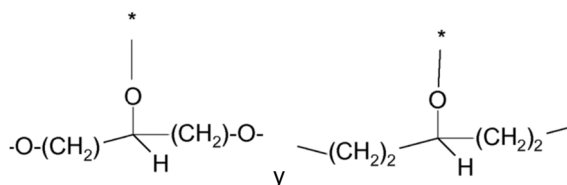


donde el asterisco “*” indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

5 El grupo de unión

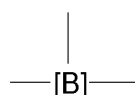


es de manera particularmente preferible

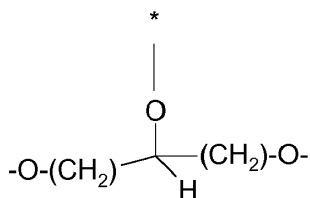


10 donde el asterisco “*” indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

El grupo de unión

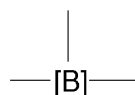


es de manera particularmente preferible

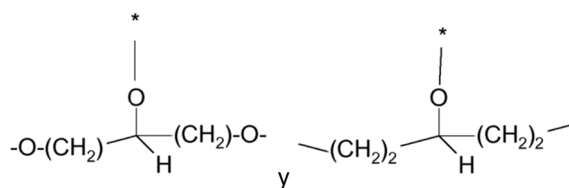


15 donde el asterisco “*” indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

Por tanto, la invención se refiere adicionalmente a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, en los que

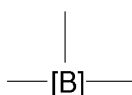


20 corresponde a

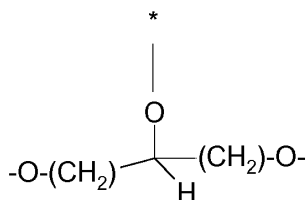


donde el asterisco "*" indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

Por tanto, la invención se refiere adicionalmente a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, en los que

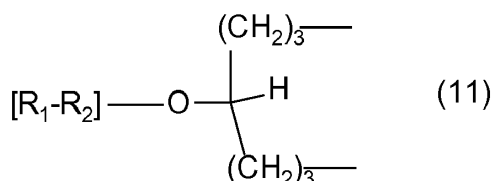
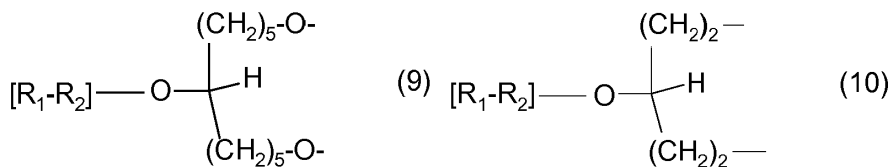
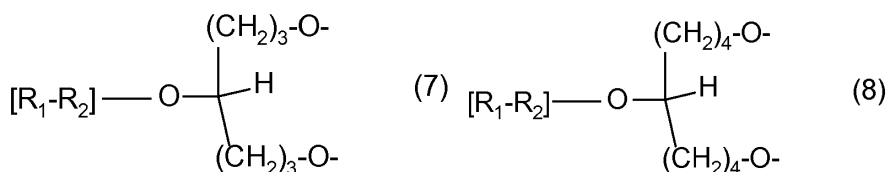
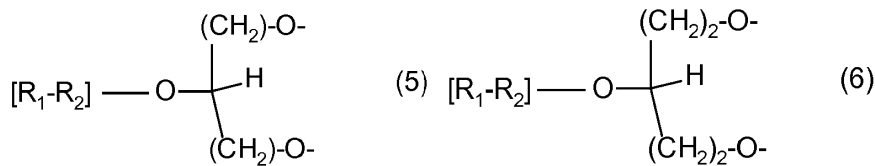


corresponde a



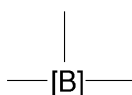
donde el asterisco "*" indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

Preferiblemente, el sustituyente $[R_1-R_2]$ está unido al átomo de O que está unido al grupo CH que puede visualizarse a través de las fórmulas (5), (6), (7), (8), (9), (10) y (11):



donde R_1 y R_2 tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

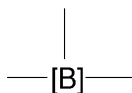
Se prefieren particularmente los compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente en los que $[R_1-R_2]$ está unido al átomo de O del grupo de unión



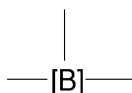
que está unido al grupo CH correspondiente a las fórmulas (5), (6), (7) y (10) tal como se describió anteriormente.

Se prefieren particularmente los compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente en los que $[R_1-R_2]$ está unido al átomo de O del grupo de unión

5



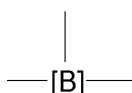
que está unido al grupo CH correspondiente a las fórmulas (5), (6) y (7) tal como se describió anteriormente. Por tanto, la invención se refiere adicionalmente a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente donde $[R_1-R_2]$ está unido al átomo de O del grupo de unión



10

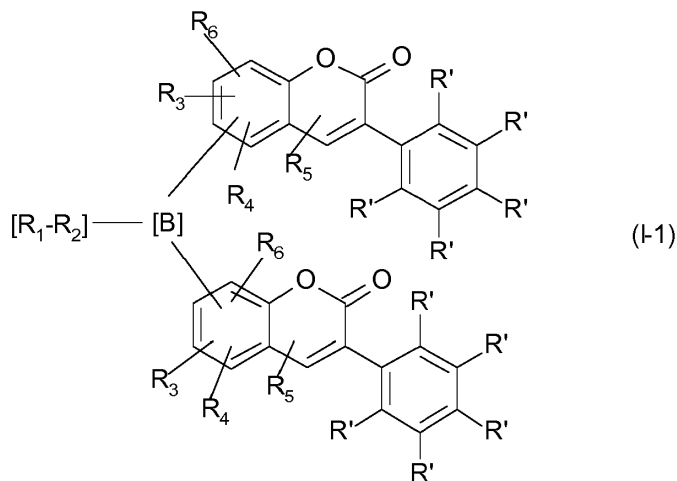
que está unido al grupo CH correspondiente a las fórmulas (5), (6), (7) y (10) tal como se describió anteriormente.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de 1-benzopiran-2-ona (cumarina o cromen-2-ona) en caso de que tanto X como X_0 sean O y d sea 1 tal como se representa a través de la fórmula (I-1),

15



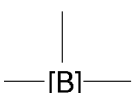
en la que R_1 , $-R_2$, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



20

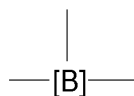
está unido en la posición 7 o 6 del sistema de anillos de 1-benzopiran-2-ona.

De manera particularmente preferida, el grupo de unión



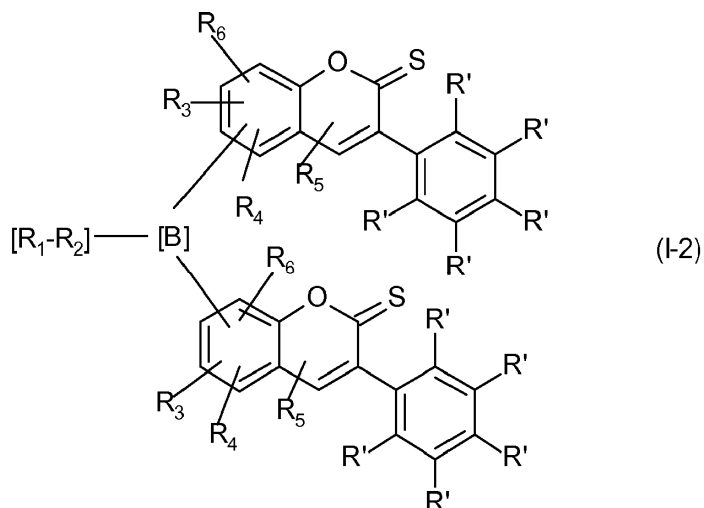
está unido en la posición 7 del sistema de anillos de 1-benzopiran-2-ona.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión

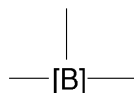


5

tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de 1-benzopiran-2-tiona (tiocumarina o cromen-2-tiona) en caso de que X sea O, X₀ sea S y d sea 1 tal como se representa a través de la fórmula (I-2),



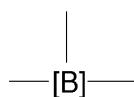
en la que R₁, -R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



10

está unido en la posición 7 o 6 de los sistemas de anillos de 1-benzopiran-2-tiona.

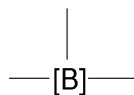
De manera particularmente preferida, el grupo de unión



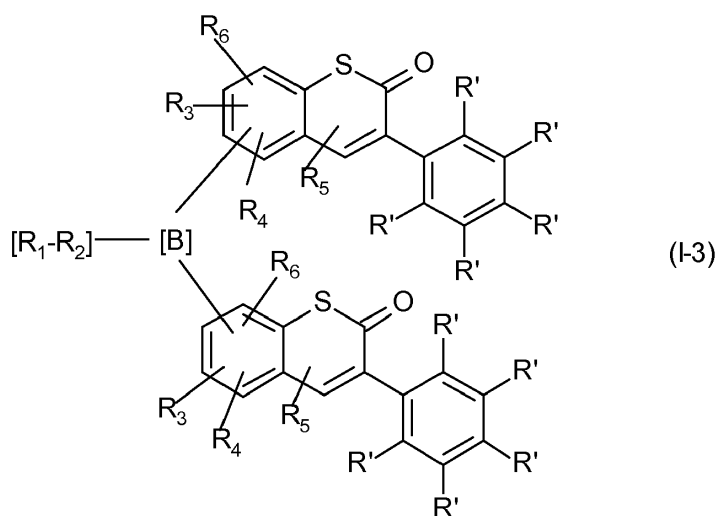
está unido en la posición 7 de los sistemas de anillos de 1-benzopiran-2-tiona.

15

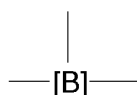
Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de tiocromen-2-ona en caso de que X sea S, X₀ sea O y d sea 1 tal como se representa a través de la fórmula (I-3),

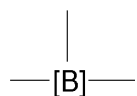


en la que R_1 , $-R_2$, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



5 está unido en la posición 7 o 6 de los sistemas de anillos de tiocromen-2-ona.

De manera particularmente preferida, el grupo de unión



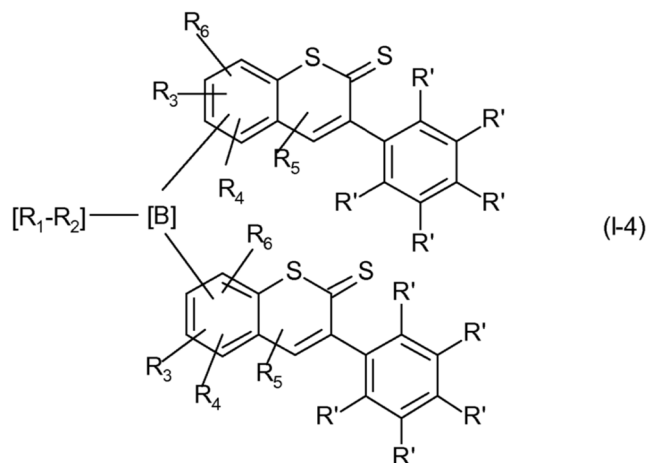
está unido en la posición 7 de los sistemas de anillos de tiocromen-2-ona.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



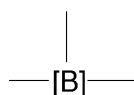
10

tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de tiocromen-2-tiona en caso de que tanto X como X_0 sean S y d sea 1 tal como se representa a través de la fórmula (I-4),



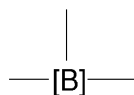
en la que R_1 , $-R_2$, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión

15



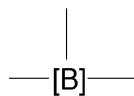
está unido en la posición 7 o 6 de los sistemas de anillos de tiocromen-2-tiona.

De manera particularmente preferida, el grupo de unión

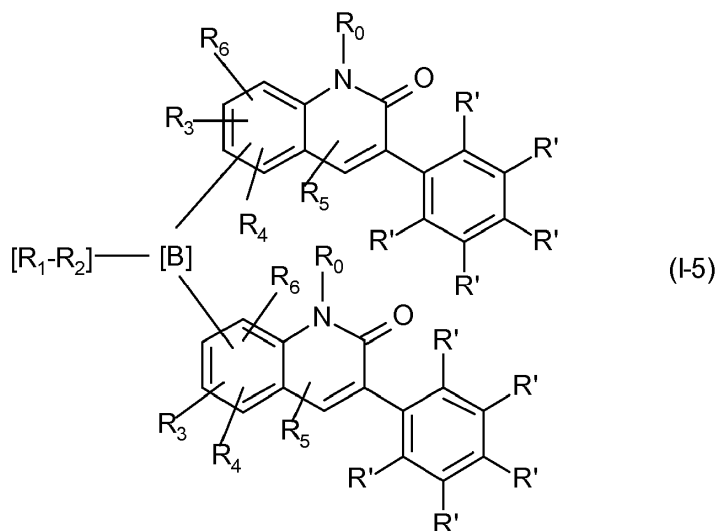


5 está unido en la posición 7 de los sistemas de anillos de tiocromen-2-tiona.

Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión

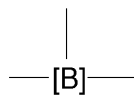


tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de quinolin-2-ona en caso de que X sea NR₀, X₀ sea O y d sea 1 tal como se representa a través de la fórmula (I-5),



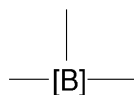
10

en la que R₁, -R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₀ y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



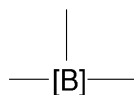
está unido en la posición 7 o 6 del sistema de anillos de quinolin-2-ona.

15 De manera particularmente preferida, el grupo de unión

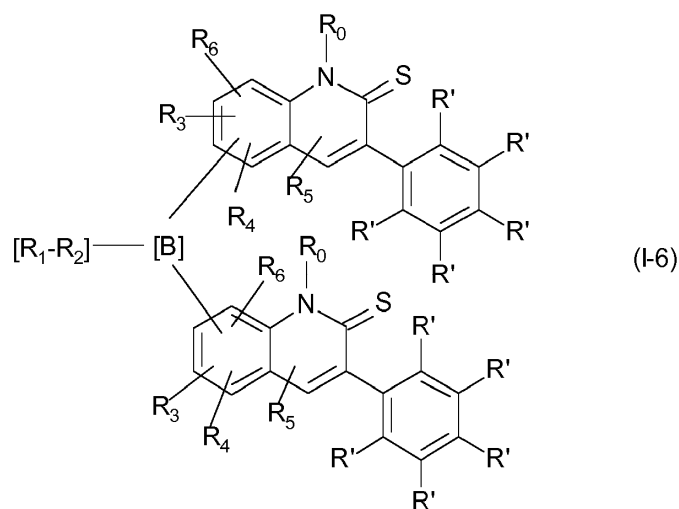


está unido en la posición 7 de los sistemas de anillos de quinolin-2-ona.

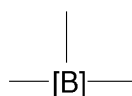
Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de quinolin-2-tiona en caso de que X sea NR₀, X₀ sea S y d sea 1 tal como se representa a través de la fórmula (I-6),

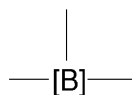


en la que R₁, -R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₀ y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



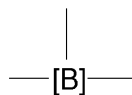
está unido en la posición 7 o 6 de los sistemas de anillos de quinolin-2-tiona.

De manera particularmente preferida, el grupo de unión

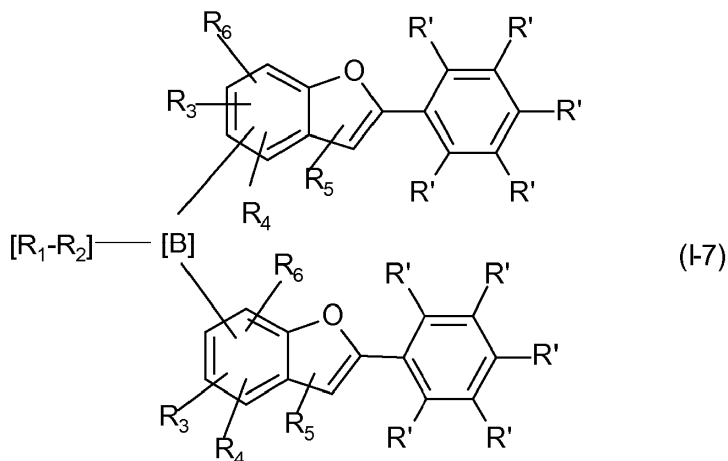


está unido en la posición 7 de los sistemas de anillos de quinolin-2-tiona.

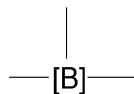
Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de benzo[b]furano en caso de que X sea O y d sea 0 tal como se representa a través de la fórmula (I-7)

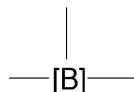


en la que R_1 , $-R_2$, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



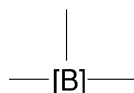
está unido en la posición 6 o 5 de los sistemas de anillos de benzo[b]furano.

5 De manera particularmente preferida, el grupo de unión

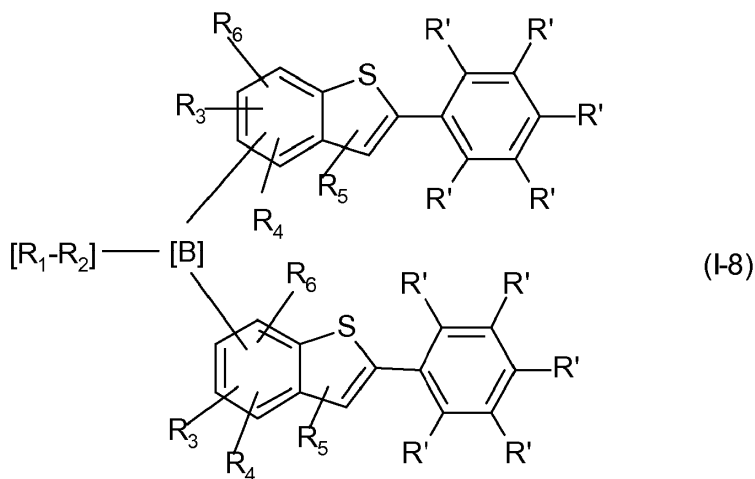


está unido en la posición 6 de los sistemas de anillos de benzo[b]furano.

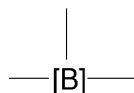
Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



10 tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de benzo[b]tiofeno en caso de que X sea S y d sea 0 tal como se representa a través de la fórmula (I-8)

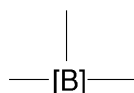


en la que R_1 , $-R_2$, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



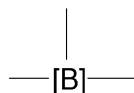
15 está unido en la posición 6 o 5 de los sistemas de anillos de benzo[b]tiofeno.

De manera particularmente preferida, el grupo de unión

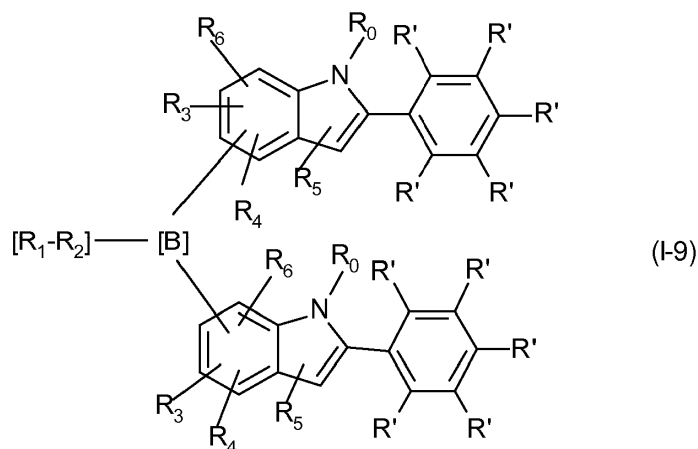


está unido en la posición 6 de los sistemas de anillos de benzo[b]tiofeno.

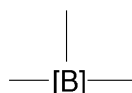
20 Los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente se basan en un sistema de anillos de benzo[b]pirrol en caso de que d sea 0 y X sea NR₀ tal como se representa a través de la fórmula (I-9)

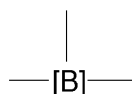


en la que R₁, -R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₀ y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación. Preferiblemente, el grupo de unión



está unido en la posición 6 o 5 de los sistemas de anillos de benzo[b]pirrol.

De manera particularmente preferida, el grupo de unión

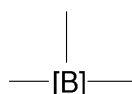


está unido en la posición 6 de los sistemas de anillos de benzo[b]pirrol.

R₀ es independientemente en cada caso 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.

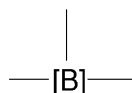
Se prefieren los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente cuando d es 1 dando como resultado compuestos de fórmulas (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5) y (I-6), en las que R₁, -R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₀ y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

Por tanto, la invención se refiere adicionalmente a compuestos de fórmula (I) en los que d es 1.

Se prefieren particularmente los compuestos de fórmula (I) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente cuando d es 1 y X y X₀ son O tal como se representa a través de la fórmula (I-1), en la que R₁, -R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R' tienen un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible tal como se describe a continuación.

Por tanto, la invención se refiere adicionalmente a compuestos de fórmula (I) en los que d es 1 y X y X₀ son O.

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 hidroxialquilo lineal o ramificado 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 que al menos un R' en los compuestos según la invención 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 hidroxialquilo lineal o ramificado, no halogenado, que tiene de 1 a 20 átomos de C, un grupo cicloalquilo 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 o al menos cuatro 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 hidroxialquilo lineal o ramificado 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.

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 hidroxialquilo lineal o ramificado 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.

Se prefiere que al menos un R' en los compuestos según la invención 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 alcoxilo 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 o al menos cuatro 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 alcoxilo 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, pentafluoretoxilo, 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo y 5-hidroxi-pentilo.

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 trifluorometoxilo.

Se prefieren adicionalmente los compuestos de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y (I-9) con grupos de unión



tal como se definió anteriormente o se definió de manera preferible anteriormente a través de su patrón de sustitución construido a través de la selección de los sustituyentes R' que son independientes en cada caso.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente y en los que al menos un R' no es H.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, o se describió de manera preferible en las fórmulas (I-1) a (I-9) anteriormente, en los que [R₁-R₂] está unido al átomo de O del grupo de unión

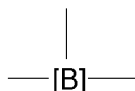


que está unido al grupo CH correspondiente a las fórmulas (5) a (11) tal como se describió anteriormente, en los que al menos un R' no es H.

En otra realización de la invención, se prefieren los compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente en los que al menos dos R' no son H.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente en los que al menos dos R' no son H.

- 5 Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, o se describió de manera preferible en las fórmulas (I-1) a (I-9) anteriormente, en los que [R₁-R₂] está unido al átomo de O del grupo de unión

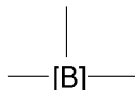


- 10 que está unido al grupo CH correspondiente a las fórmulas (5) a (11) tal como se describió anteriormente, en los que al menos dos R' no son H.

En otra realización de la invención, se prefieren los compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente en los que al menos cuatro R' no son H.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente en los que al menos cuatro R' no son H.

- 15 Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente, o se describió de manera preferible en las fórmulas (I-1) a (I-9) anteriormente, en los que [R₁-R₂] está unido al átomo de O del grupo de unión



- 20 que está unido al grupo CH correspondiente a las fórmulas (5) a (11) tal como se describió anteriormente, en los que al menos cuatro R' no son H.

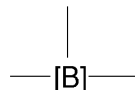
En todos los casos, cuando R' preferiblemente no es H, se selecciona del grupo preferido que consiste en F, metilo, etilo, *n*-propilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, *n*-hexilo, *n*-heptilo, *n*-octilo, trifluorometilo, pentafluoretilo, heptafluoropropilo, metoxilo, etoxilo, propoxilo, trifluorometoxilo, pentafluoretoxilo, 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxi-propilo, 4-hidroxi-butilo y 5-hidroxi-pentilo o del grupo preferido particular que consiste en F, etilo, *n*-pentilo, trifluorometilo, metoxilo y trifluorometoxilo.

- 25 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. Se prefiere que los sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆ sean en cada caso idénticos.

Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible en las fórmulas (I-1) a (I-9) anteriormente, en los que los sustituyentes R₃, R₄, R₅ y R₆ son en cada caso idénticos.

- 30 R₃, R₄, R₅ y R₆ son preferiblemente H o F. R₃, R₄, R₅ y R₆ son de manera preferible H.

Los compuestos de fórmula (I), (I-1) a (I-9) con un grupo de unión



- 35 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 [-R₂-].

El elemento de unión -R₂- se selecciona del grupo que consiste en -(C(R)₂)_o-, -(C(R)₂)_p-X₁-(C(R)₂)_q-(X₂)_s-(C(R)₂)_r-(X₃)_t-(C(R)₂)_u- y/o un grupo cicloalquileo que tiene de 5 o 6 átomos de C que está sustituido con al menos un R que es diferente de H, en el que o se selecciona del grupo que consiste en de 1 a 20, X₁, X₂ y X₃ son en cada caso O, S o NR₀, s y t son 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 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-X₁-(C(R)₂)_q-(X₂)_s-(C(R)₂)_r-(X₃)_t-(C(R)₂)_u- es de hasta 20 átomos de C.

40

R se selecciona independientemente en cada caso del grupo que consiste en H, F, OH, un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene de 1 a 4 átomos de C, un grupo hidroxialquilo 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 es preferiblemente en cada caso independientemente H, F, Oh, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *n*-pentilo, isobutilo, etilhexilo, hidroximetilo, 2-hidroxi-etilo, 3-hidroxipropilo y 4-hidroxibutilo, 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 H, OH, hidroximetilo, F, metilo, 2,2,2-trifluoroetilo o trifluorometilo.

R es de manera muy particularmente preferida H.

10 Ejemplos adecuados para -R₂- son -(CH₂)-, -(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-, -(CH₂)₇-, -(CH₂)₈-, -(CH₂)₉-,
 -(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)₁₄-, -(CH₂)₁₅-, -(CH₂)₁₆-, -(CH₂)₁₇-, -(CH₂)₁₈-, -(CH₂)₁₉-, -(CH₂)₂₀-, -(CHCH₃)-,
 -(CHCH₃)₂-, -(CHCH₃)₃-, -(CHCH₃)₄-, -(CHCH₃)₅-, -(CHCH₃)₆-, -(CHCH₃)₇-, -(CHCH₃)₈-, -(CHCH₃)₉-, -(CHCH₃)₁₀-, -
 (CHCH₃)₁₁-, -(CHCH₃)₁₂-, -(CHCH₃)₁₃-, -(CHCH₃)₁₄-, -(CHCH₃)₁₅-, -(CHCH₃)₁₆-, -(CHCH₃)₁₇-, -(CHCH₃)₁₈-, -(CHCH₃)₁₉-, -
 (CHCH₃)₂₀-, -(C(CH₃)₂)-, -(C(CH₃)₂)₂-, -(C(CH₃)₂)₃-, -(C(CH₃)₂)₄-, -(C(CH₃)₂)₅-, -(C(CH₃)₂)₆-, -(C(CH₃)₂)₇-, -(C(CH₃)₂)₈-, -
 (C(CH₃)₂)₉-, -(C(CH₃)₂)₁₀-, -(C(CH₃)₂)₁₁-, -(C(CH₃)₂)₁₂-, -(C(CH₃)₂)₁₃-, -(C(CH₃)₂)₁₄-, -(C(CH₃)₂)₁₅-, -(C(CH₃)₂)₁₆-, -
 15 (C(CH₃)₂)₁₇-, -(C(CH₃)₂)₁₈-, -(C(CH₃)₂)₁₉-, -(C(CH₃)₂)₂₀-, -(CHC₂H₅)-, -(CHC₂H₅)₂-, -(CHC₂H₅)₃-, -(CHC₂H₅)₄-, -(CHC₂H₅)₅-,
 -(CHC₂H₅)₆-, -(CHC₂H₅)₇-, -(CHC₂H₅)₈-, -(CHC₂H₅)₉-, -(CHC₂H₅)₁₀-, -(CHC₂H₅)₁₁-, -(CHC₂H₅)₁₂-, -(CHC₂H₅)₁₃-, -
 (CHC₂H₅)₁₄-, -(CHC₂H₅)₁₅-, -(CHC₂H₅)₁₆-, -(CHC₂H₅)₁₇-, -(CHC₂H₅)₁₈-, -(CHC₂H₅)₁₉-, -(CHC₂H₅)₂₀-, -(CH₂)-(CHCH₃)-(CH₂)-,
 -(CH₂)-(CHCH₃)-(CH₂)₂-, -(CH₂)-(CHCH₃)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHCH₃)-(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₂-(CHCH₃)-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CHCH₃)-,
 20 (CH₂)₁₁-(CHCH₃)-(CH₂)-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₃-O-,
 (CH₂)₃-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₆-, -(CH₂)₆-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)₈-, -(CH₂)₃-O-(CH₂)₂-O-,
 (CH₂)₂-, -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S-,
 (CH₂)₆-, -(CH₂)₆-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₈-, -(CH₂)₈-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₂-, -
 (CH₂)₃-(NCH₃)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(NCH₃)-(CH₂)₃-(NCH₃)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(NCH₃)-,
 25 (CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₆-, -(CH₂)₆-(NCH₃)-(CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₈- y -(CH₂)₈-(NCH₃)-,
 (CH₂)₂-(NCH₃)-(CH₂)₂-, -(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)-,
 (CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₆-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₇-, -
 (CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₈-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)-,
 -(CH₂)₆-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₇-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₈-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CHOH)-
 (CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)₅-, [CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-, -(CH₂)-,
 30 [CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-, -(CH₂)-,
 [CH(CH₂OH)]-(CH₂)₅-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₆-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₇-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₈-, -(CH₂)₂-,
 [CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₆-,
 [CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₇-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-,
 35 [CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₅-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-, -
 (CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CHOH)-
 (CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₆-, -
 (CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₇-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₅-(CHOH)-
 (CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₇-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -
 40 (CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₆-, -(CH₂)₃-(CHOH)-
 (CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -
 (CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₆-(CHOH)-
 (CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-,
 45 (CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₆-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-,
 (CHOH)-(CH₂)₇-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)-,
 (CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₇-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-,
 (CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-
 (CH₂)₆-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)₂-,
 50 (CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-
 (CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-
 (CH₂)₆-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₇-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-
 (CH₂)₃-, -(CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₇-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-
 55 (CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₅-,
 (CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₆-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-,
 (CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-, -(CH₂)₇-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-,
 (CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-
 (CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-, -
 60 (CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-
 [CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-
 (CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₇-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-,
 (CH₂)₅-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-, -(CH₂)₇-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₂-

[illegible]

[illegible]

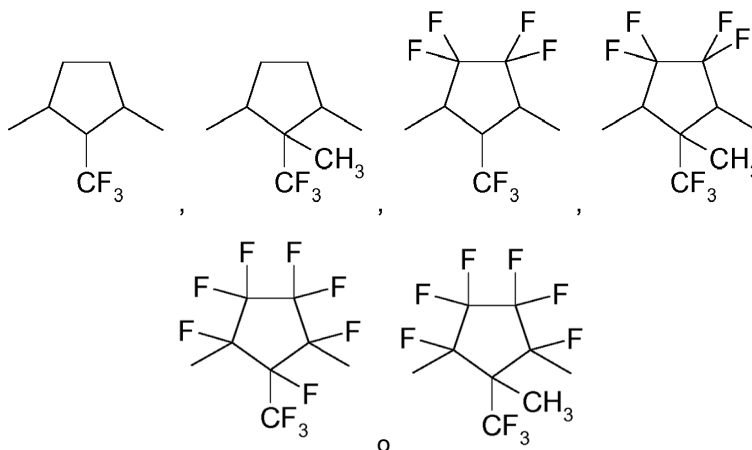
(CF₂)₃-(CH₂)₈-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₅-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₆-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₇-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₈-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-(CF₂)₃-(CH₂)₇-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)₃-(CF₂)₃-(CH₂)₆-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CF₂)₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)₅-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₅-(CF₂)₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-(CF₂)₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-(CF₂)₃-(CH₂)₄-, (CH₂)₆-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₆-(CF₂)₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-(CF₂)₃-(CH₂)₃-, -(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₆-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₇-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₈-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₉-, -(CH₂)-(CF₂)₄-(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)₄-(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)₅-(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)₆-(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)₇-(CF₂)₄-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CF₂)₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-(CF₂)₄-(CH₂)₄-, -(CH₂)₅-(CF₂)₄-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₅-, (CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₆-, -(CH₂)₃-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CF₂)₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CF₂)₄-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CF₂)₄-(CH₂)₃-, (CH₂)₅-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-(CF₂)₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₆-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CF₂)₅-(CH₂)-, -(CH₂)-(CF₂)₅-, -(CH₂)-(CF₂)₅-(CH₂)-, -(CH₂)-(CF₂)₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)-(CF₂)₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CF₂)₅-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CF₂)₅-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CF₂)₅-(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-(CF₂)₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-(CF₂)₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CF₂)₅-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CF₂)₅-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CF₂)₅-(CH₂)₆-, -(CH₂)₃-(CF₂)₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CF₂)₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CF₂)₅-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CF₂)₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CF₂)₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-(CF₂)₅-(CH₂)₂-, -(CHCF₃)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHCF₃)-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)₂-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)₄-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)₆-, -(CH₂)-(CHCF₃)-(CH₂)₇-, -(CH₂)

[illegible]

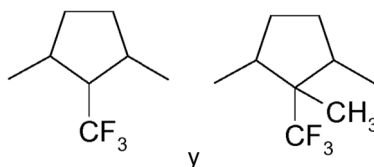
[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₆-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₇-,
 -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₈-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-,
 -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₇-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₈-
 [CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₄-,
 5 -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₆-,
 -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₇-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-
 [CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₆-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₃-,
 10 -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₅-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₄-,
 -(CH₂)₆-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-[CH(CH₂CF₃)]₃-(CH₂)₃-, [CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-,
 15 -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₄-,
 -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₅-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₆-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₇-, -(CH₂)-
 [CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₈-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₉-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₁₀-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-,
 (CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-,
 20 -(CH₂)₇-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₃-,
 -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₃-, -(CH₂)₆-[CH(CH₂CF₃)]₄-(CH₂)₃-,
 [CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₄-,
 25 -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₅-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₆-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-,
 -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₂-,
 [CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)₄-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₃-,
 30 -(CH₂)₂-[CH(CH₂CF₃)]₅-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-

[illegible]

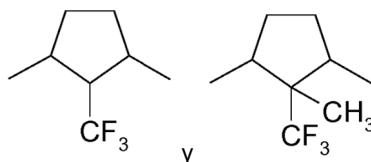
5 (CH₂)₆-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)-, -(CH₂)₇-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₅-, -(CH₂)₂-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₆-, -(CH₂)₃-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₂-, -(CH₂)₄-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₂-, -(CH₂)₅-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₂-, -(CH₂)₆-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₂-, -(CH₂)₃-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₅-, -(CH₂)₅-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-O-(CF₂)₂-(CH₂)₃-,



10 Los ejemplos preferidos para -R₂- son -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-O-(CH₂)₂-O-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-O-(CH₂)₆-O-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CF₂)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₅-(CF₂)-(CH₂)₆-, -(CH₂)₆-(CF₂)-(CH₂)₅-, -(CH₂)-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CF₃)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[C(CH₃)CF₃](CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[C(CH₃)(CH₂CF₃)]-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-(CH₂)₂-, -(CH₂)-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-O-(CF₂)-(CH₂)-,



20 Los ejemplos particularmente preferidos para -R₂- son -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-, -(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-, -(CH₂)₃-(CF₂)-(CH₂)₃-, -(CH₂)-(CF₂)₃-(CH₂)-, -(CH₂)₂-(CF₂)₄-(CH₂)₂-, -(CH₂)-[CH(CF₃)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[C(CH₃)CF₃](CH₂)-, -(CH₂)-[CH(CH₂CF₃)]-(CH₂)-, -(CH₂)-[C(CH₃)(CH₂CF₃)]-(CH₂)-,



Los ejemplos muy particularmente preferidos para -R₂- son -(CH₂)₈-, -(CH₂)₁₁-, -(CH₂)₁₂-, -(CH₂)₁₃-, especialmente -(CH₂)₁₂-.

Se prefieren los compuestos de fórmula (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) and (I-9) con grupos de unión

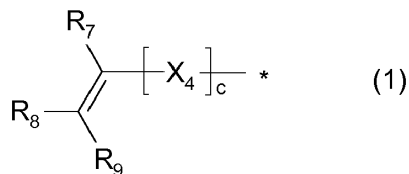


y sustituyentes tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente que tienen un grupo polimerizable tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente o a continuación, en

caso de que el sustituyente -R₂- corresponda a -(C(R)₂)_n- y R y o tienen un significado tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente.

Por tanto, la invención se refiere a compuestos de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y (I-9) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente en los que -R₂- es -(C(R)₂)_n- y R y o tienen un significado tal como se describió anteriormente.

El sustituyente -R₂-R₁ se selecciona particularmente de manera preferible cuando -R₂- tiene un significado tal como se describió anteriormente o de manera preferible o se describió de manera particularmente preferida antes y en el que R₁ es un grupo polimerizable seleccionado de un grupo trialcoxisililo, un grupo dialcoxialquilsililo, en los que los grupos alquilo y/o alcoxilo son independientemente lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de C, o un grupo alquenilo de fórmula (1),



en la que

X₄ se selecciona del grupo que consiste en O, S, C(=O), C(=O)O,

R₇, R₈, R₉ se seleccionan independientemente entre sí en cada caso del grupo que consiste en H, F, un alquilo lineal o ramificado, no fluorado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de C o arilo con de 6 a 14 átomos de C y

c es 0 o 1.

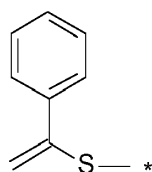
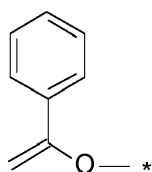
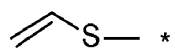
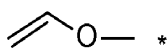
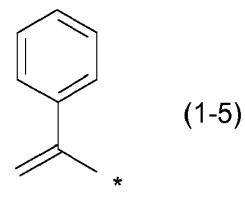
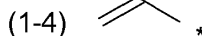
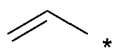
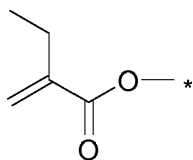
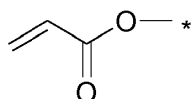
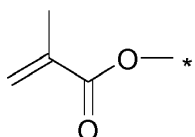
El asterisco "*" indica la unión a -R₂-.

Preferiblemente, R₈ y R₉ son H.

Preferiblemente, R₇ es H, metilo, etilo o fenilo.

Preferiblemente, X₄ es C(=O) o C(=O)O.

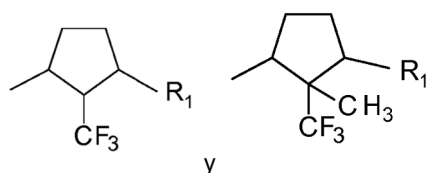
Por tanto, los grupos alquenilo preferidos de fórmula (1) están representados por uno cualquiera seleccionado del grupo que consiste en las fórmulas (1-1), (1-2), (1-3), (1-4) y (1-5):



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

Los grupos R₁ preferidos se combinan preferiblemente con grupos preferidos del elemento de unión -R₂-.

Por tanto, el sustituyente [-R₂-R₁] se selecciona preferiblemente de manera particular del grupo que consiste en -(CH₂)₈-R₁, -(CH₂)₁₁-R₁, -(CH₂)₁₂-R₁, -(CH₂)₁₃-R₁, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₄-R₁, -(CH₂)₄-(CHOH)-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₄-R₁, -(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-R₁, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-R₁, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₄-R₁, -(CH₂)₃-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₃-R₁, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-(CHOH)-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)₃-R₁, -(CH₂)-(CHOH)-(CH₂)₂-[CH(CH₂OH)]-(CH₂)-R₁, -(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-R₁, -(CH₂)₂-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)-(CHOH)-(CHOH)-(CH₂)₃-R₁, -(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,

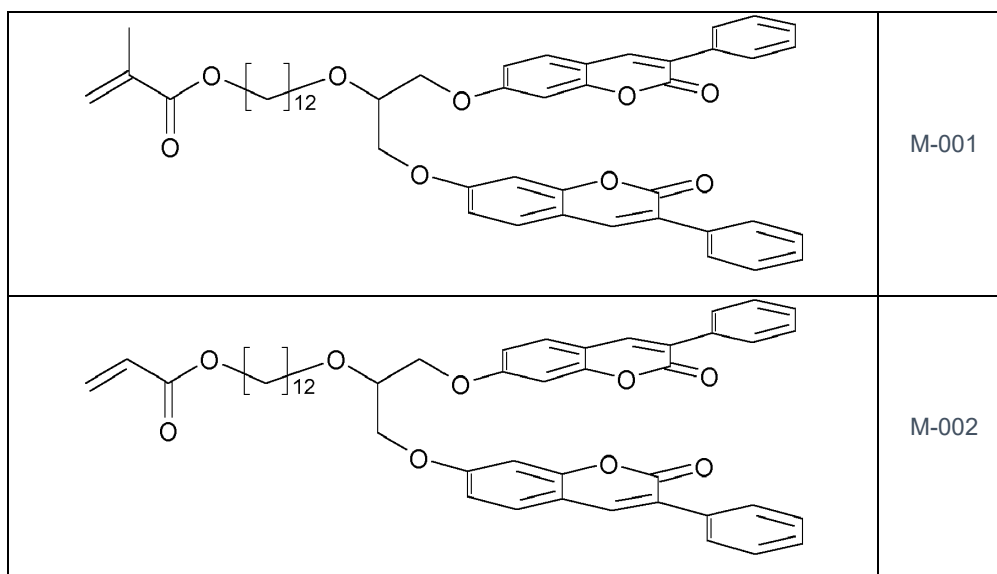


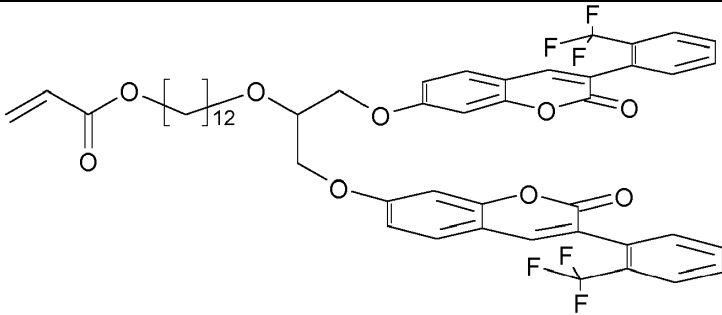
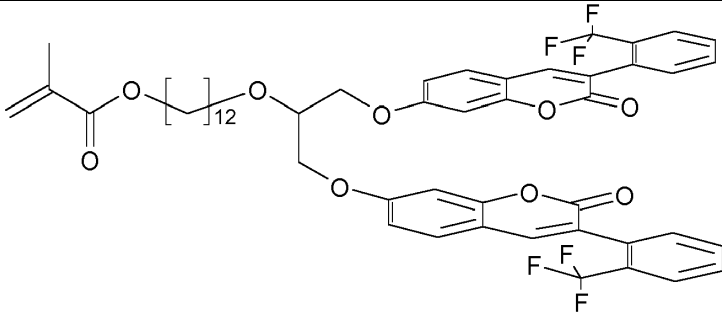
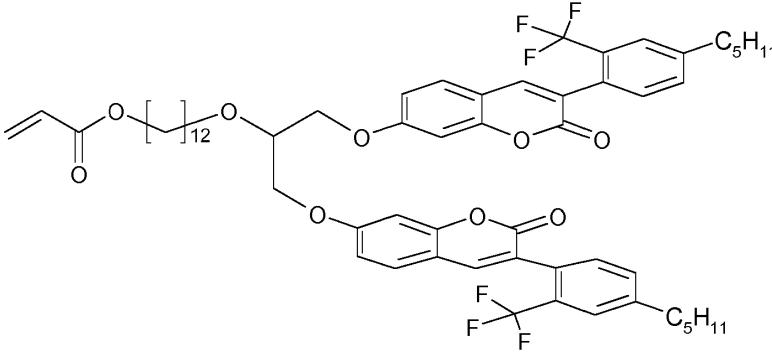
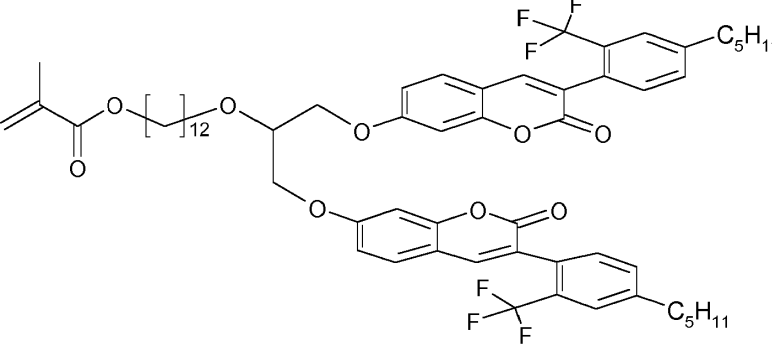
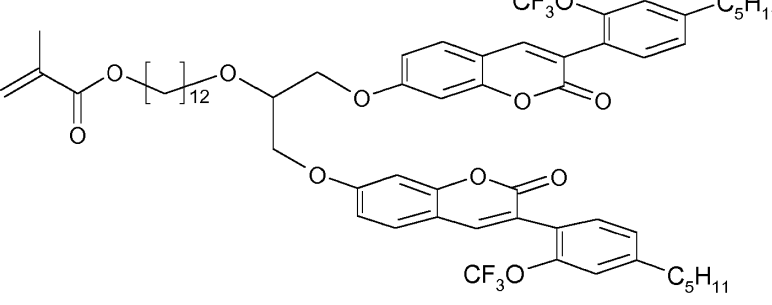
en los que R₁ se selecciona del grupo que consiste en trietoxisililo, dietoximetilsililo o un alquenilo de fórmula (1-1), (1-2), (1-3), (1-4), (1-5), (1-6), (1-7), (1-8) or (1-9) o en los que R₁ se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en un alquenilo de fórmula (1-1), (1-2) o (1-3).

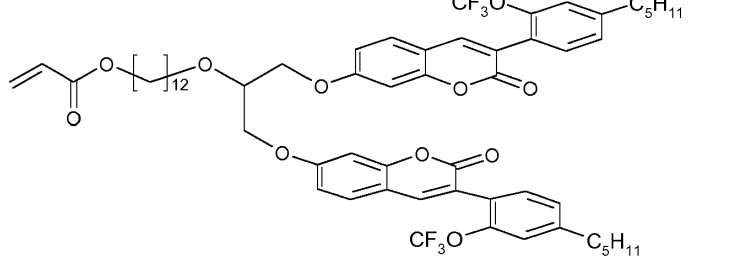
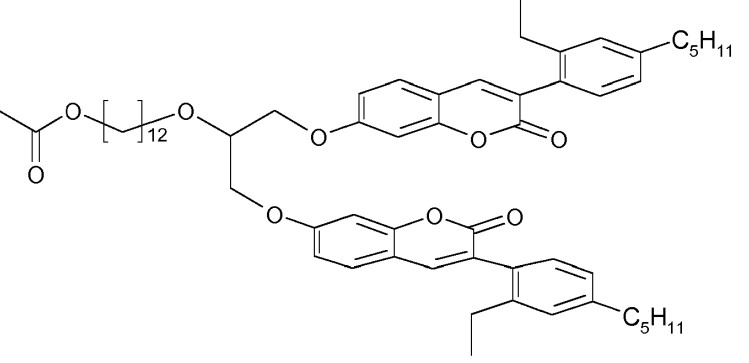
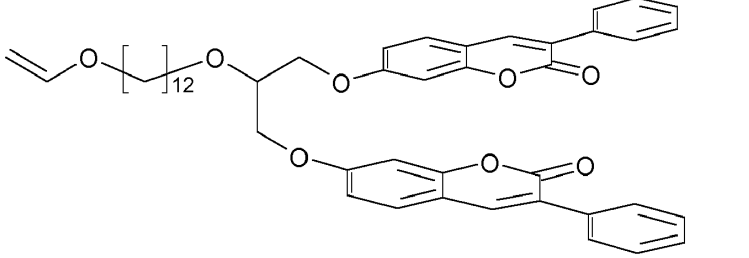
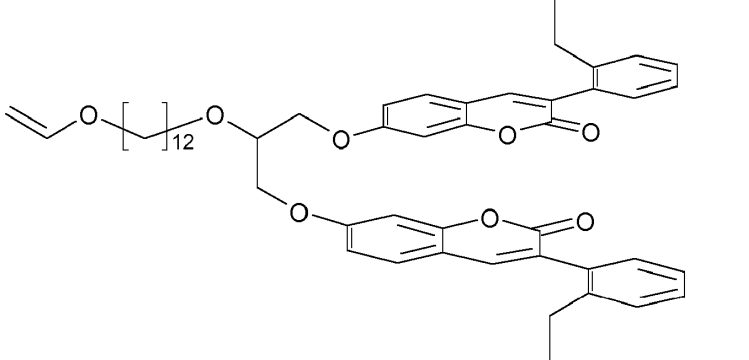
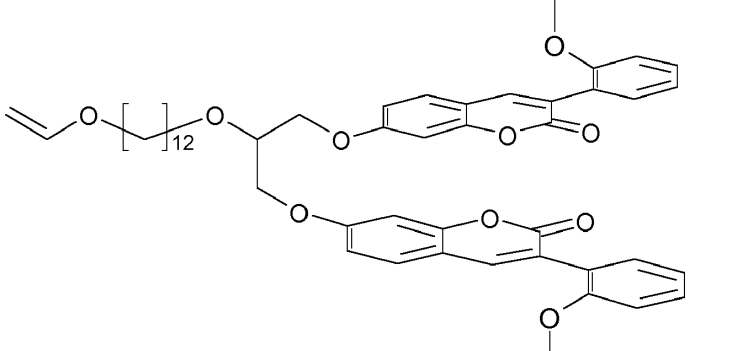
De manera muy particularmente preferida, los compuestos de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y (I-9) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente comprenden un grupo polimerizable R₁ que es un grupo metacrilato o acrilato representado por la fórmula (1-1) y (1-2).

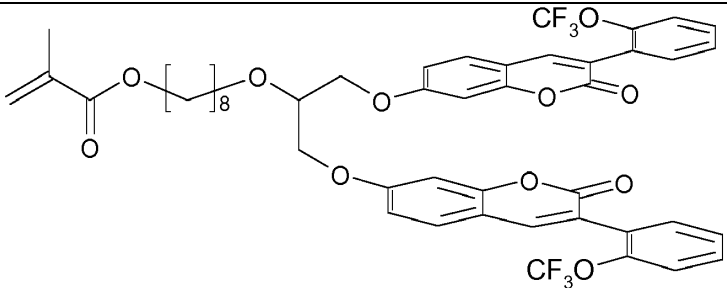
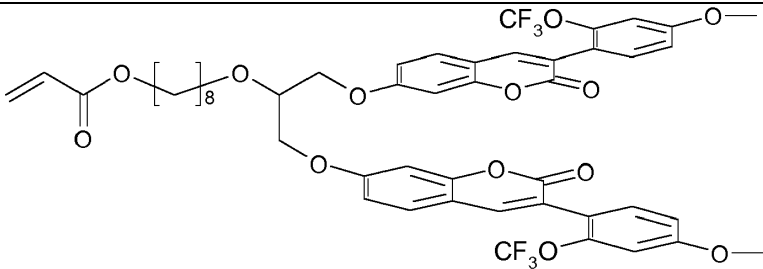
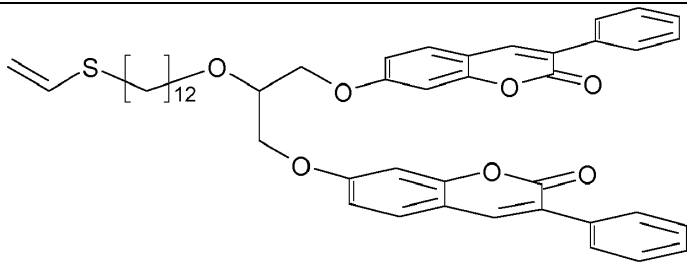
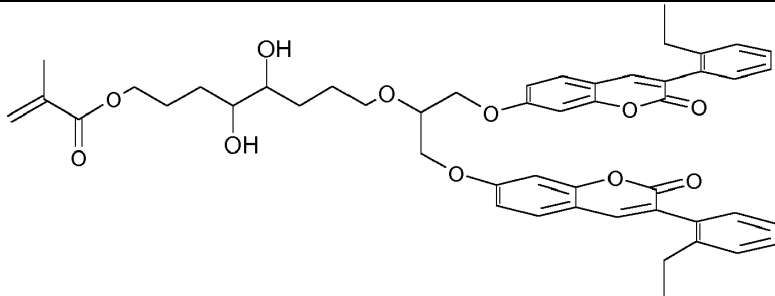
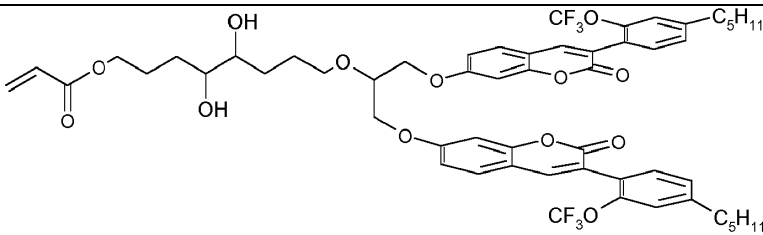
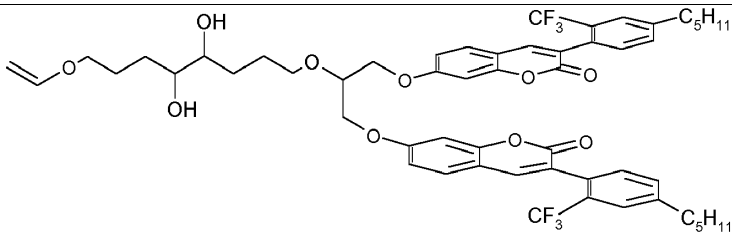
Por tanto, la invención se refiere además a compuestos de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y (I-9) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente en los que R₁ es un grupo acrilato o metacrilato.

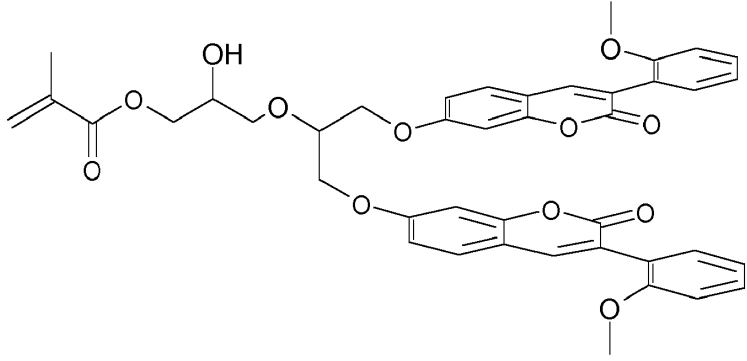
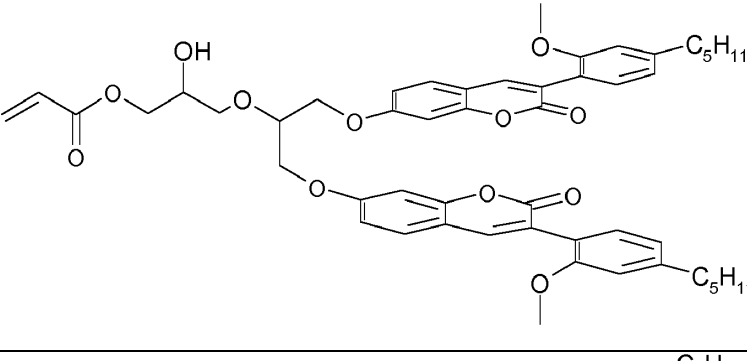
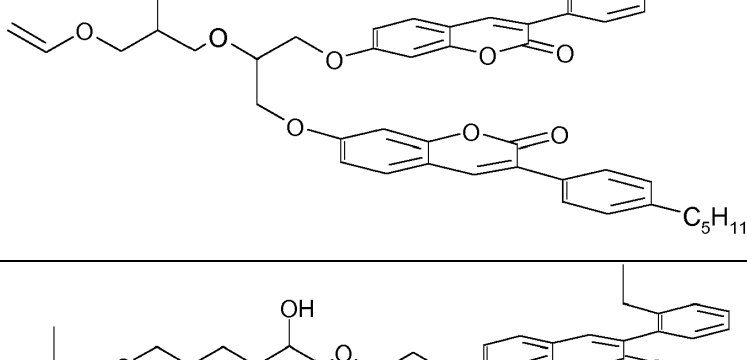
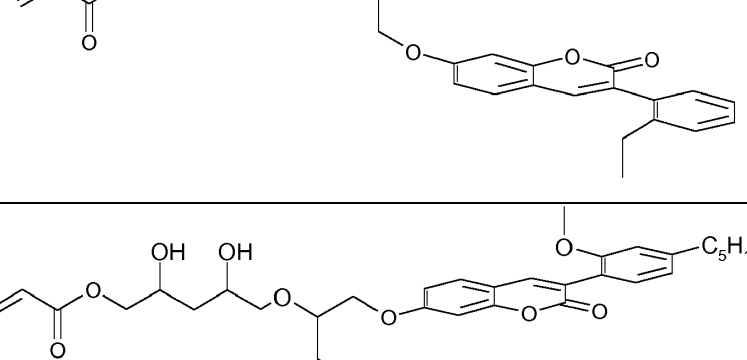
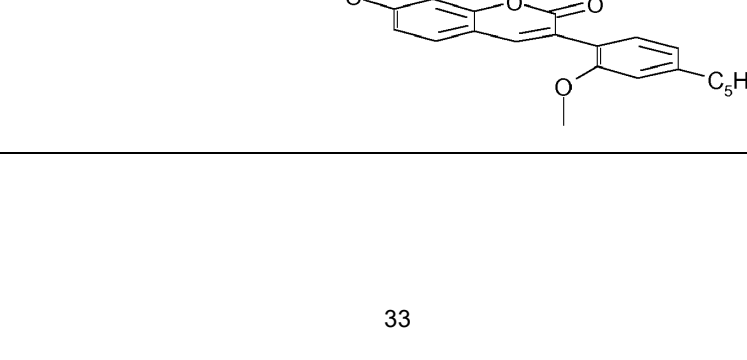
Ejemplos para los compuestos de fórmula (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y/o (I-9) son los siguientes compuestos M-001 a M-147:

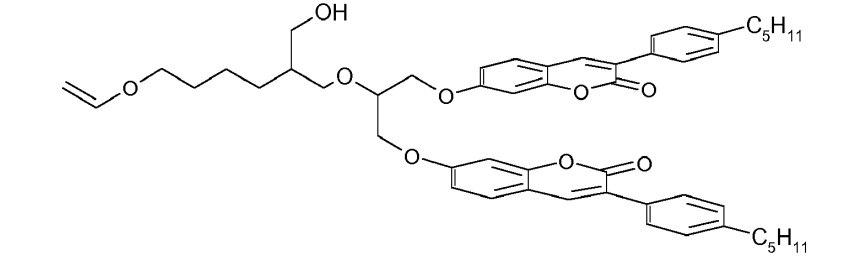
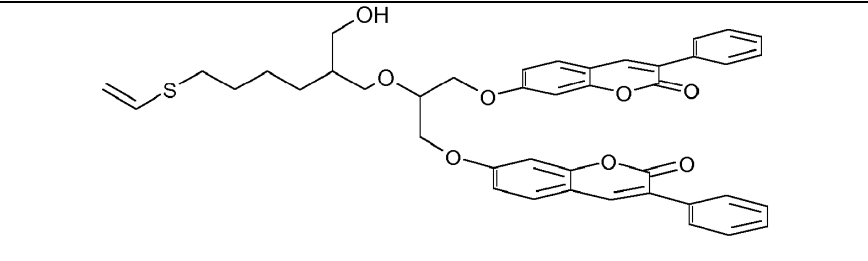
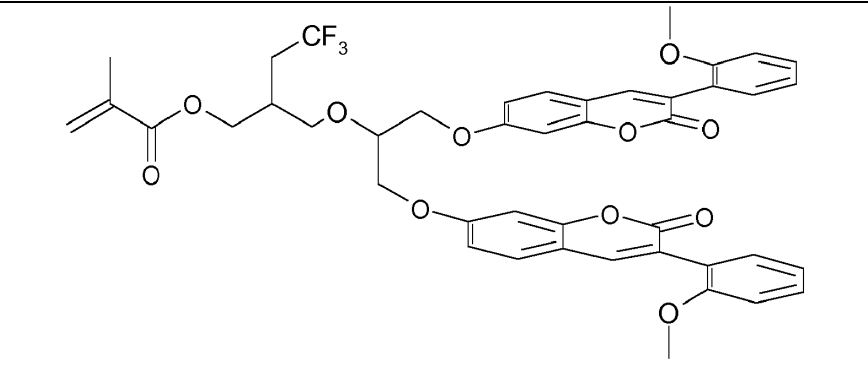
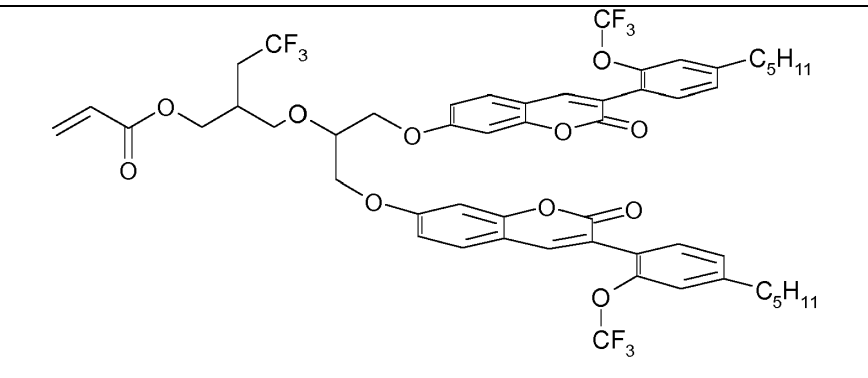
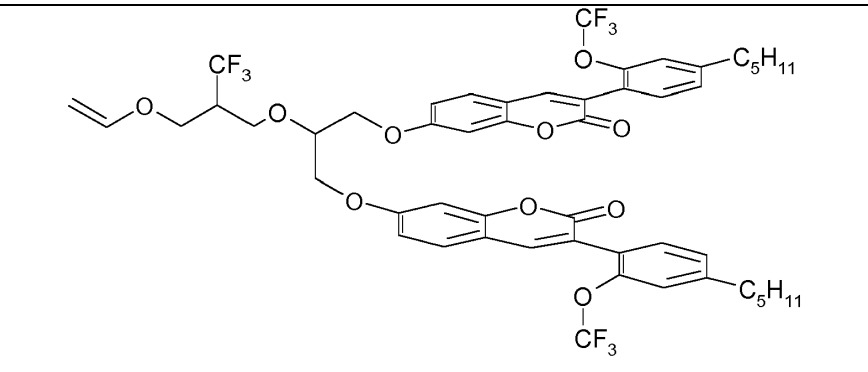


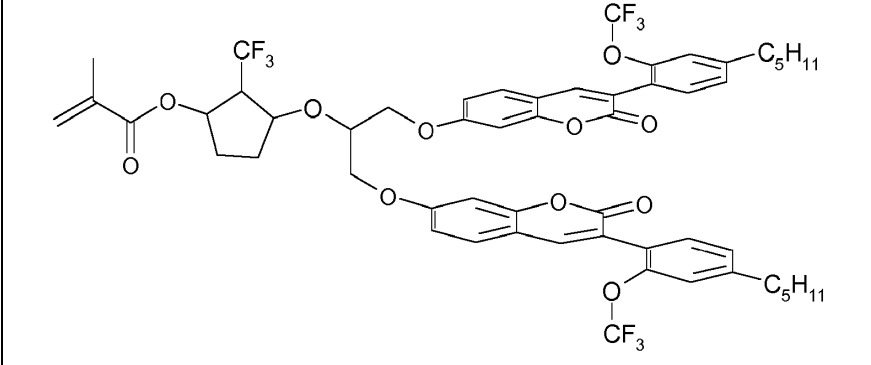
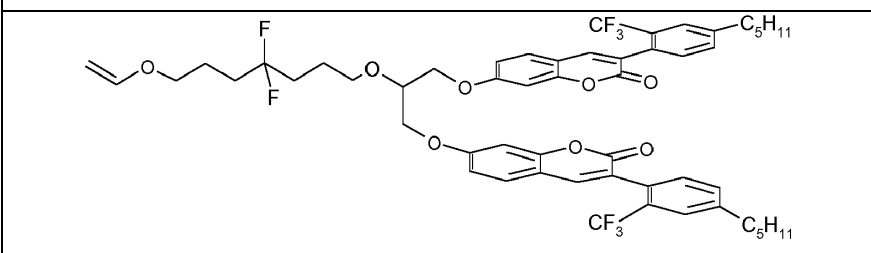
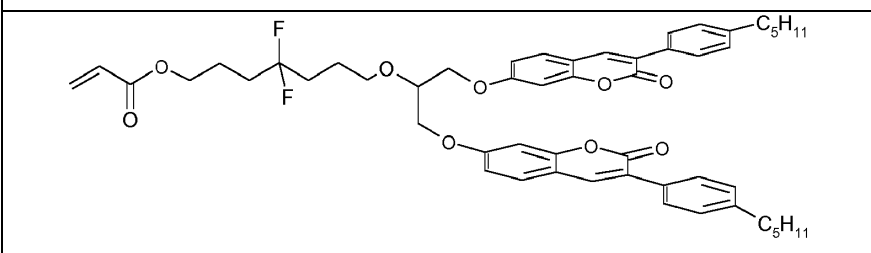
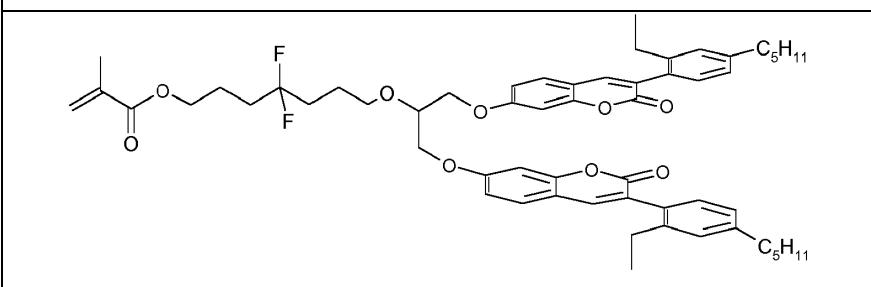
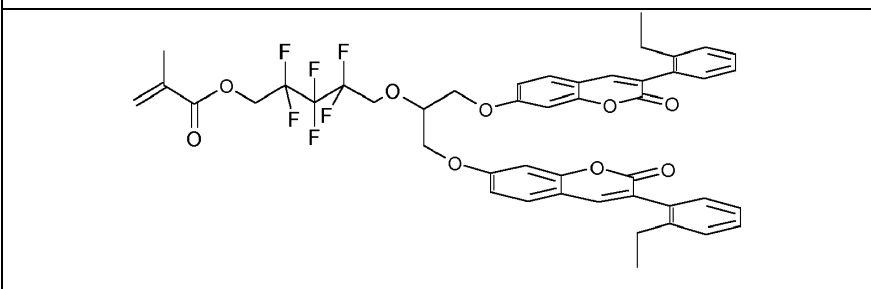
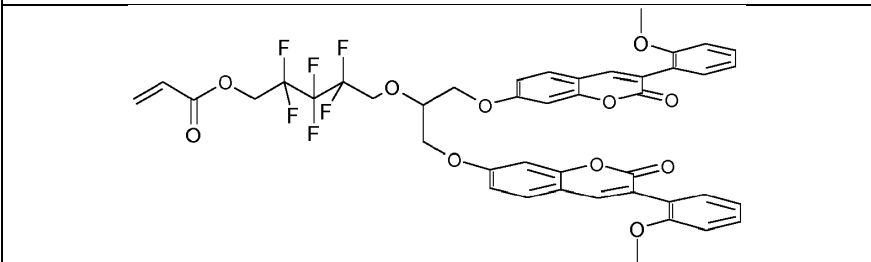
	M-003
	M-004
	M-005
	M-006
	M-007

	M-008
	M-009
	M-010
	M-011
	M-012

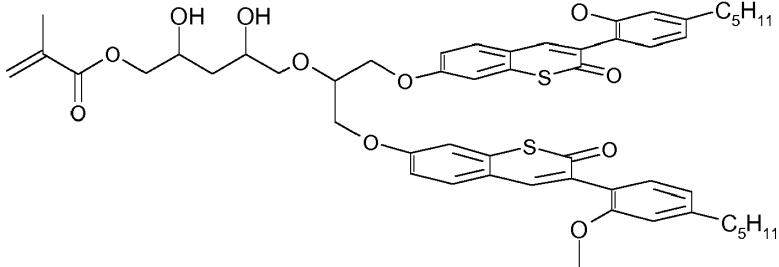
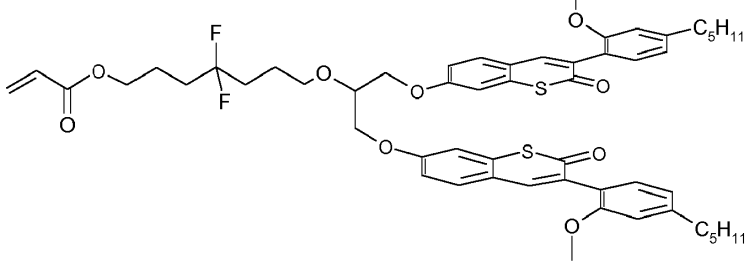
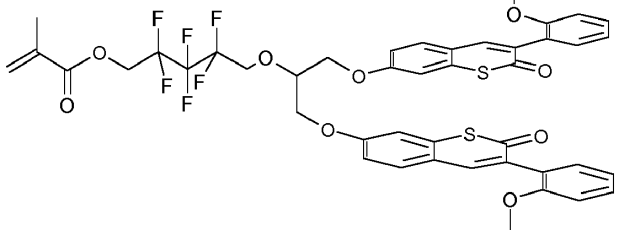
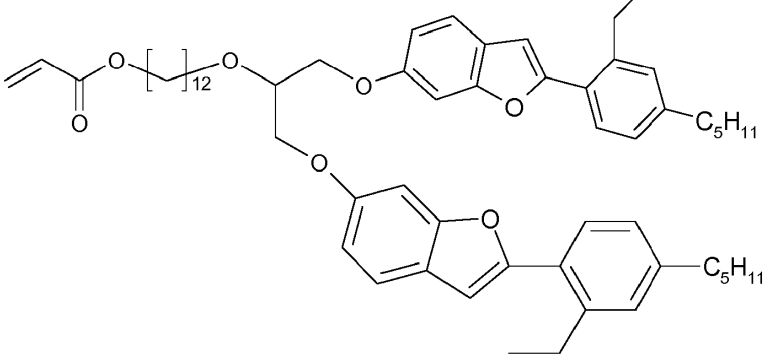
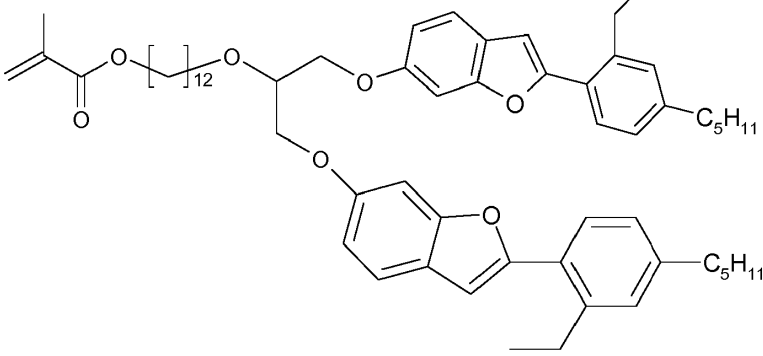
	M-013
	M-014
	M-015
	M-016
	M-017
	M-018

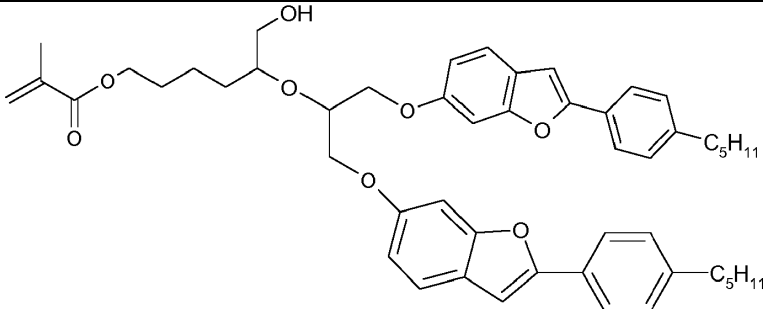
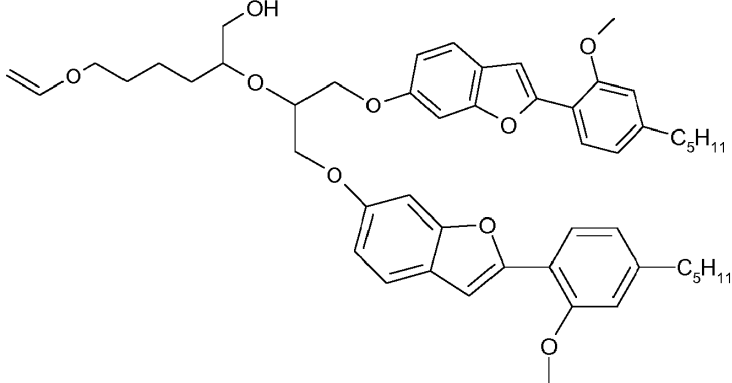
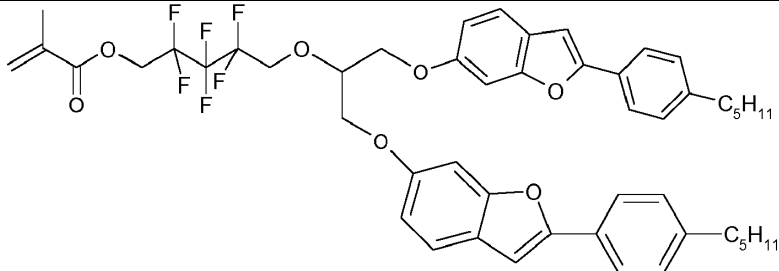
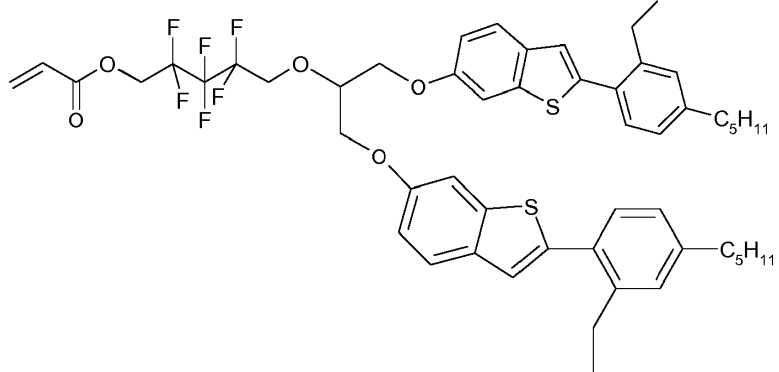
	M-019
	M-020
	M-021
	M-022
	M-023

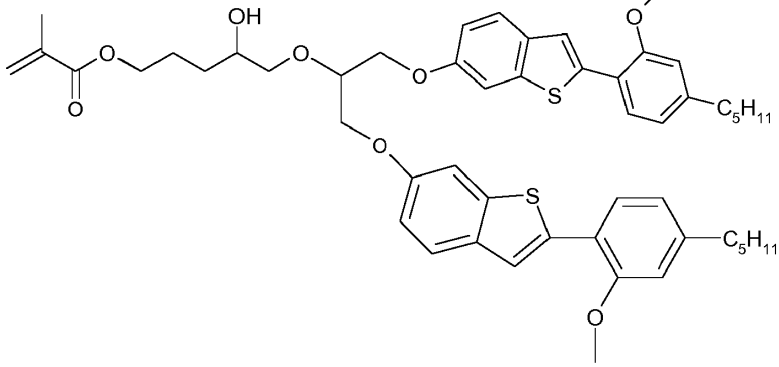
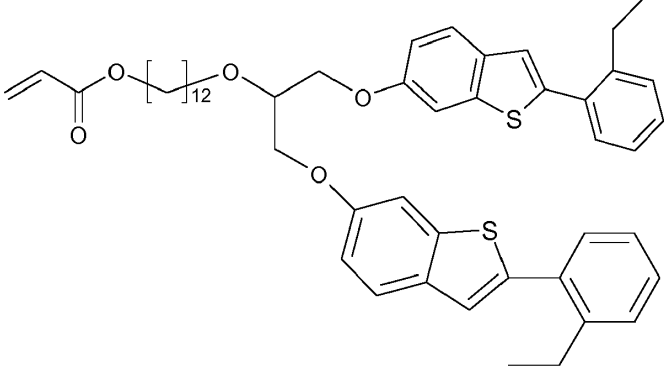
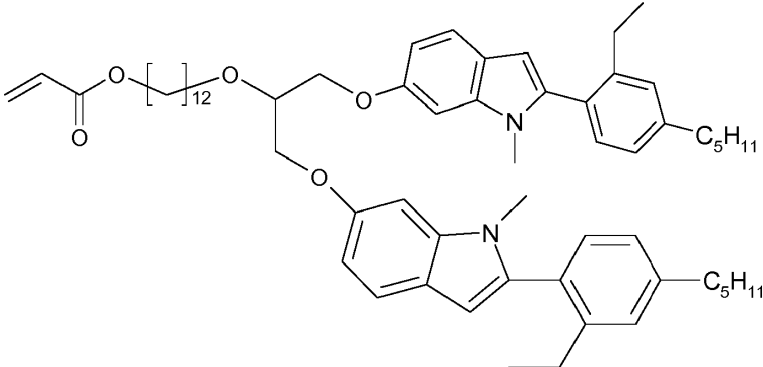
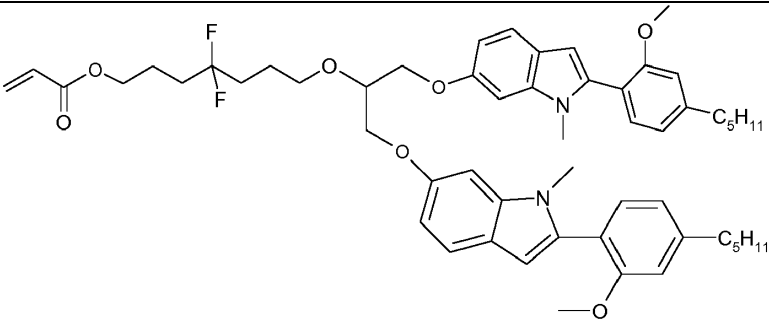
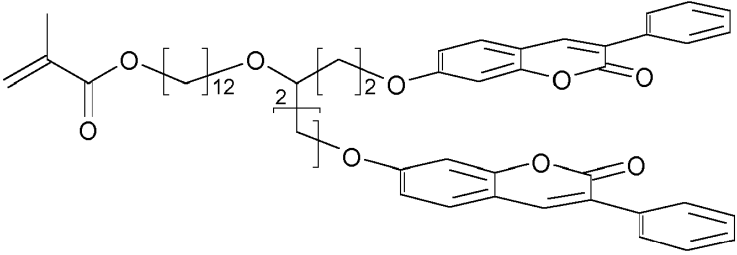
	M-024
	M-025
	M-026
	M-027
	M-028

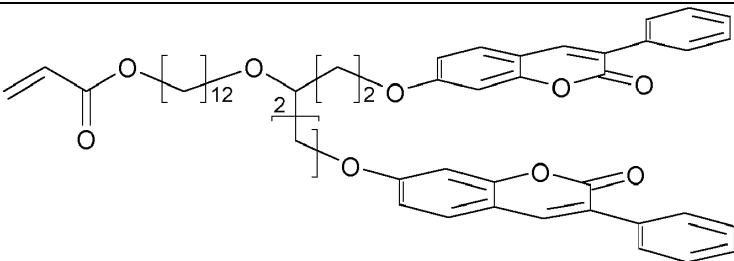
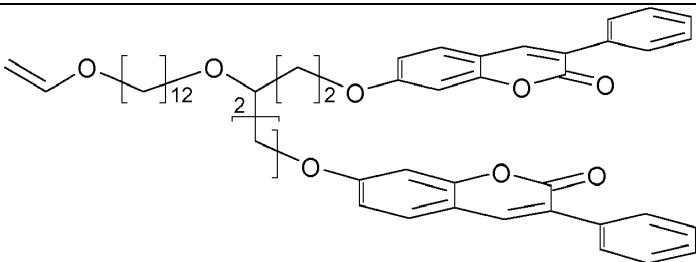
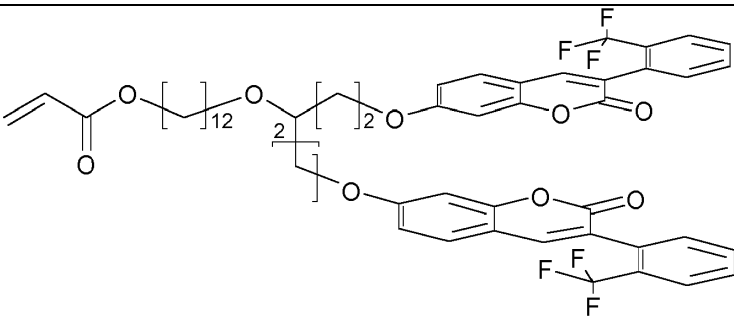
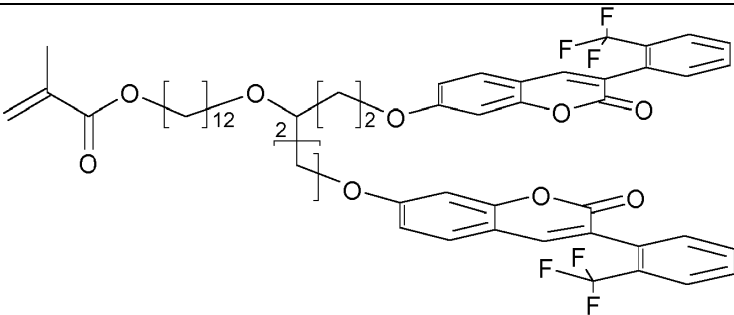
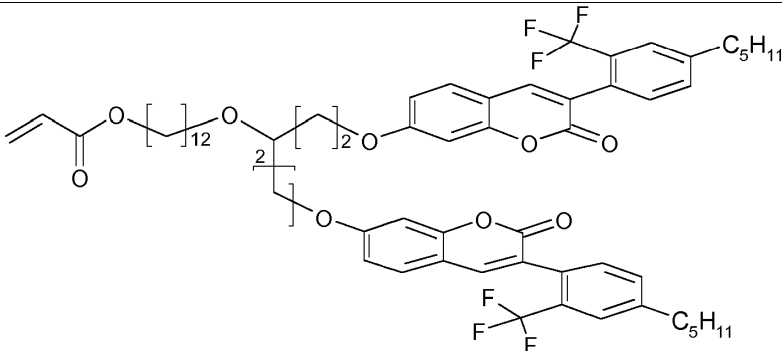
	M-029
	M-030
	M-031
	M-032
	M-033
	M-034

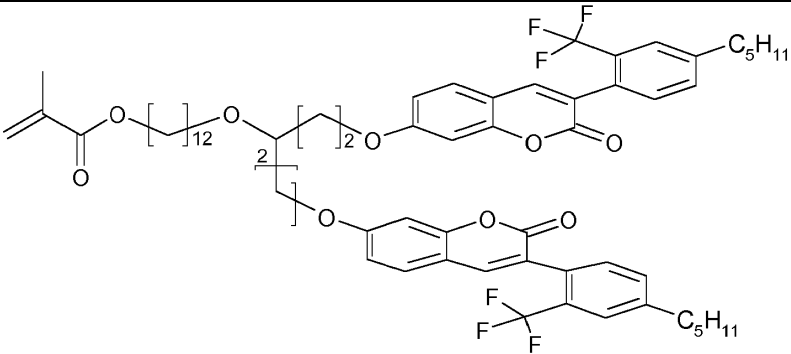
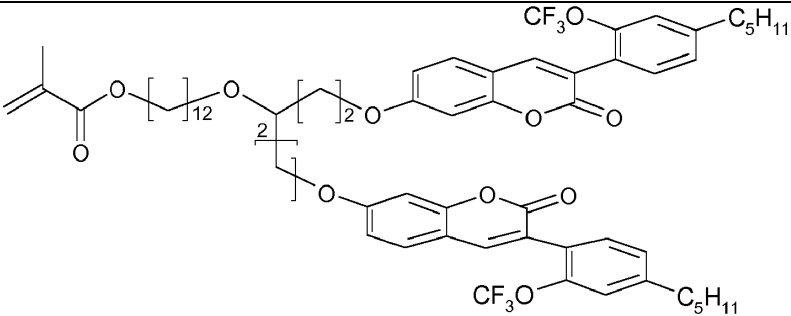
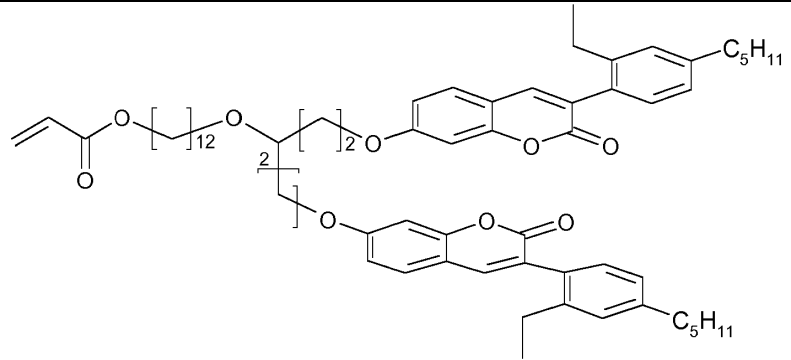
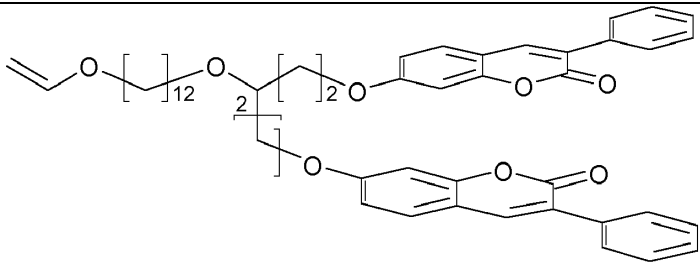
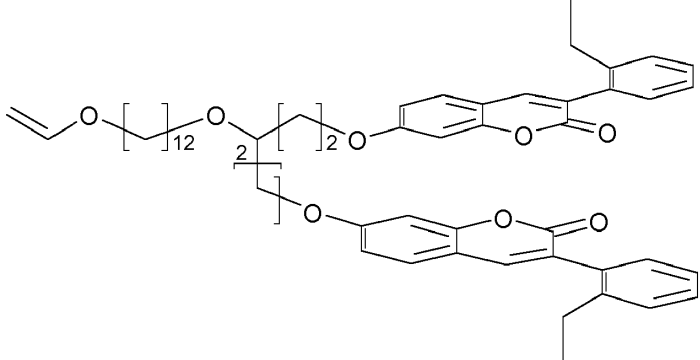
	M-035
	M-036
	M-037
	M-038
	M-039

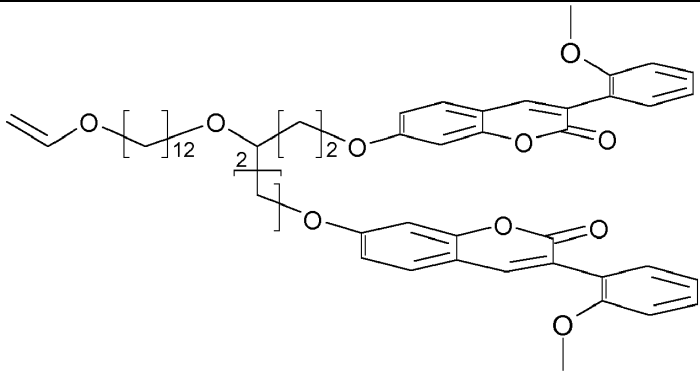
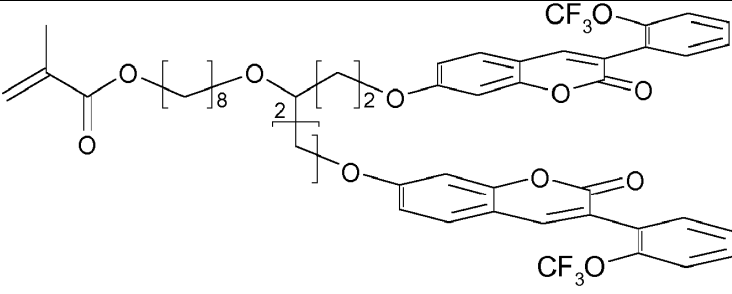
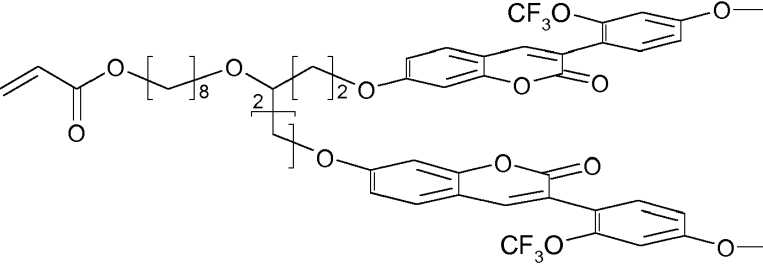
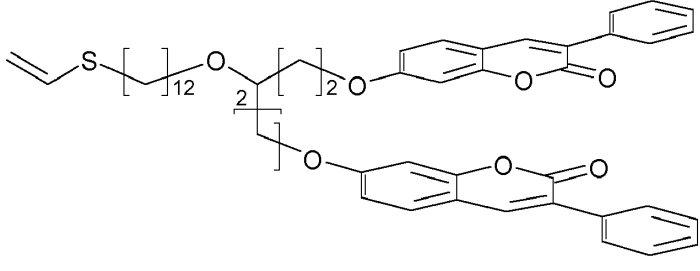
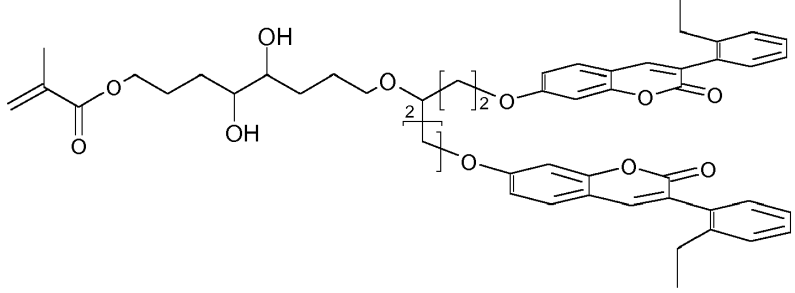
	M-040
	M-041
	M-042
	M-043
	M-044

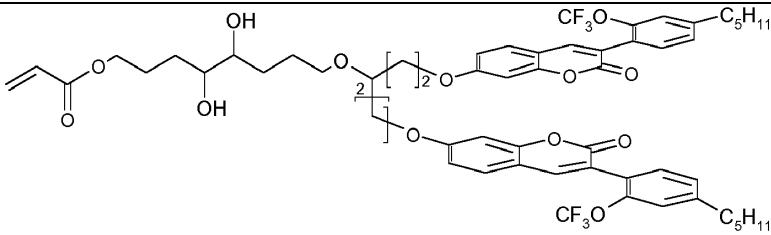
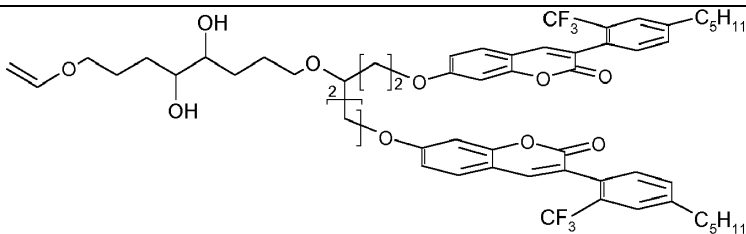
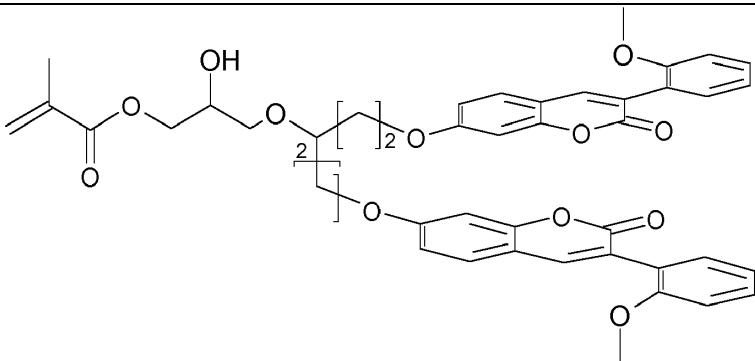
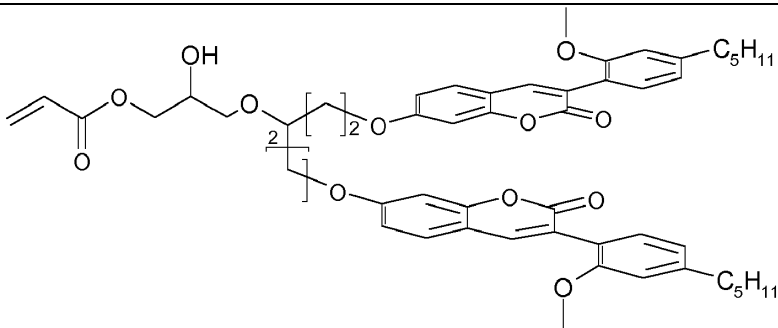
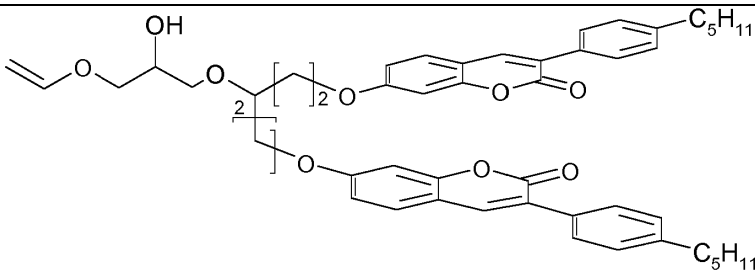
	M-045
	M-046
	M-047
	M-048

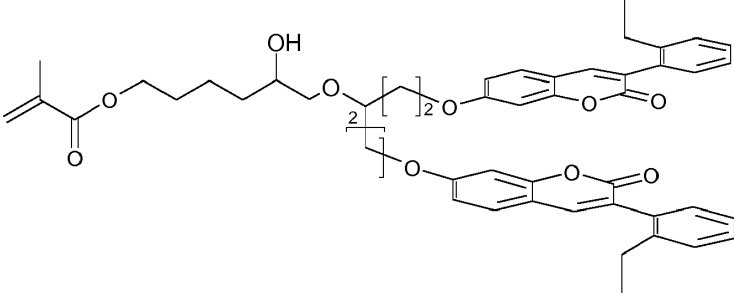
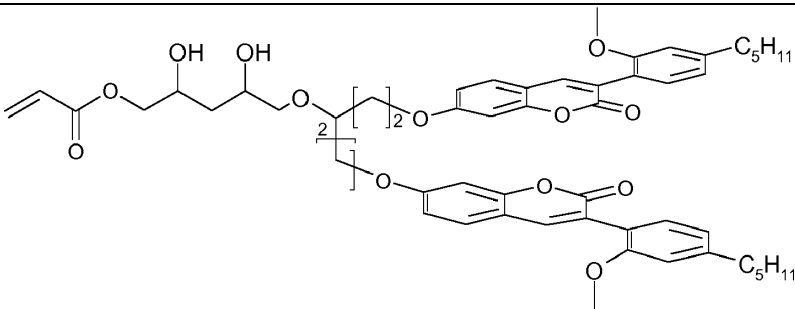
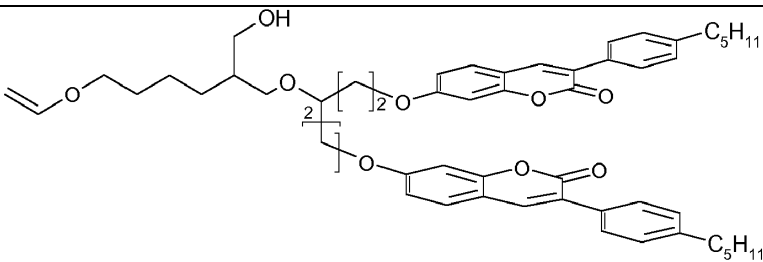
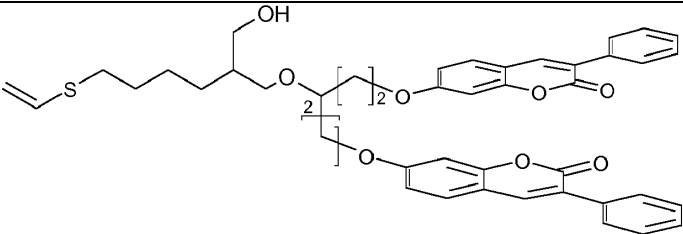
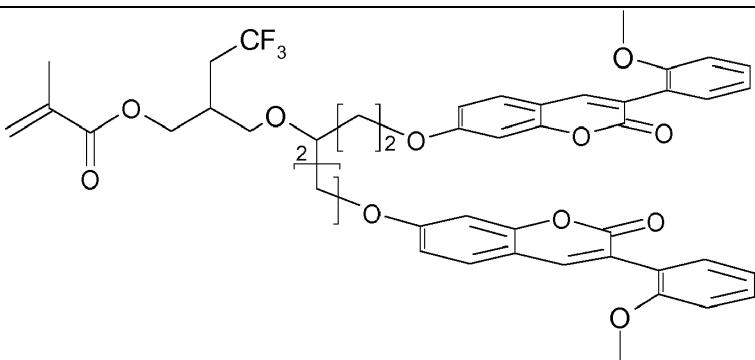
	M-049
	M-050
	M-051
	M-052
	M-053

	M-054
	M-055
	M-056
	M-057
	M-058

	M-059
	M-060
	M-061
	M-062
	M-063

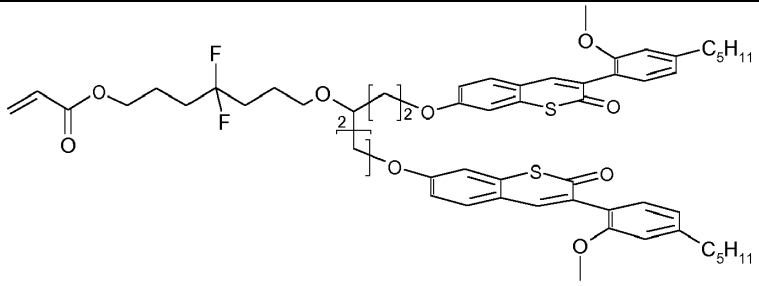
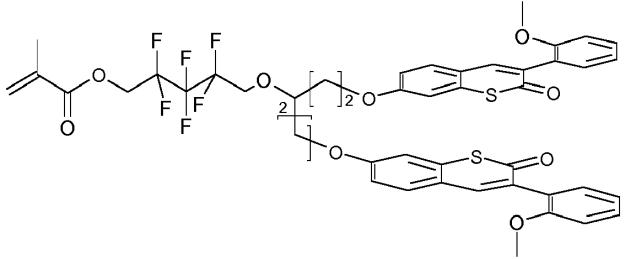
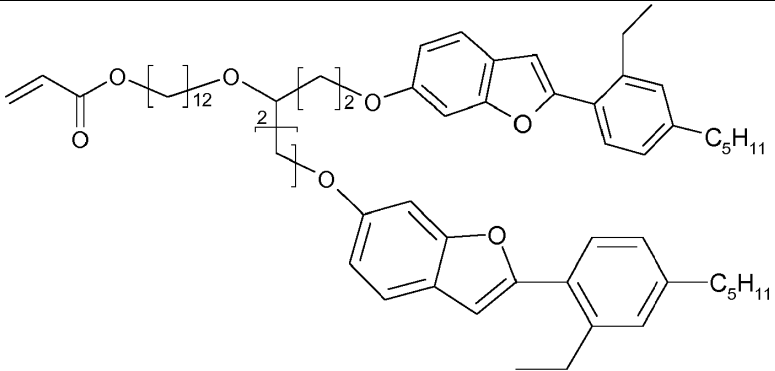
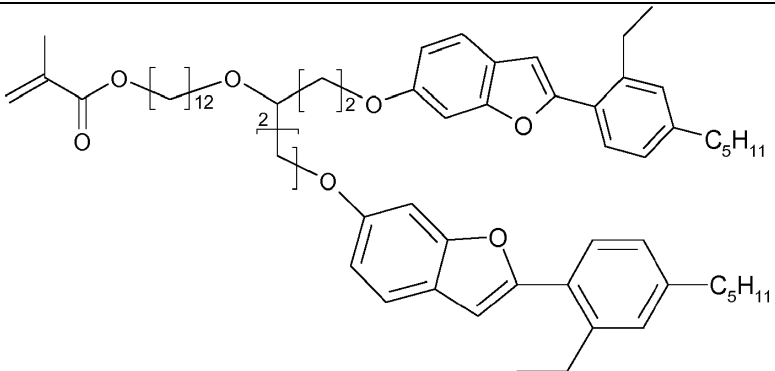
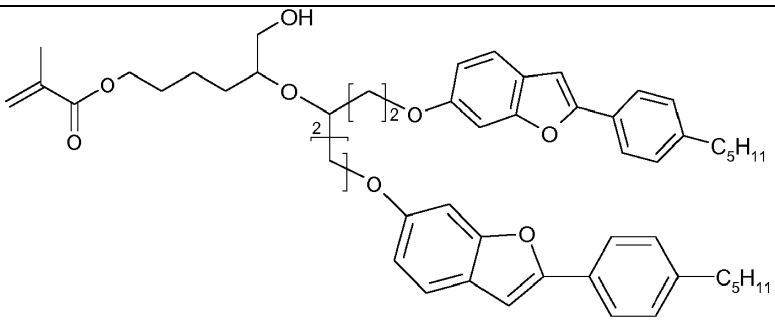
	M-064
	M-065
	M-066
	M-067
	M-068

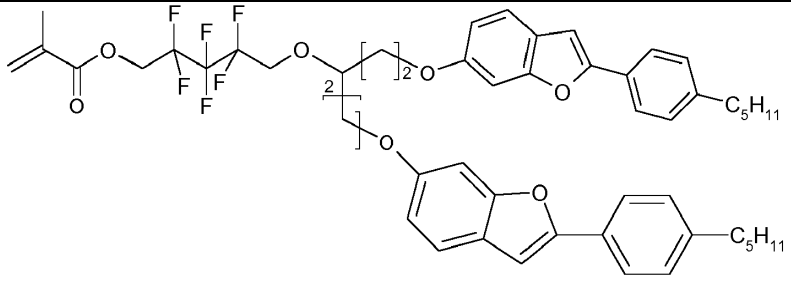
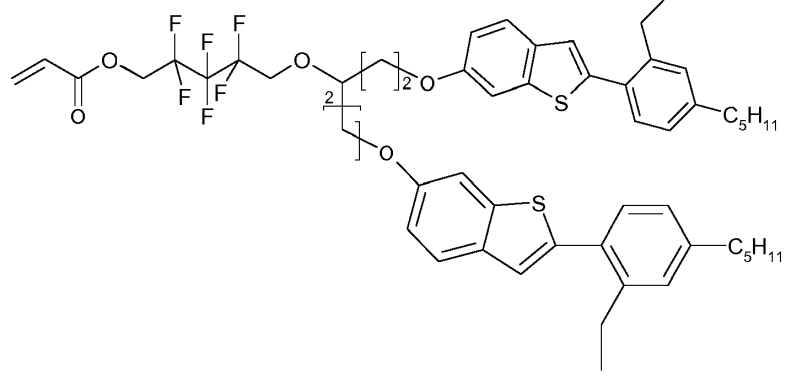
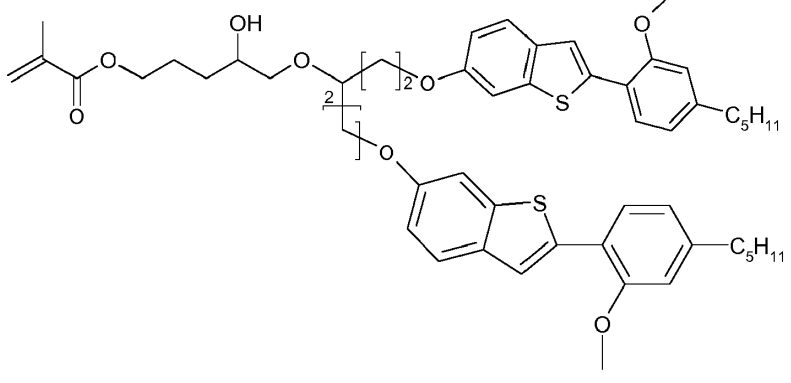
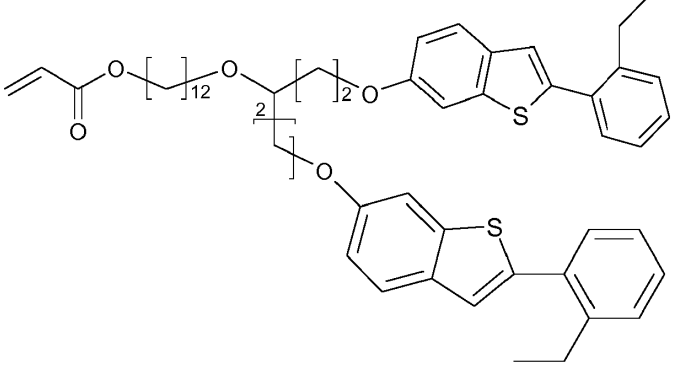
	M-069
	M-070
	M-071
	M-072
	M-073

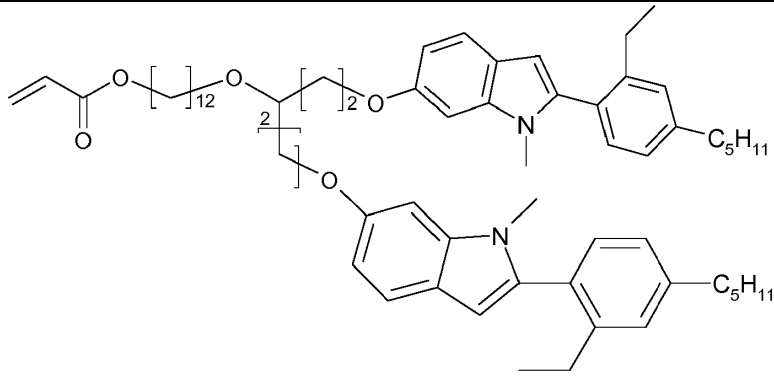
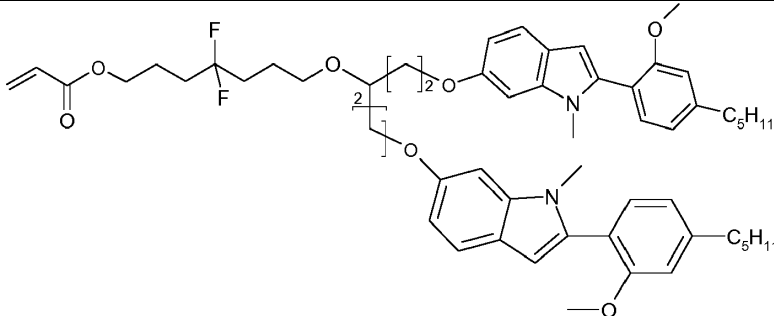
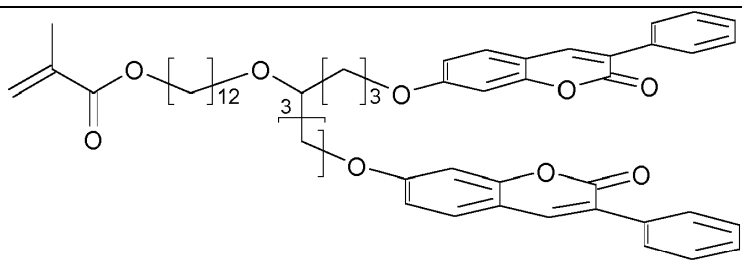
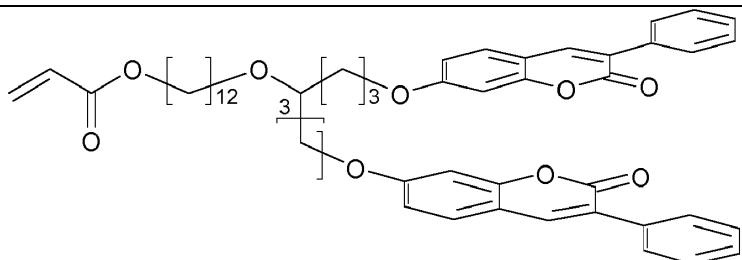
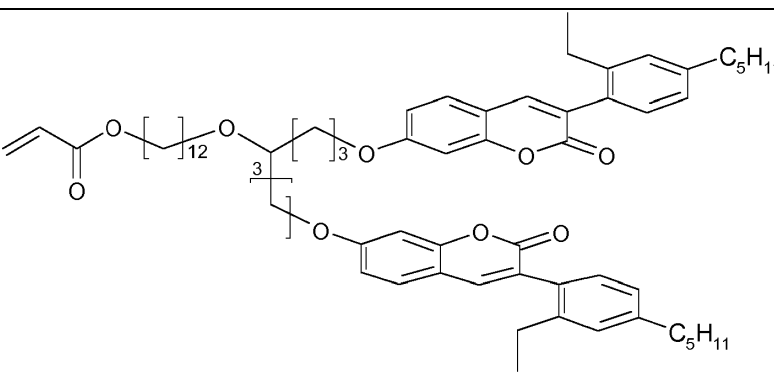
	M-074
	M-075
	M-076
	M-077
	M-078

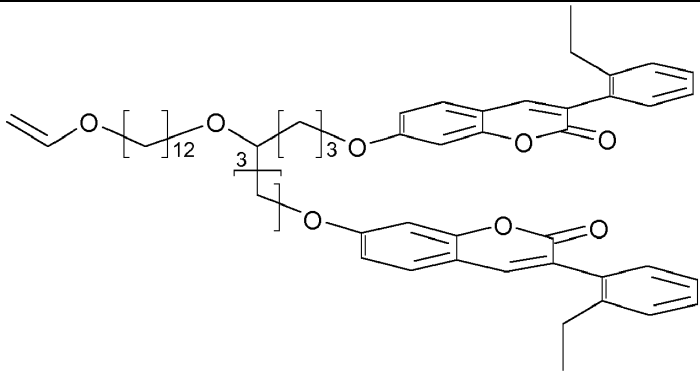
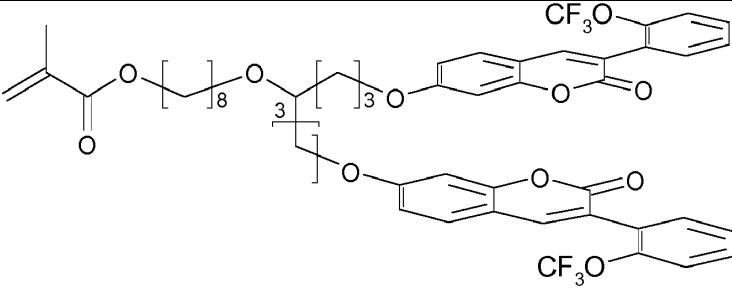
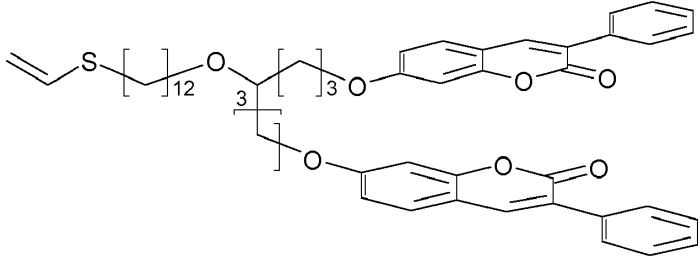
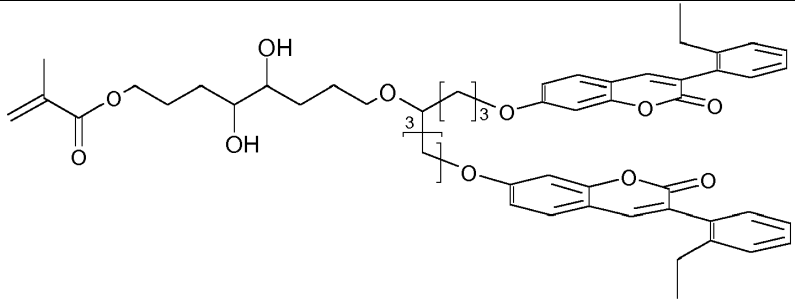
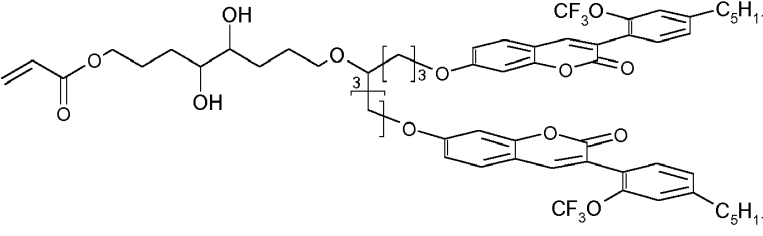
	M-079
	M-080
	M-081
	M-082
	M-083

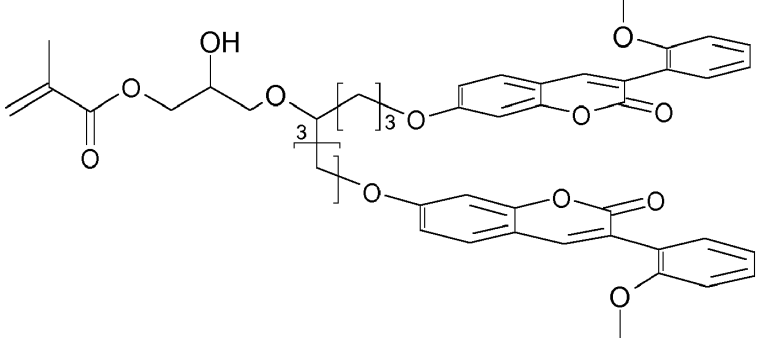
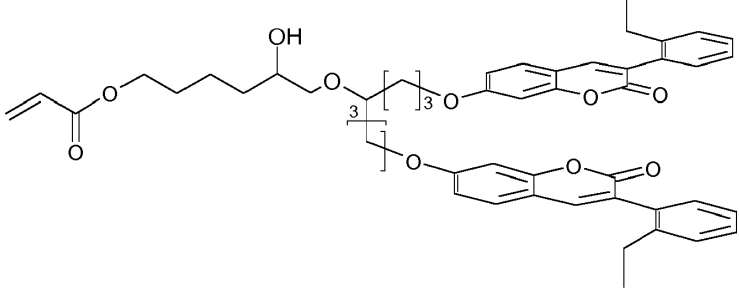
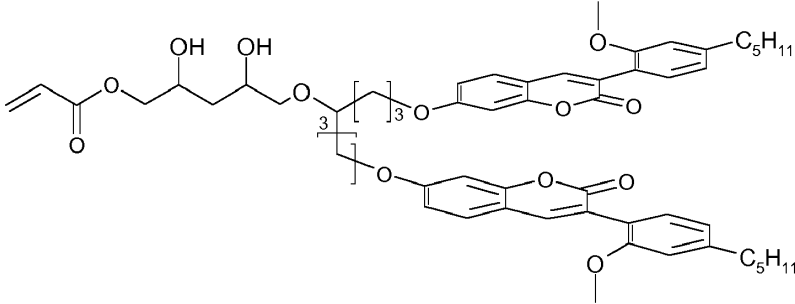
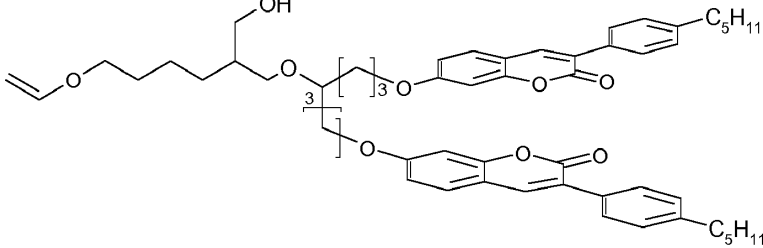
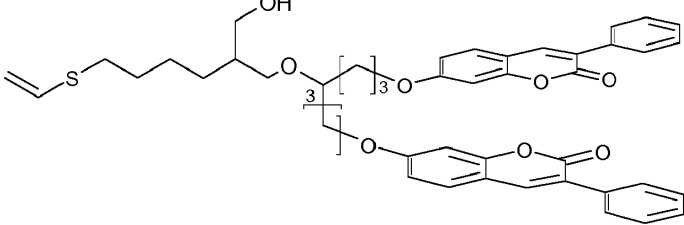
	M-084
	M-085
	M-086
	M-087
	M-088

	M-089
	M-090
	M-091
	M-092
	M-093

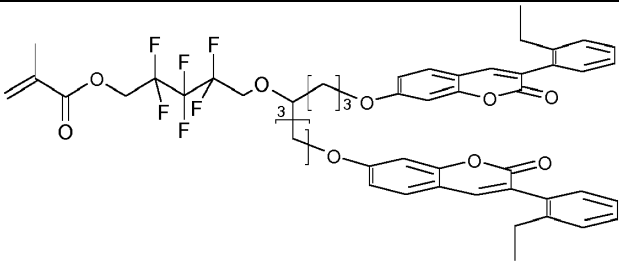
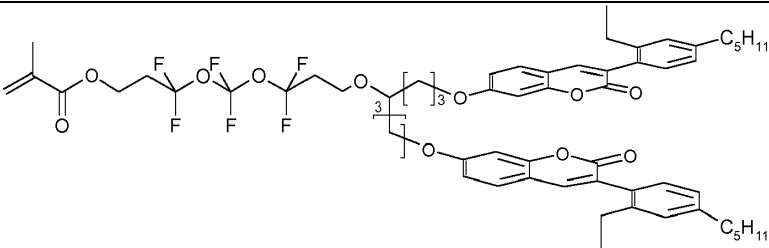
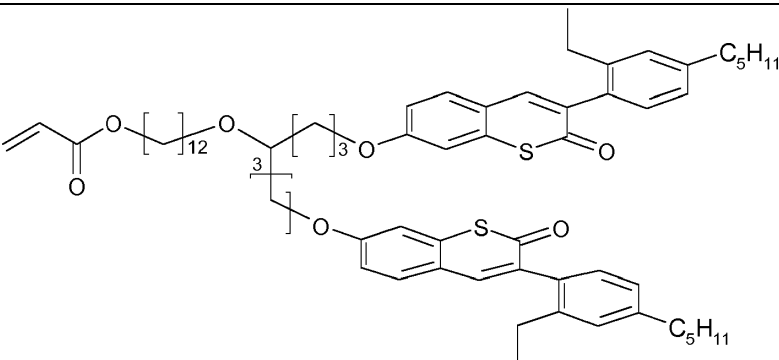
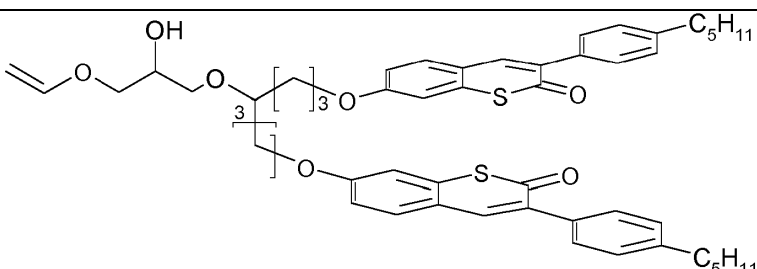
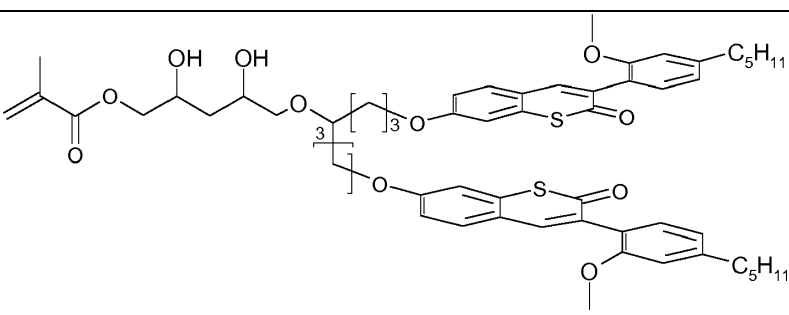
 <chem>CC(=C)C(=O)OCC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)COCC2(C)CC2OC3=CC=C4C=C(C=C3)OC4c5ccc(cc5)CCCCC2OC6=CC=C7C=C(C=C6)OC7c8ccc(cc8)CCCCC6</chem>	M-094
 <chem>CC=CC(=O)OCC(F)(F)C(F)(F)C(F)(F)COCC2(C)CC2OC3=CC=C4C=C(C=C3)SC4c5ccc(cc5)CC2OC6=CC=C7C=C(C=C6)SC7c8ccc(cc8)CC6</chem>	M-095
 <chem>CC(=C)C(=O)OCC(O)CCCOCC2(C)CC2OC3=CC=C4C=C(C=C3)SC4c5ccc(OC)cc5C2OC6=CC=C7C=C(C=C6)SC7c8ccc(OC)cc8C6</chem>	M-096
 <chem>CC=CC(=O)OCCOCC2(C)CC2OC3=CC=C4C=C(C=C3)SC4c5ccc(cc5)CC2OC6=CC=C7C=C(C=C6)SC7c8ccc(cc8)CC6</chem>	M-097

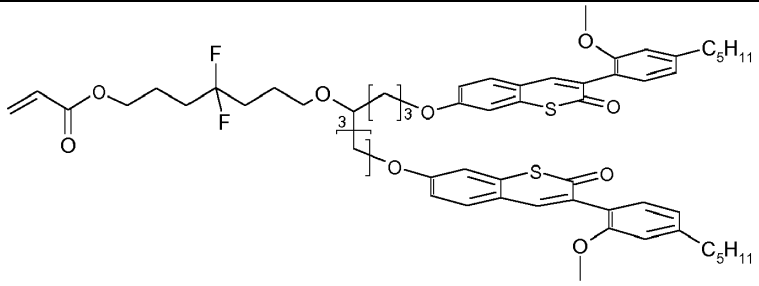
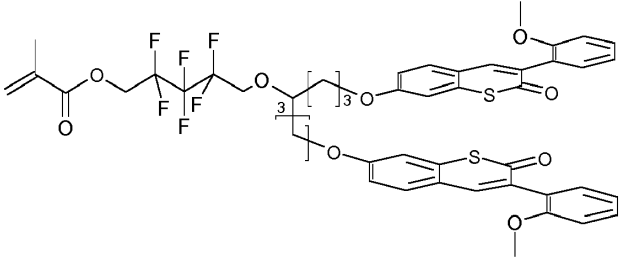
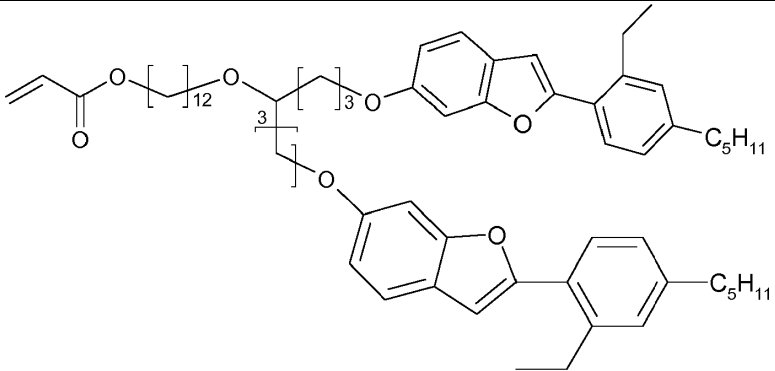
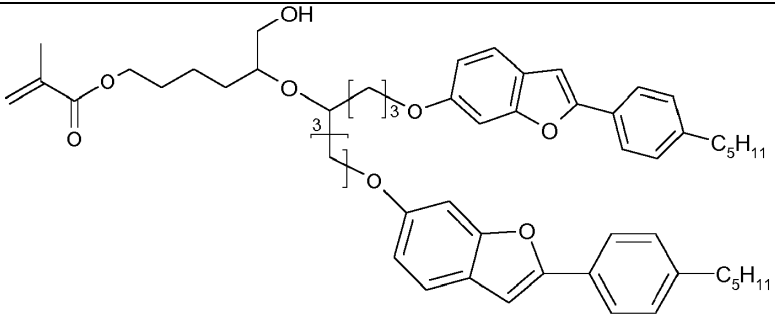
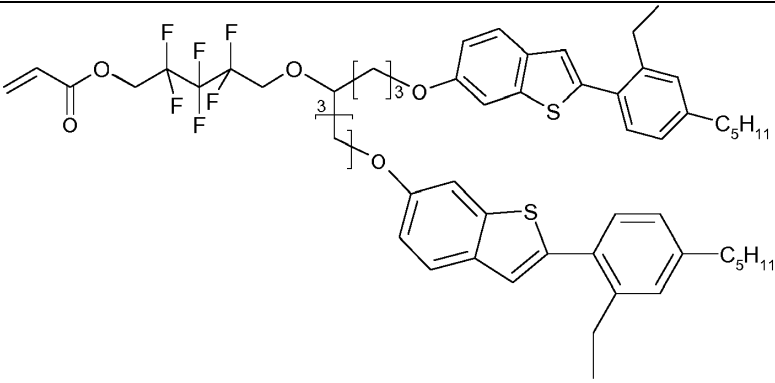
	M-098
	M-099
	M-100
	M-101
	M-102

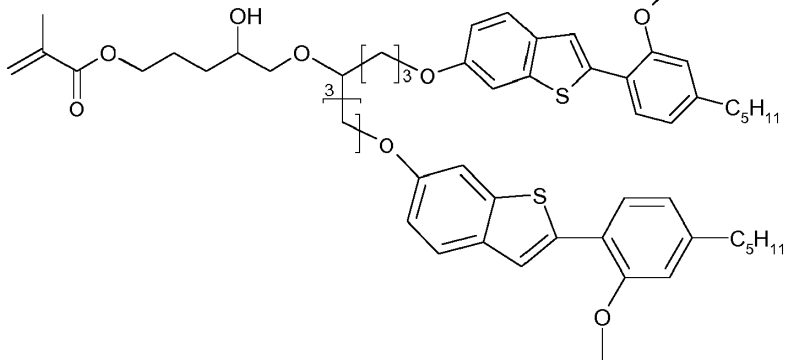
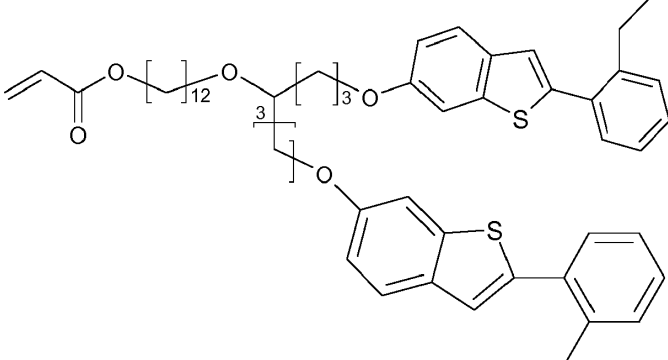
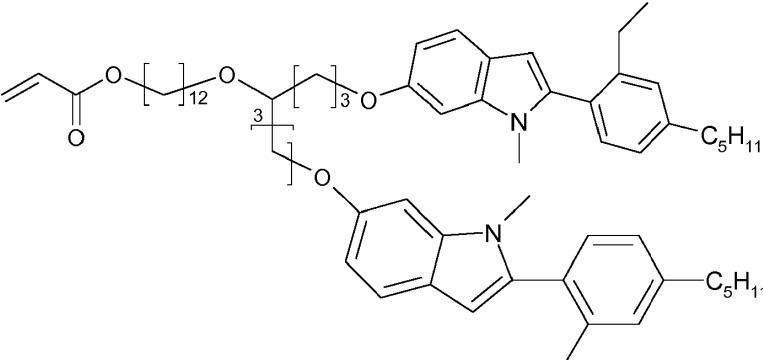
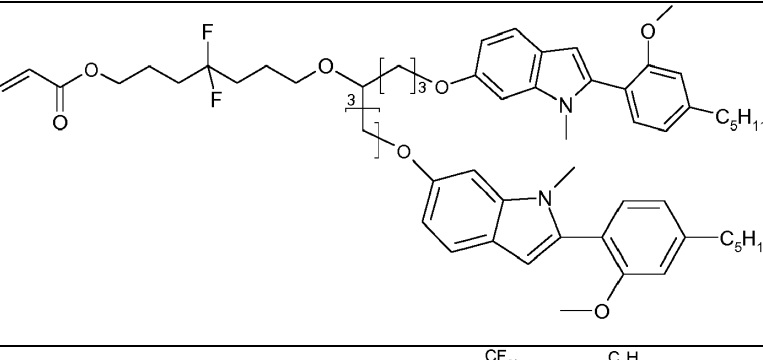
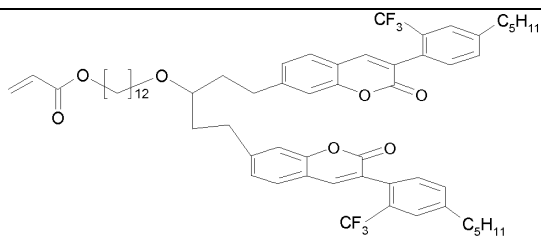
	M-103
	M-104
	M-105
	M-106
	M-107

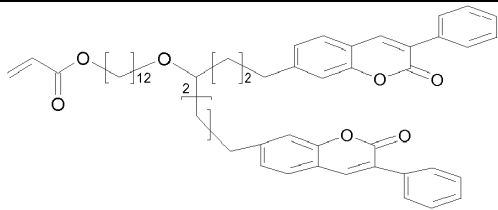
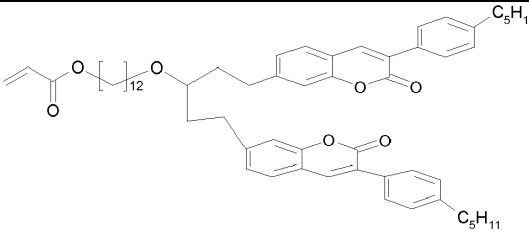
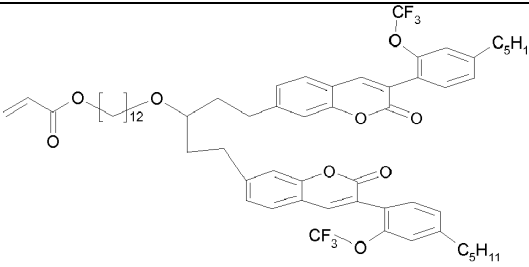
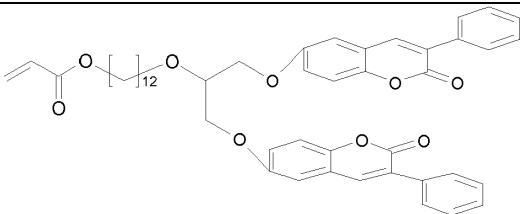
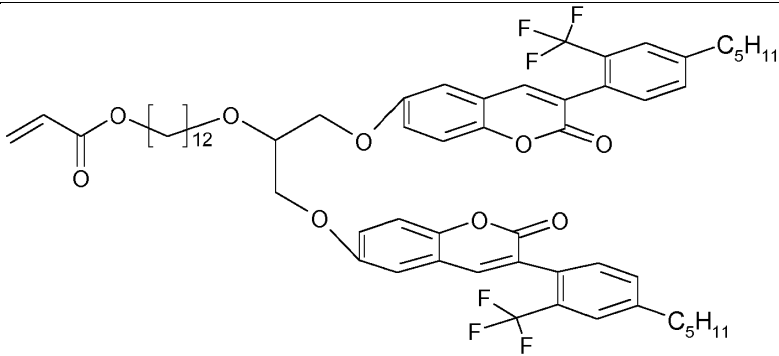
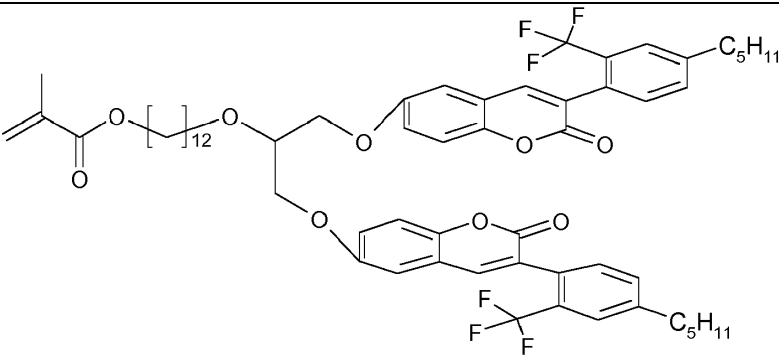
	M-108
	M-109
	M-110
	M-111
	M-112

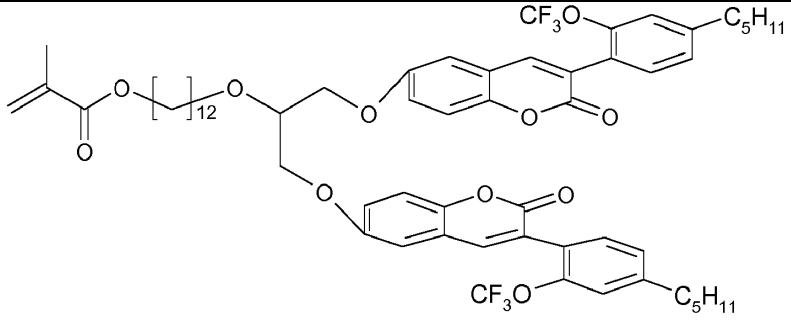
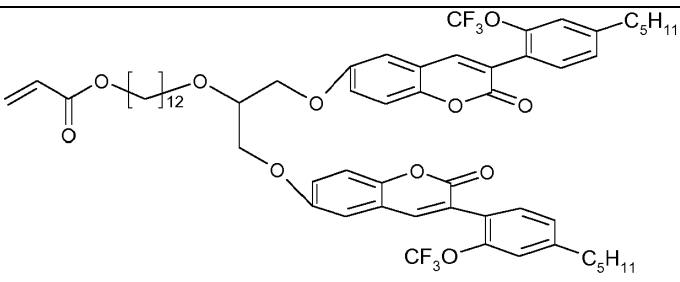
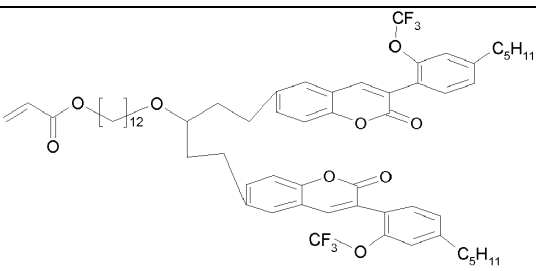
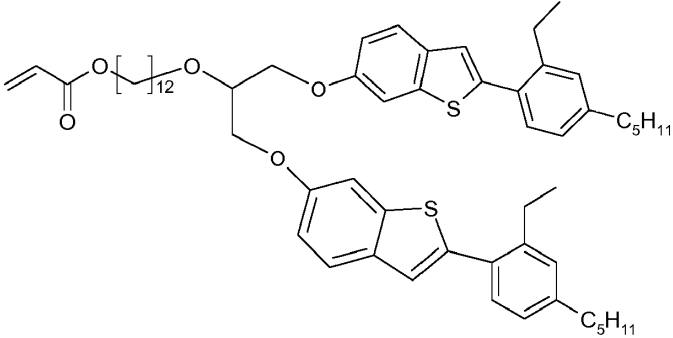
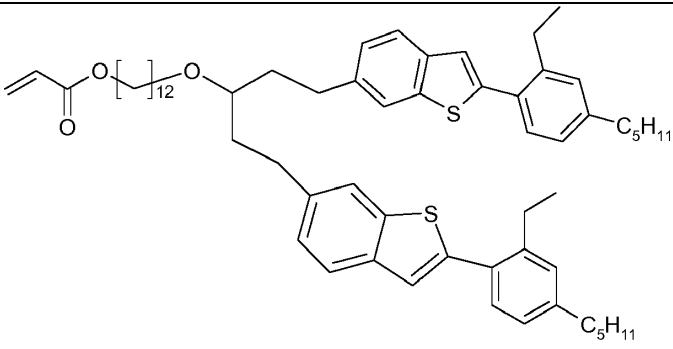
	M-113
	M-114
	M-115
	M-116
	M-117

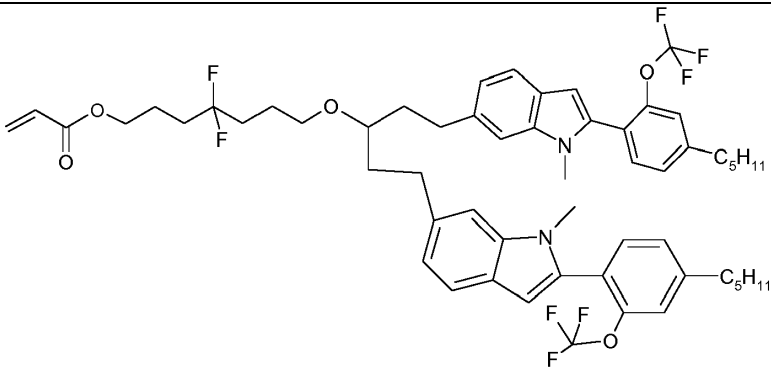
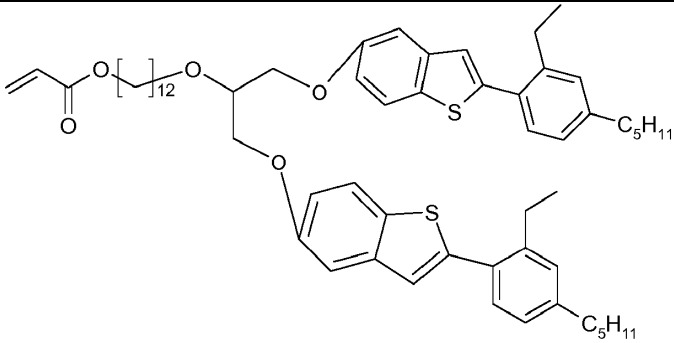
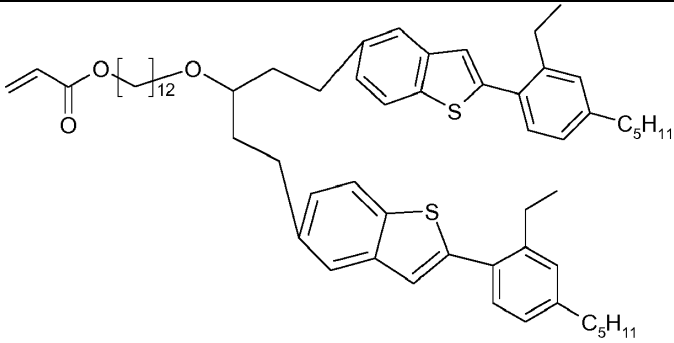
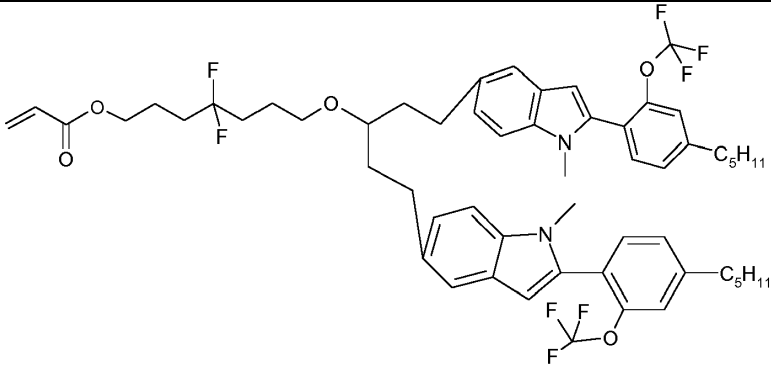
	M-118
	M-119
	M-120
	M-121
	M-122

	M-123
	M-124
	M-125
	M-126
	M-127

	M-128
	M-129
	M-130
	M-131
	M-132

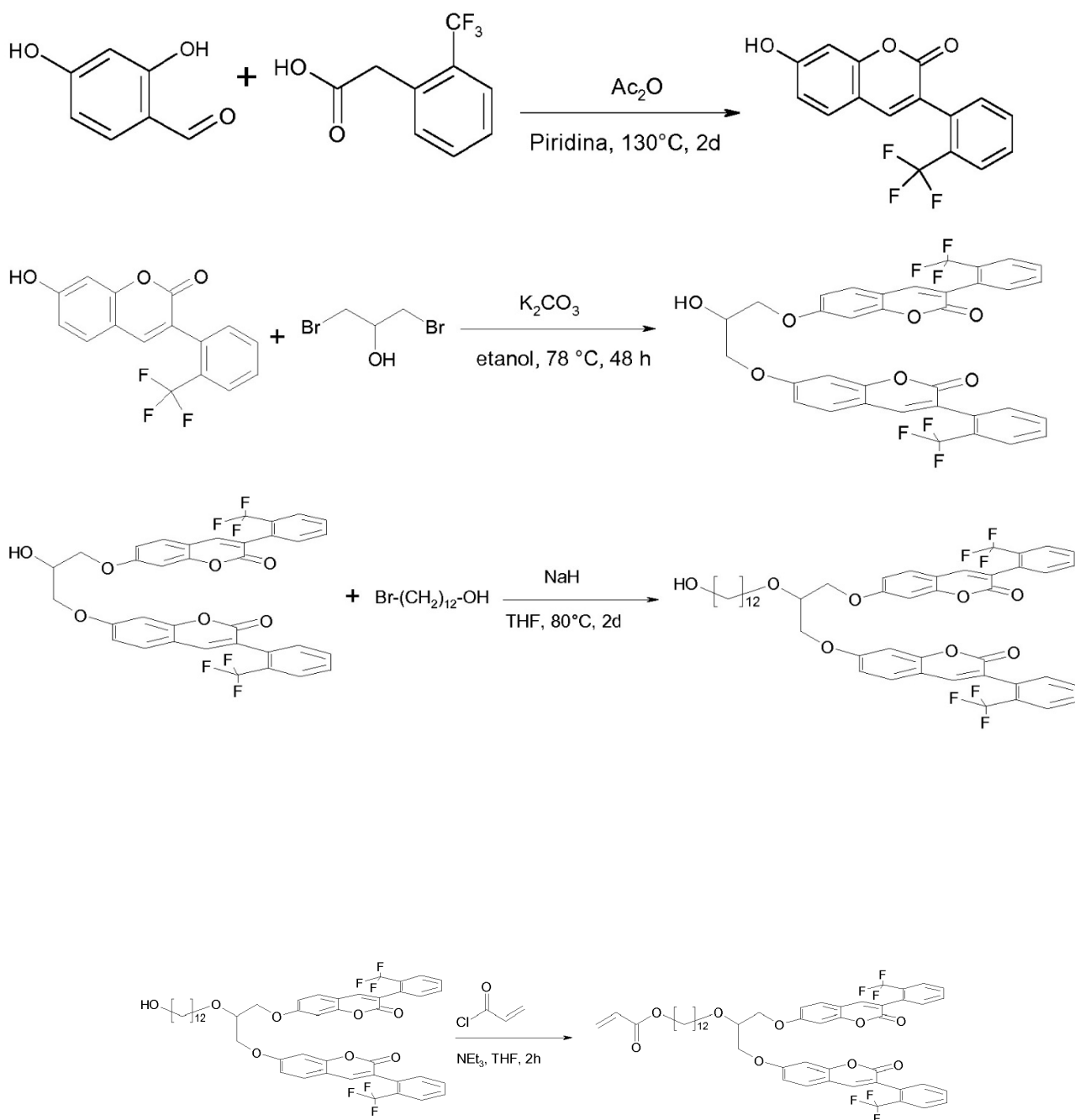
	M-133
	M-134
	M-135
	M-136
	M-137
	M-138

	M-139
	M-140
	M-141
	M-142
	M-143

	M-144
	M-145
	M-146
	M-147.

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 M-003.



5

El primer tipo de reacción es una reacción de Pechmann.

El segundo tipo de reacción es una síntesis de éter de Williamson.

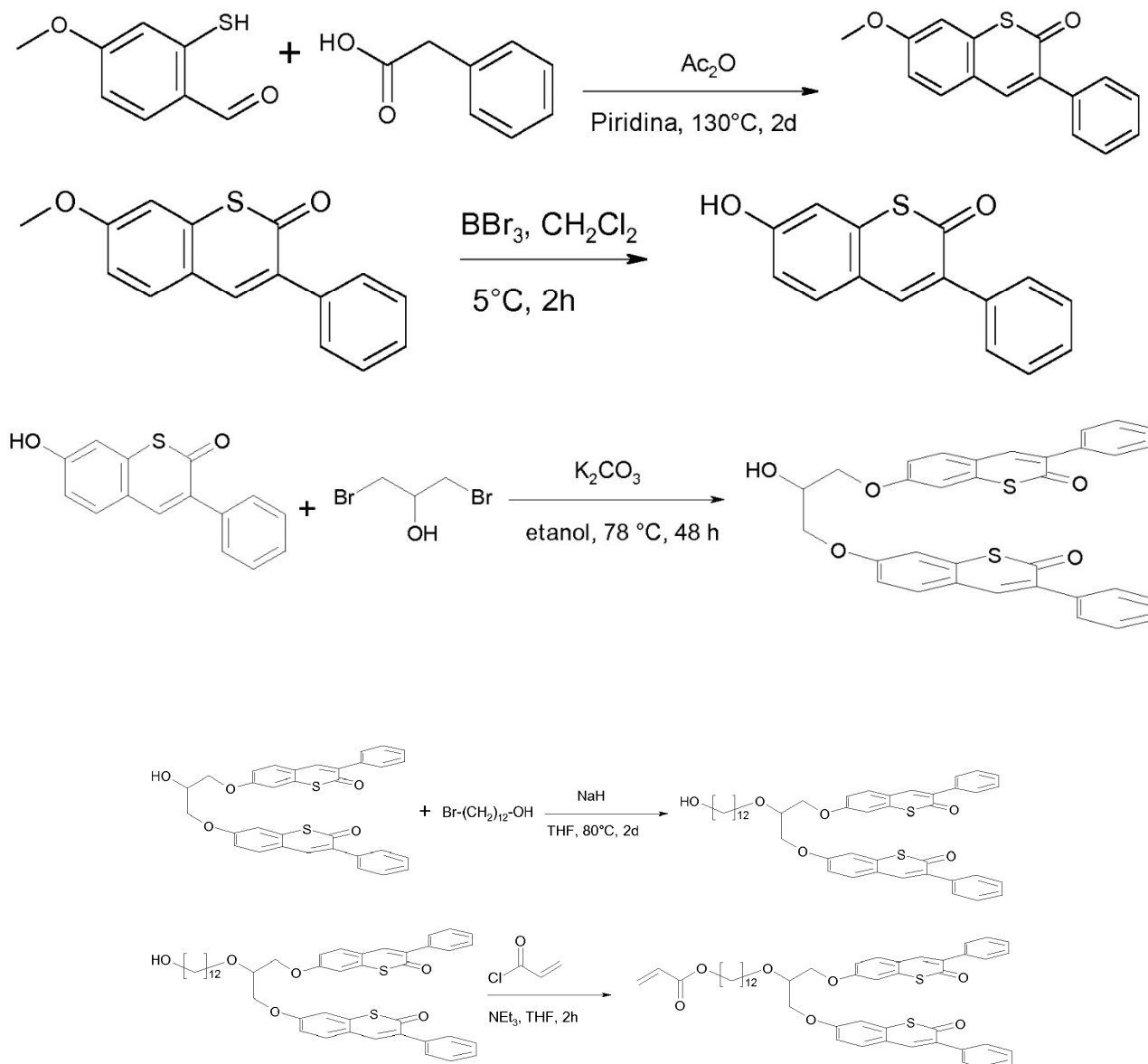
10 El tercer tipo de reacción es una síntesis de éter de Williamson.

El cuarto tipo de reacción 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.

15 En el esquema 2 se muestra una secuencia de reacciones a modo de ejemplo para el compuesto M-037.

Esquema 2:



5 El primer tipo de reacción es una reacción de Pechmann.

El segundo tipo de reacción es una síntesis de éter de Williamson.

El tercer tipo de reacción es una síntesis de éter de Williamson.

El cuarto tipo de reacción es una reacción de esterificación.

10 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.

Tal como se describió anteriormente, los compuestos de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y/o (I-9) 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.

15 Por tanto, la invención se refiere además a un oligómero o polímero que comprende compuestos polimerizados de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) y/o (I-9) tal como se describió anteriormente o se describió de manera preferible anteriormente.

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 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.

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).

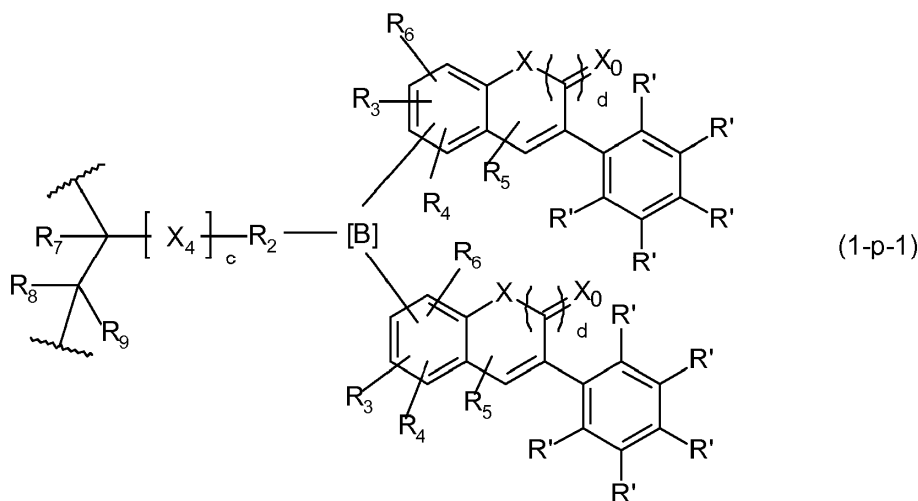
A menos que se indique lo contrario, el peso molecular se facilita como el peso molecular promedio en número M_n o el peso molecular promedio en peso M_w , que se determina mediante cromatografía de permeación en gel (GPC) frente a patrones de poliestireno en disolventes eluyentes tales como tetrahidrofurano, 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.

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 .

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.

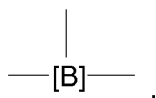
A lo largo de toda la descripción y las reivindicaciones de esta memoria descriptiva, las palabras "comprender" y "contener" y variaciones de las palabras, por ejemplo "que comprende" y "comprende", significan "incluyendo pero sin limitarse a", y no se pretende (y no lo hacen) que excluyan otros componentes.

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 fórmulas (1-p-1),



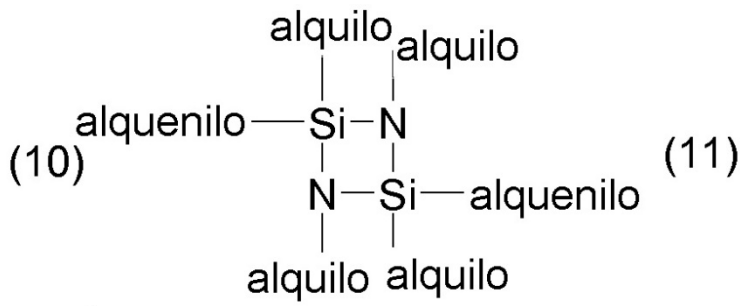
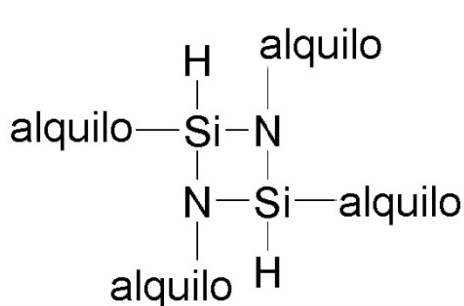
en la que

$-R_2-$, R_3 , R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 , R_9 , X , X_0 , R' ,



X₄ 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.

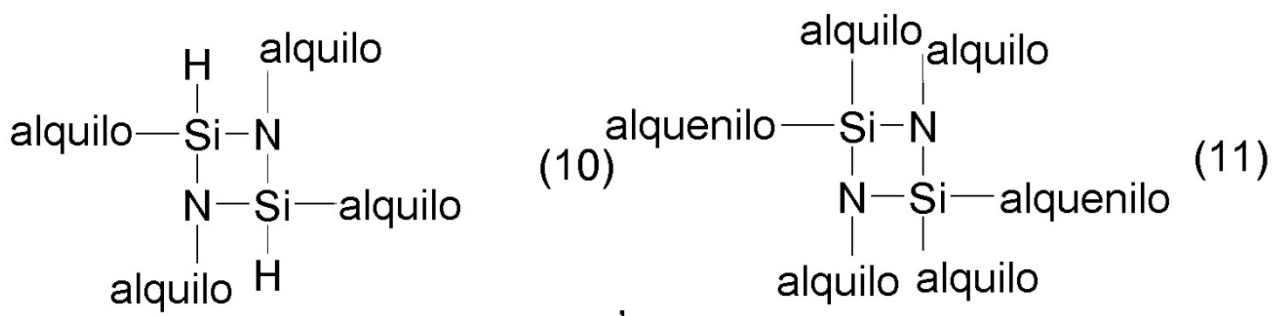
- 5 El copolímero puede ser un oligómero o polímero que comprende uno o más compuestos polimerizados de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) o (I-9) o una unidad constitucional M⁰ de fórmulas (1-p-1), que pueden ser iguales o diferentes entre sí, y una o más unidades constitucionales M², que pueden ser iguales o diferentes entre sí. Dicha una o más unidades constitucionales M² son químicamente diferentes de las unidades M⁰. Preferiblemente, dicha o más unidades constitucionales M² se derivan mediante polimerización de uno o más monómeros seleccionados del grupo que
10 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-hidroxi-octadecilo, metacrilato de 18-hidroxi-octadecilo, acrilato de 2-fenoxietilo (EGPEA), diacrilato-1 de bisfenol A
15 EO/fenol (BPADA), metacrilato de 2-[3'-2'H-benzotriazol-2'-il]-4'-hidroxifenil]etilo (BTPEM), trialcóxialquénilsilano, dialcoxialquénilsilano o un silano de fórmulas (10) y (11),



20

donde los grupos alquilo y/o alcóxilo son en cada caso independientemente entre sí lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de C, y donde el grupo alquénilo es en cada caso independientemente lineal que tiene de 2 a 4 átomos de C.

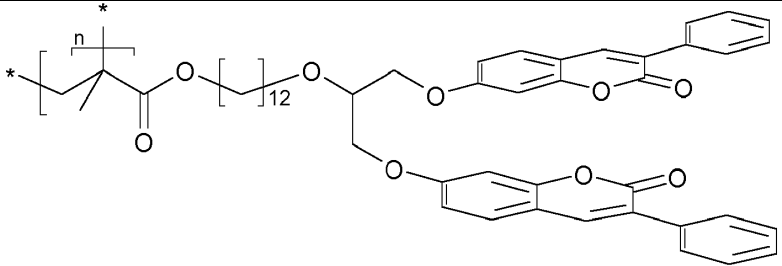
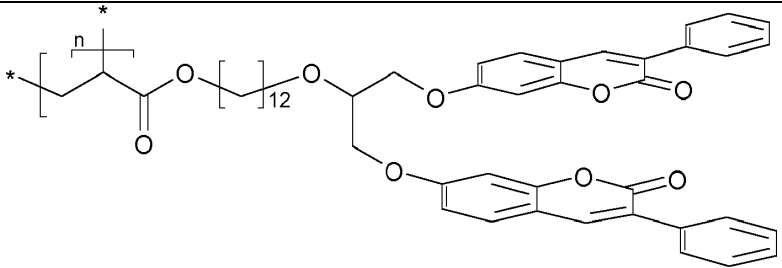
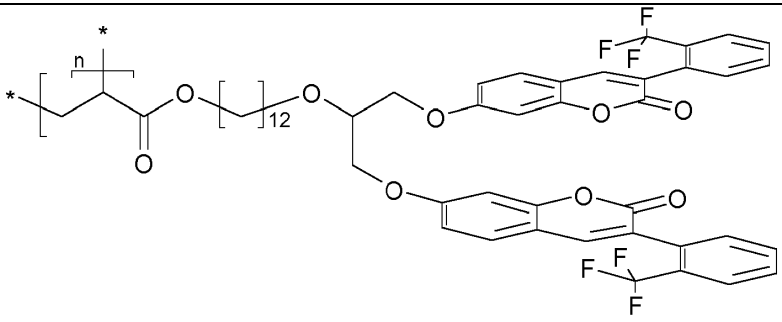
- 25 De manera particularmente preferida, dicha una o más unidades constitucionales M² se derivan mediante polimerización de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en estireno, metacrilato de etoxietilo (EOEMA), metacrilato de metilo (MMA), acrilatos de *n*-alquilo (comprendiendo el grupo *n*-alquilo 2-20 átomos de C), metacrilatos de *n*-alquilo (comprendiendo el grupo *n*-alquilo 2-20 átomos de C), metacrilato de etoxietilo (EOEMA), metacrilato de metilo (MMA), etilacrilato de etoxietoxilo (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-hidroxi-octadecilo, metacrilato de 18-hidroxi-octadecilo, acrilato de 2-fenoxietilo (EGPEA), diacrilato-1 de bisfenol A
30 EO/Fenol (BPADA) y metacrilato de 2-[3'-2'H-benzotriazol-2'-il]-4'-hidroxifenil]etilo (BTPEM) en combinación con monómeros inventivos que contienen un grupo alquénilo de fórmula (1) tal como se describió o se describió de manera preferible anteriormente. De manera particularmente preferida, dicha una o más unidades constitucionales M₂ se derivan mediante polimerización de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en trialcóxialquénilsilano,
35 dialcoxialquénilsilano o un silano de fórmulas (10) y (11),

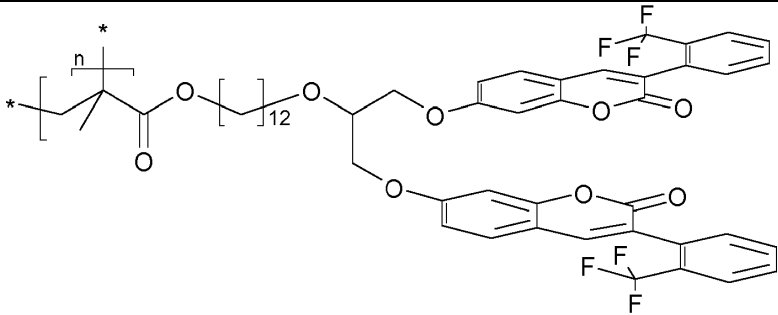
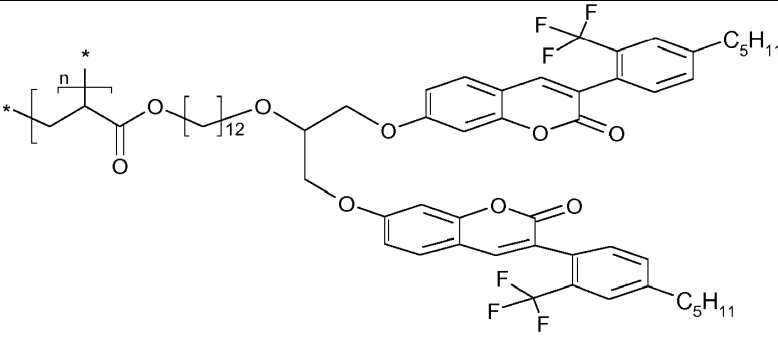
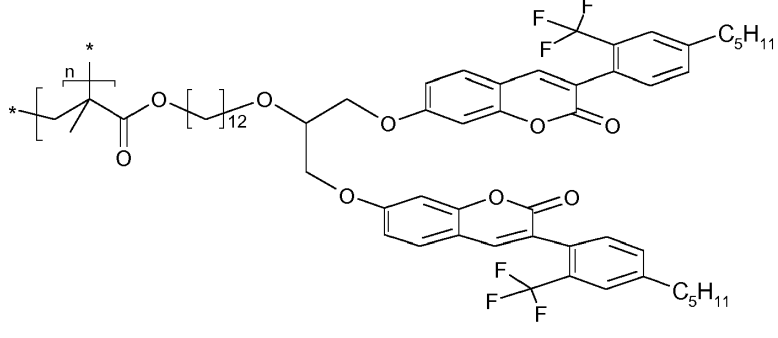
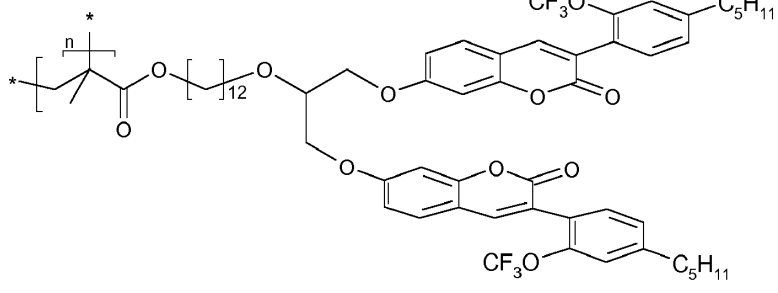
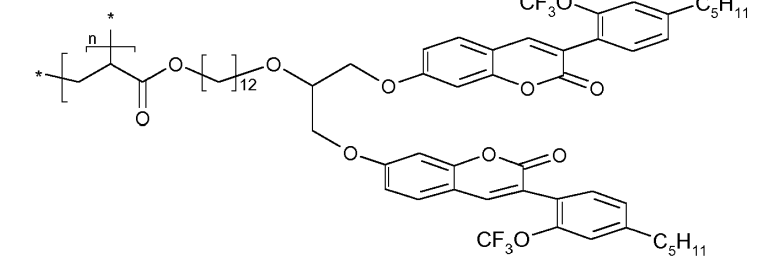


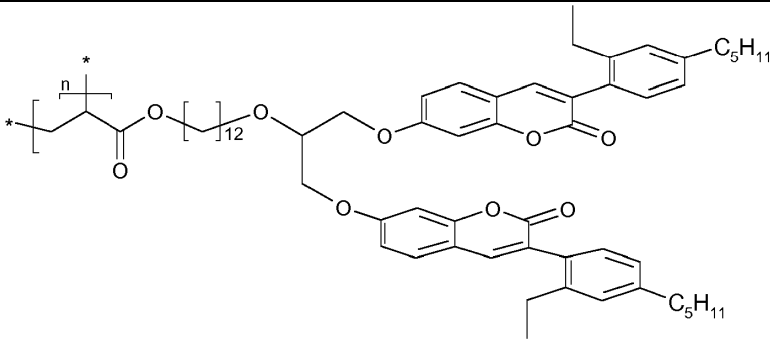
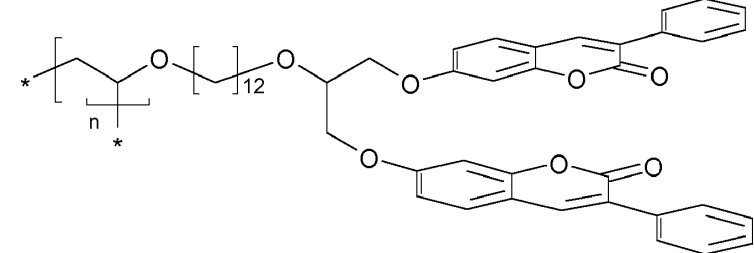
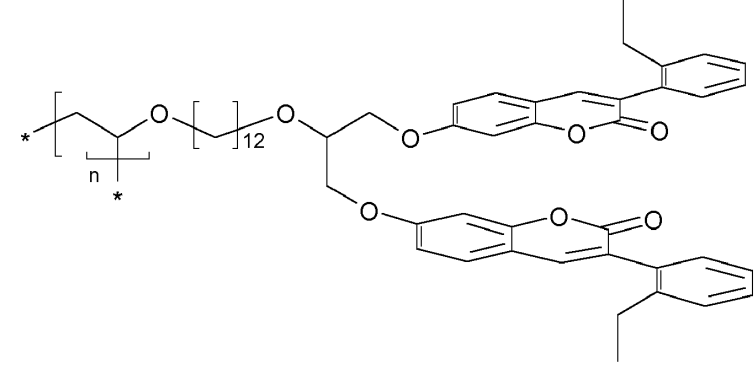
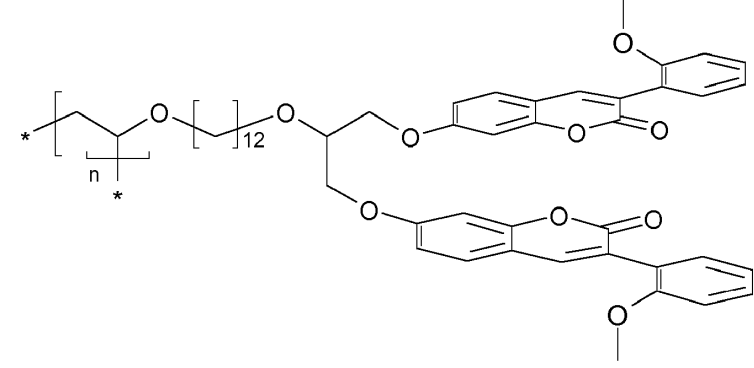
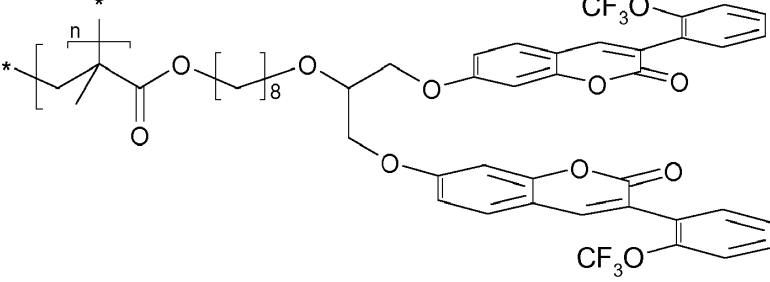
5 donde los grupos alquilo y/o alcoxilo son en cada caso independientemente entre sí lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de C y donde el grupo alqueno es en cada caso independientemente lineal que tiene de 2 a 4 átomos de C, en combinación con monómeros inventivos que contienen un grupo polimerizable que contiene al menos un átomo de Si.

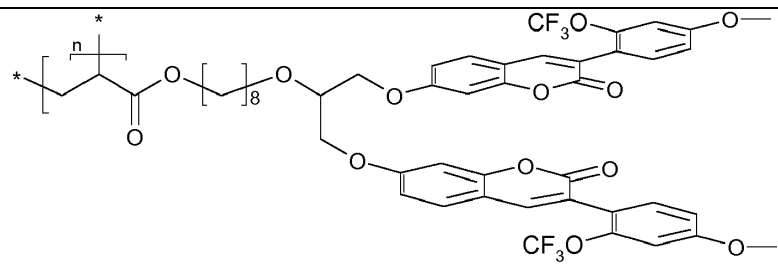
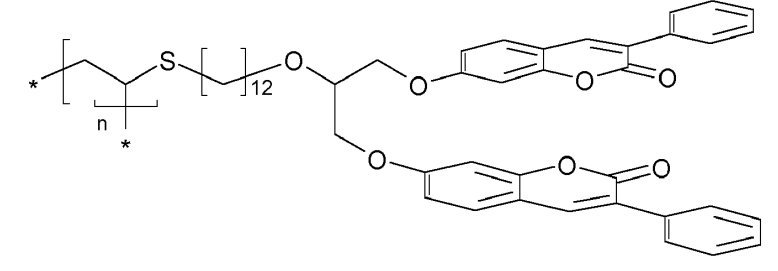
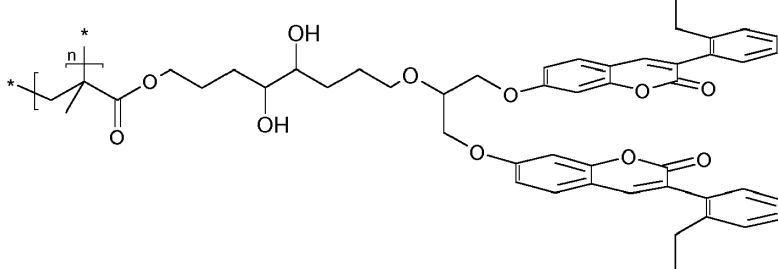
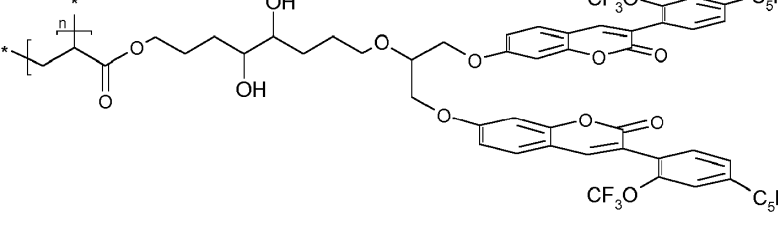
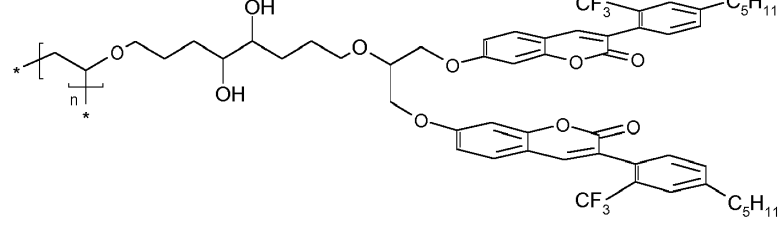
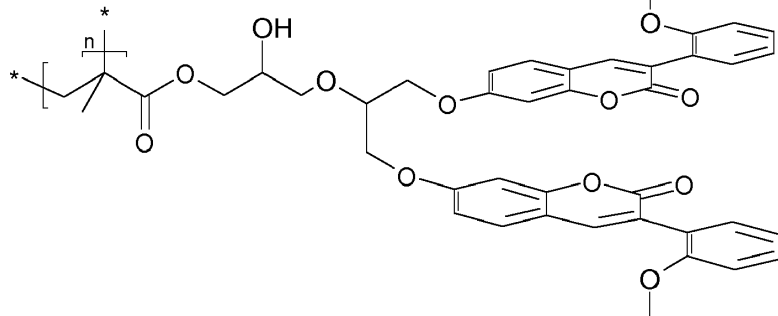
10 Alternativamente, el oligómero o polímero según la invención es un homopolímero, es decir un oligómero o polímero que comprende una o más unidades constitucionales M⁰ de fórmulas (1-p-1), en la que todas las unidades constitucionales M⁰ son iguales.

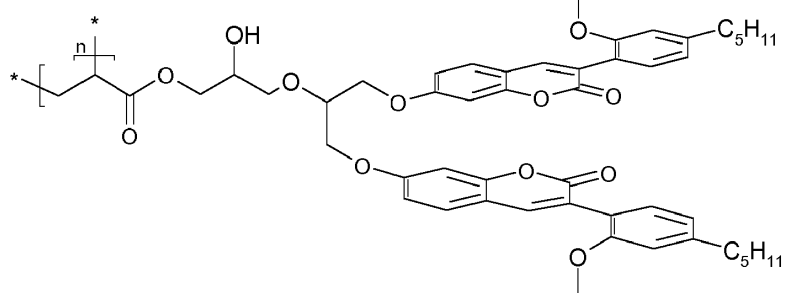
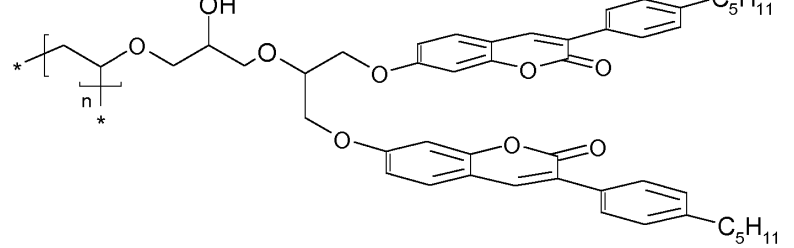
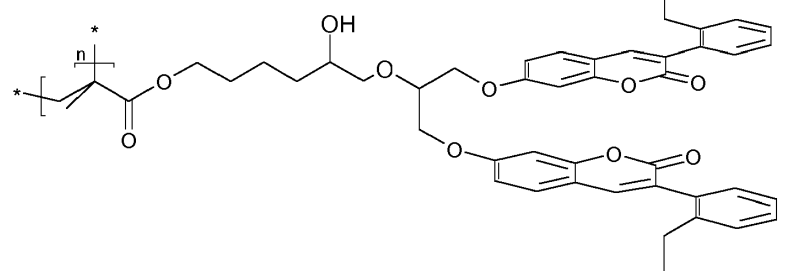
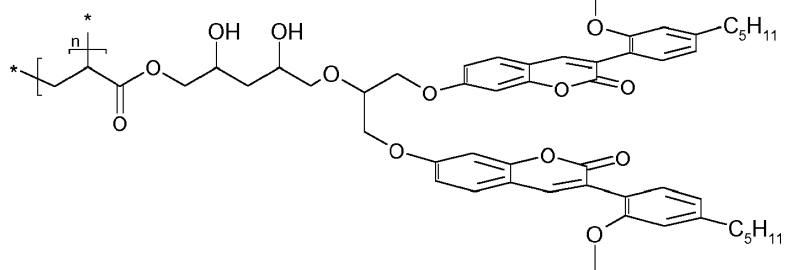
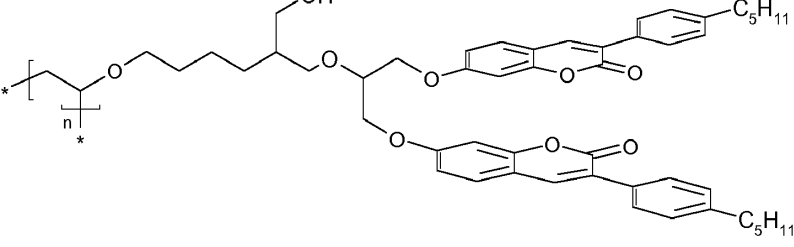
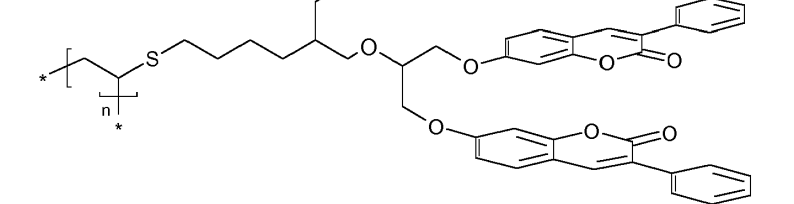
Los compuestos poliméricos a modo de ejemplo pueden seleccionarse de las siguientes fórmulas (P-001) a (P-147):

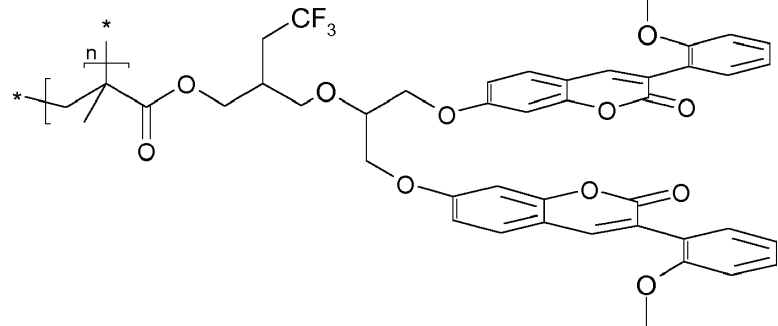
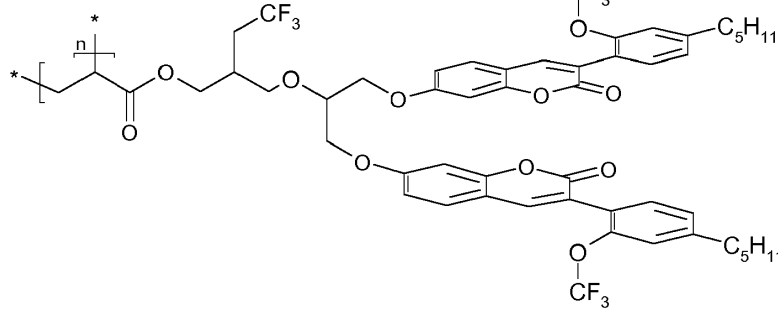
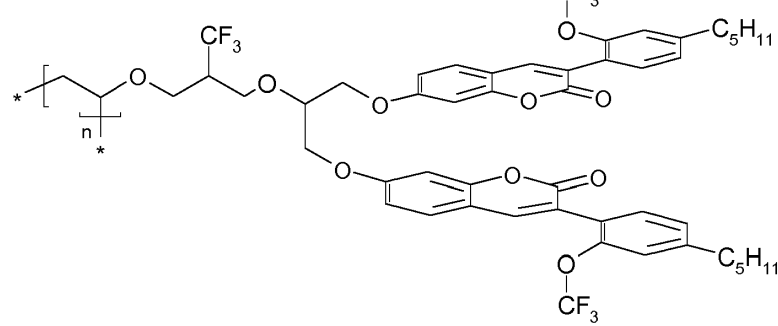
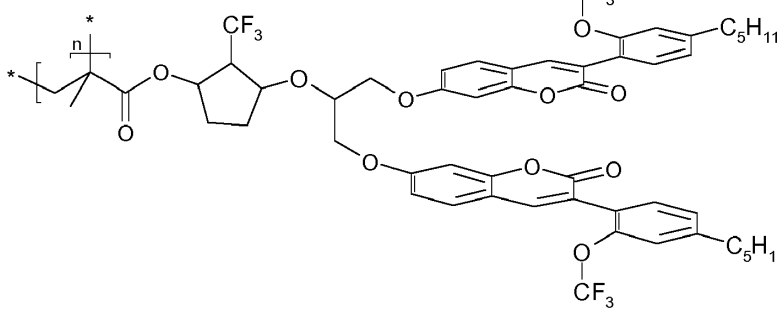
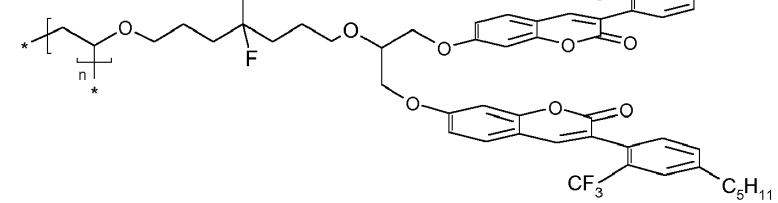
	P-001
	P-002
	P-003

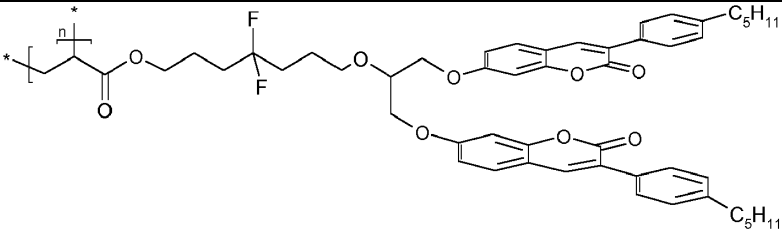
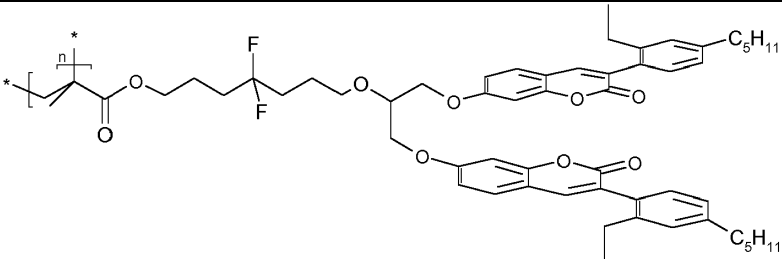
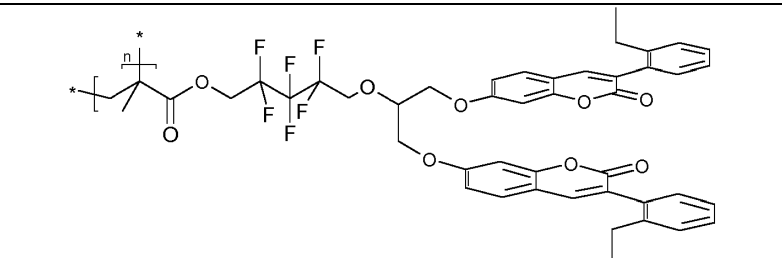
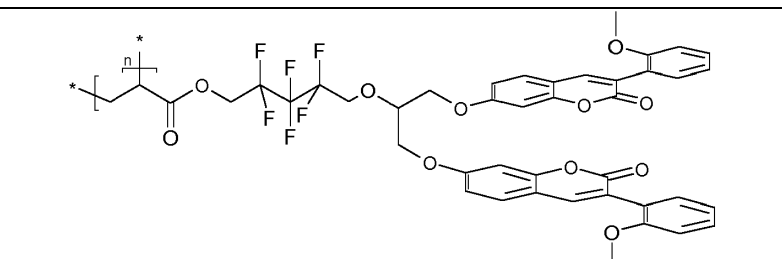
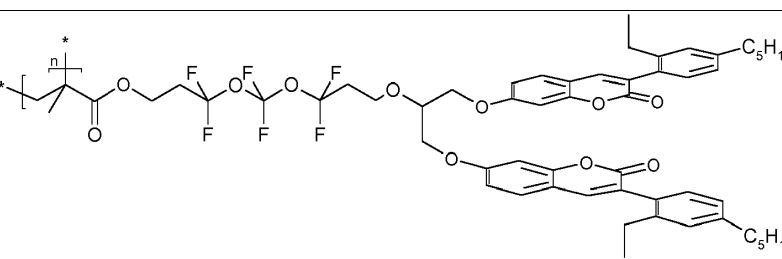
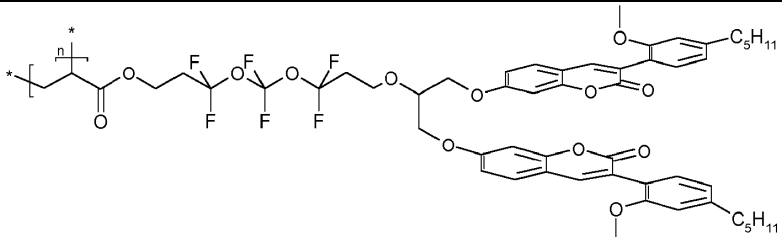
	P-004
	P-005
	P-006
	P-007
	P-008

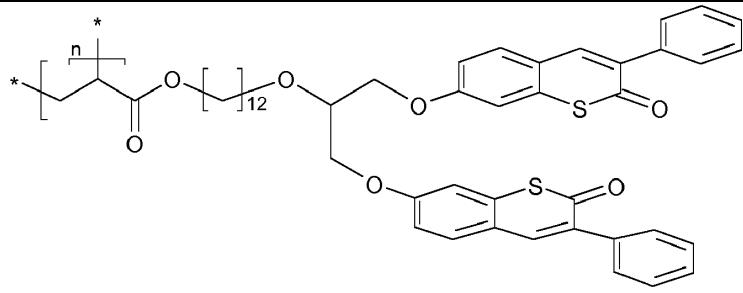
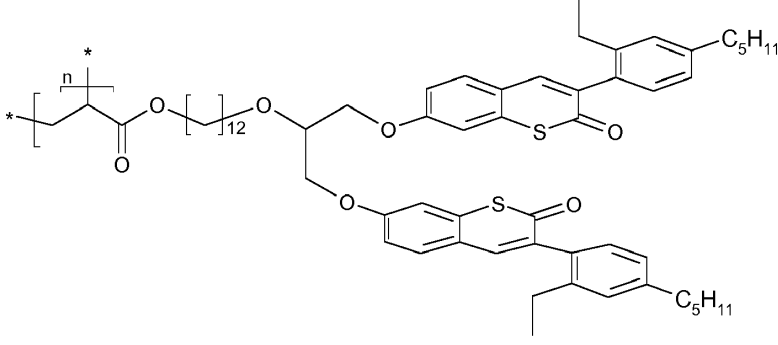
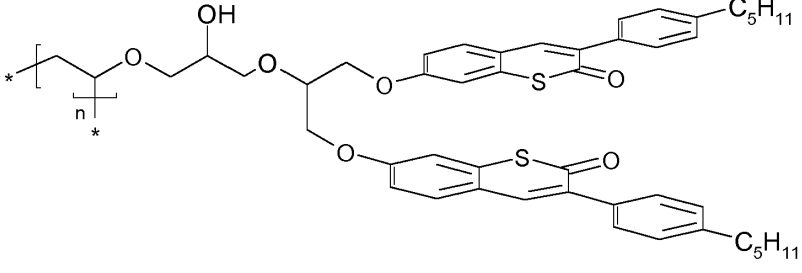
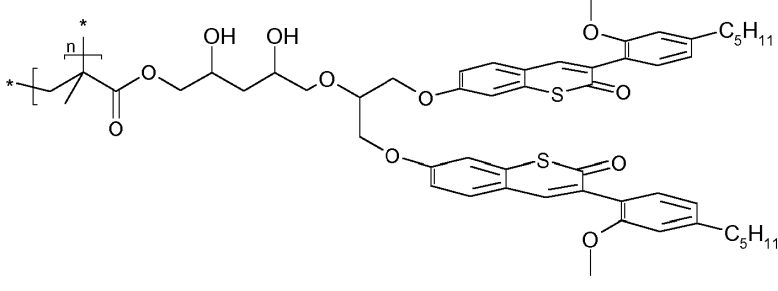
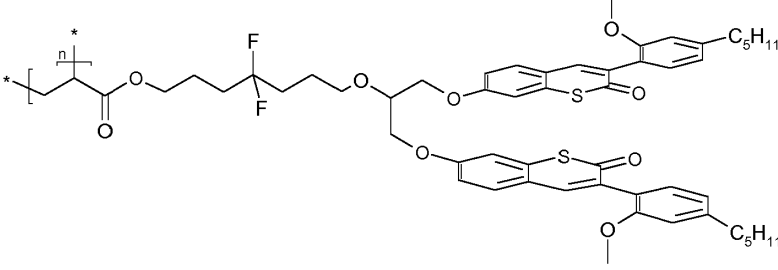
	P-009
	P-010
	P-011
	P-012
	P-013

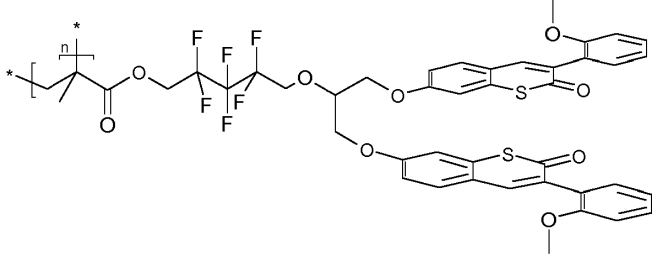
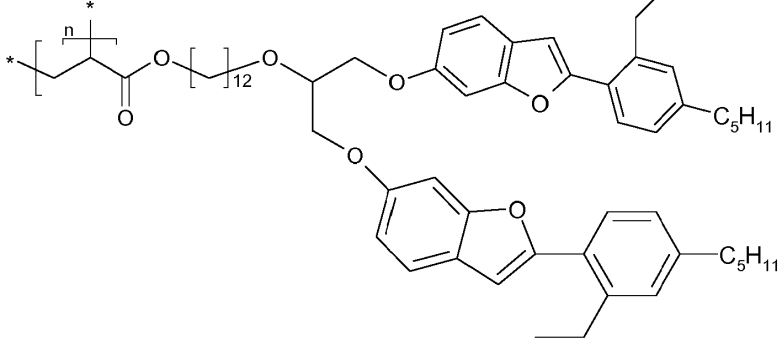
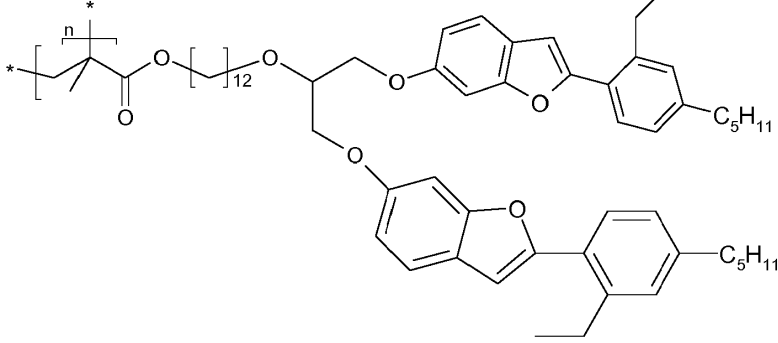
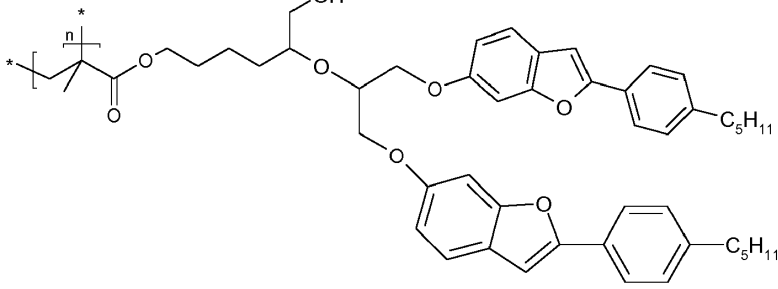
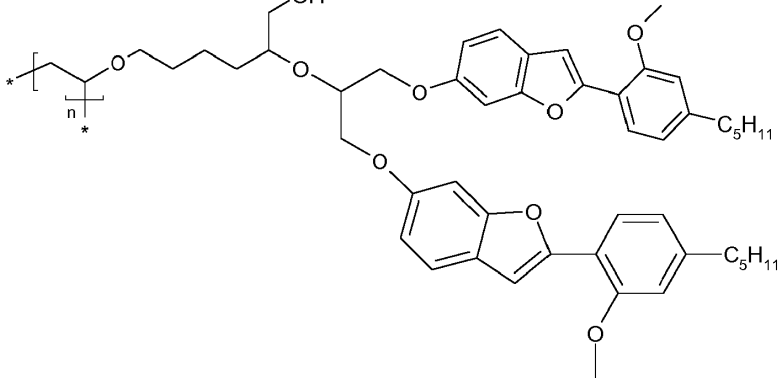
	P-014
	P-015
	P-016
	P-017
	P-018
	P-019

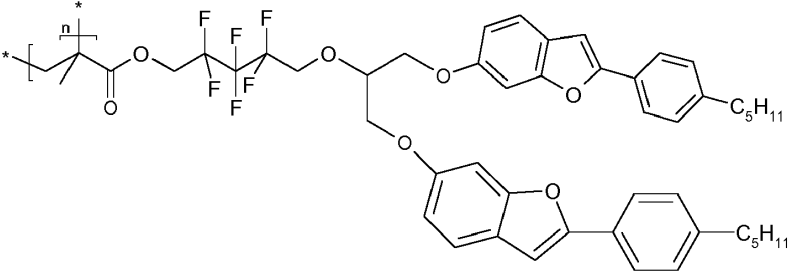
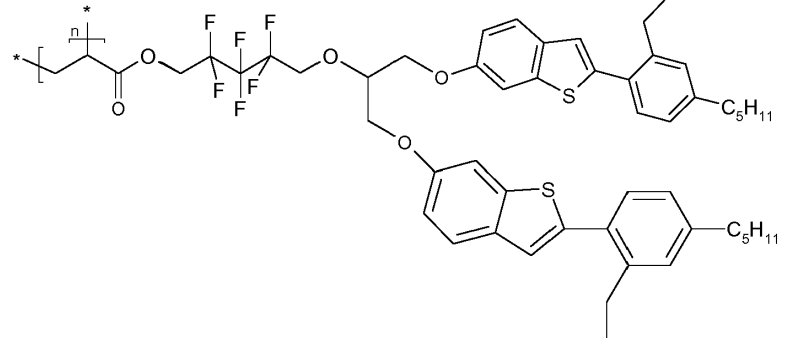
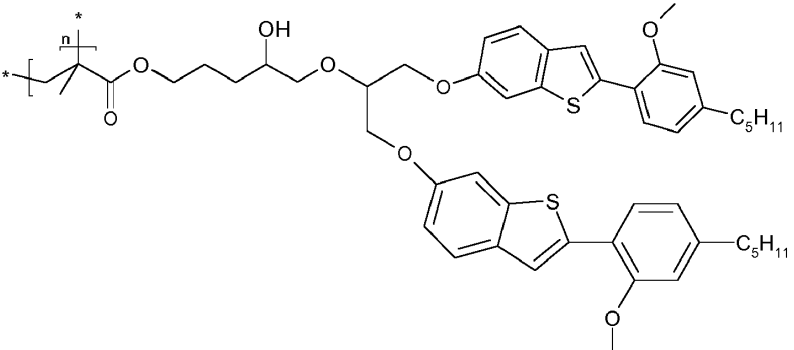
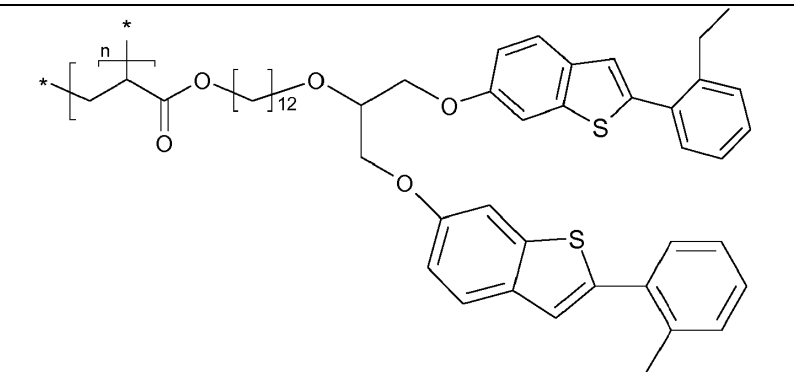
	P-020
	P-021
	P-022
	P-023
	P-024
	P-025

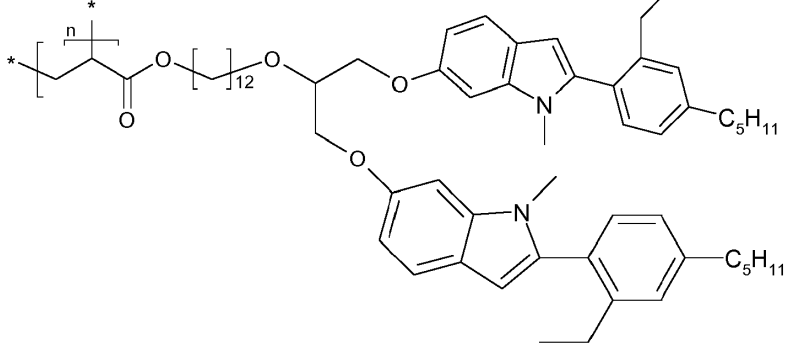
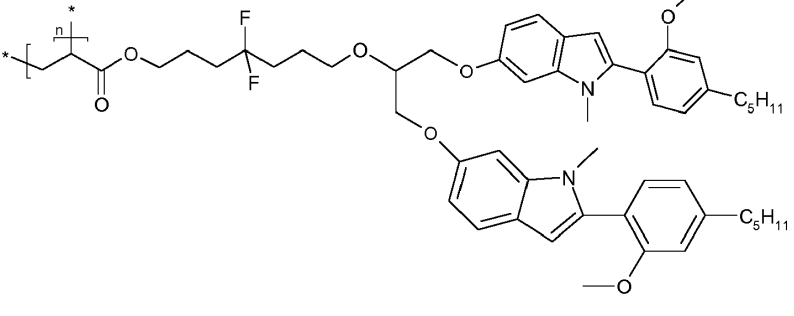
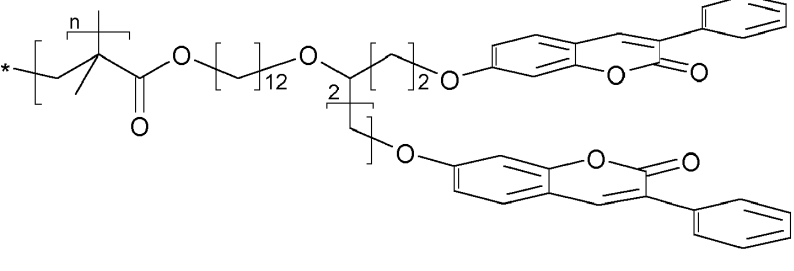
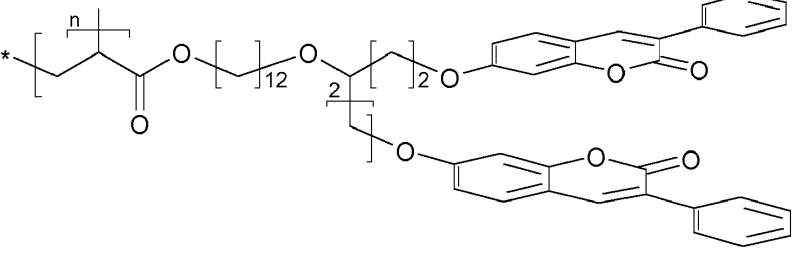
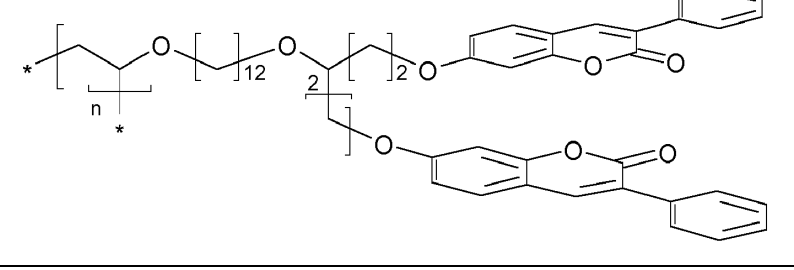
	P-026
	P-027
	P-028
	P-029
	P-030

	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

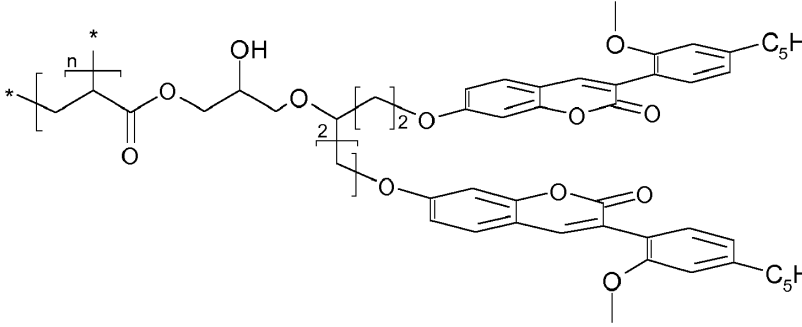
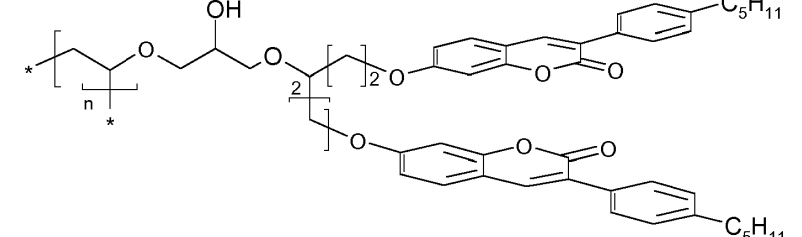
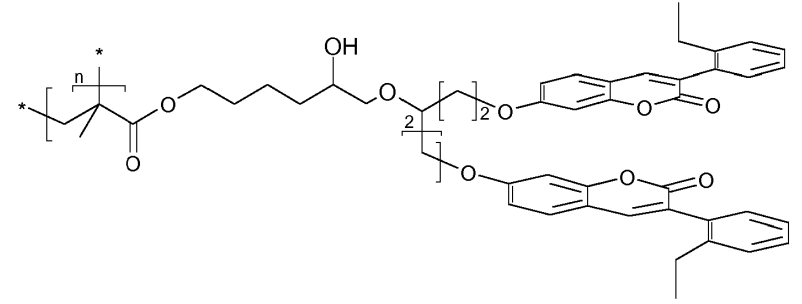
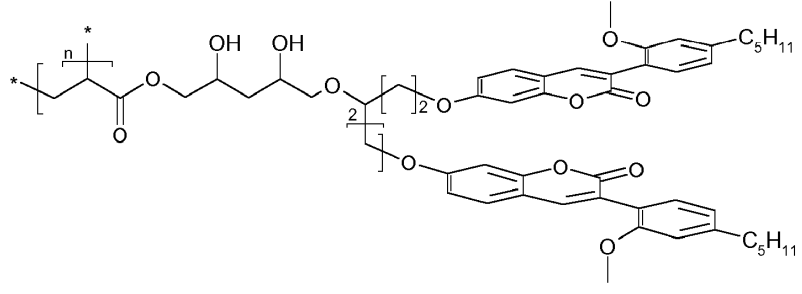
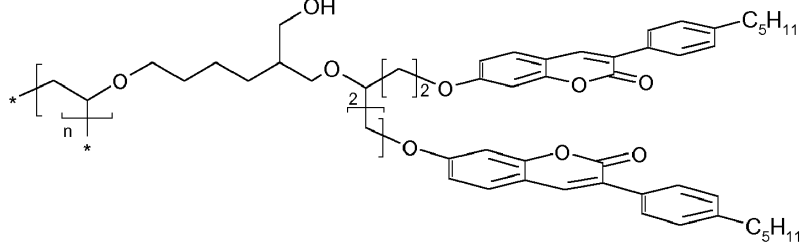
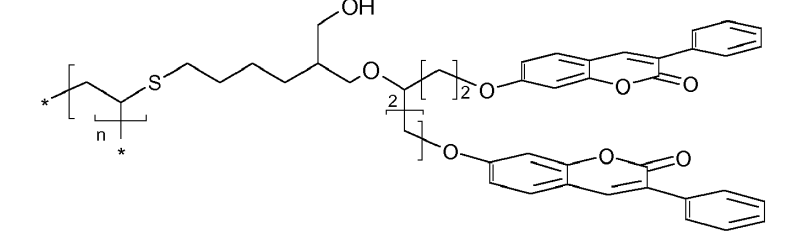
	P-047
	P-048
	P-049
	P-050

	P-051
	P-052
	P-053
	P-054
	P-055

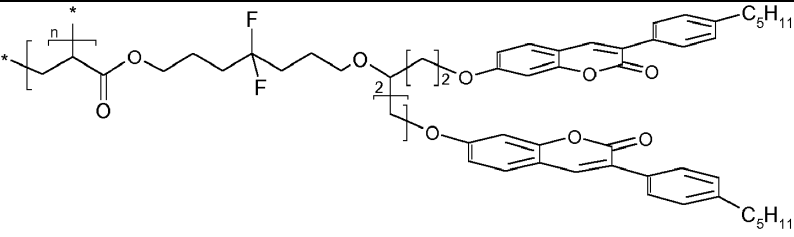
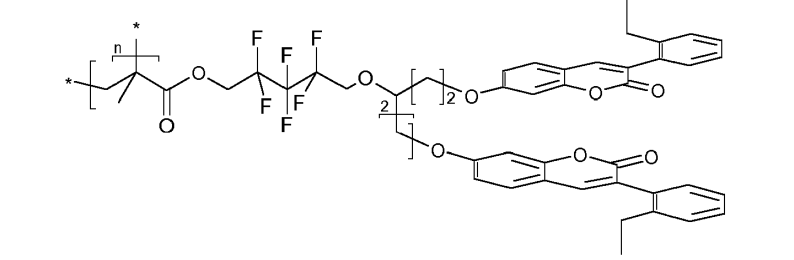
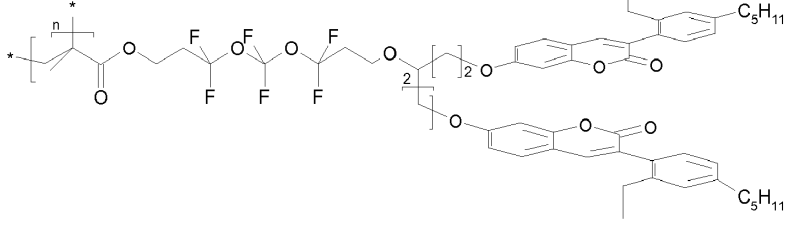
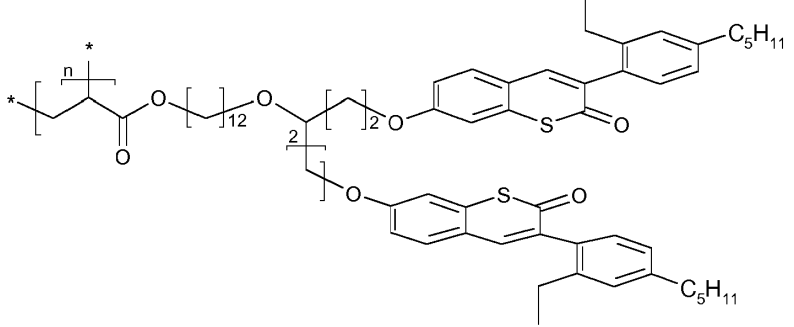
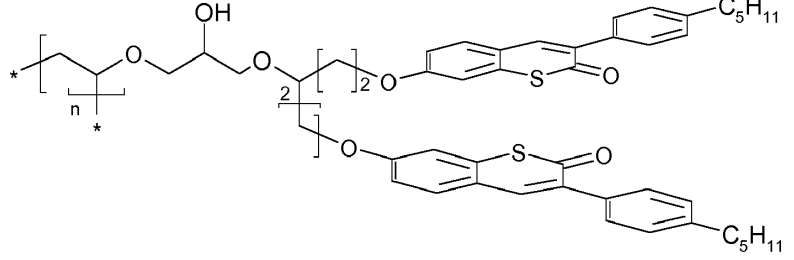
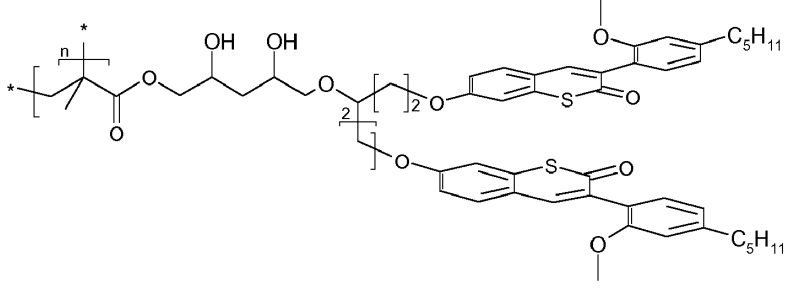
	P-056
	P-057
	P-058
	P-059
	P-060

 P-061	
 P-062	
 P-063	
 P-064	
 P-065	

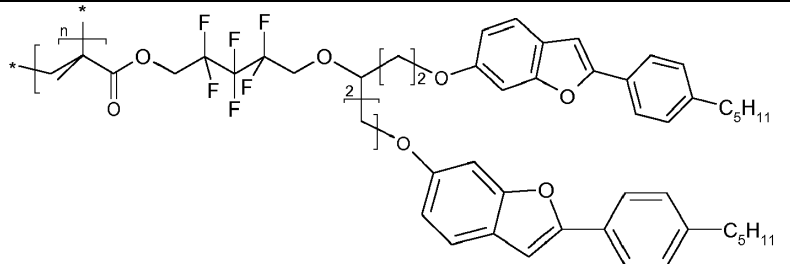
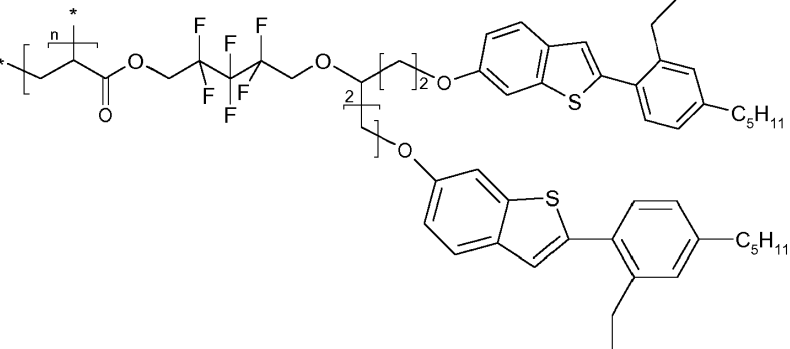
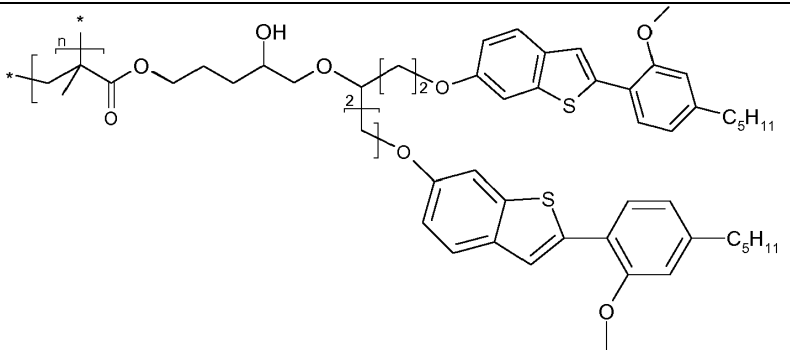
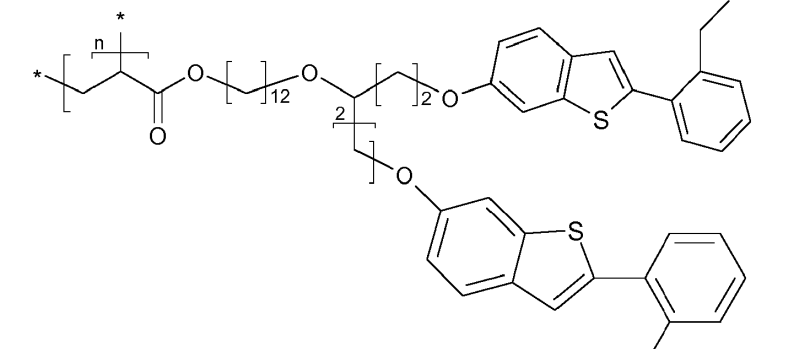
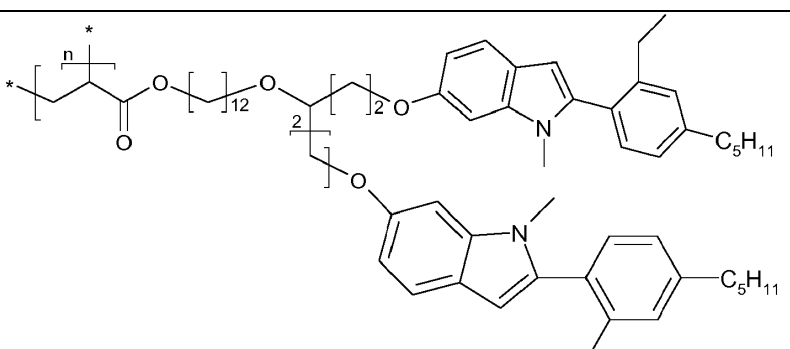
	P-066
	P-067
	P-068
	P-069
	P-070
	P-071

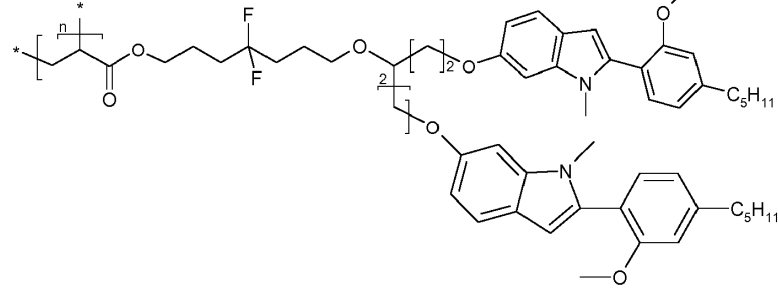
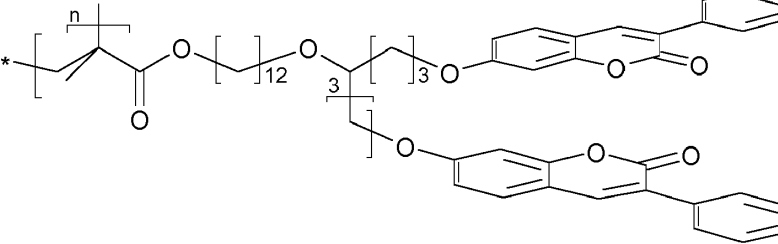
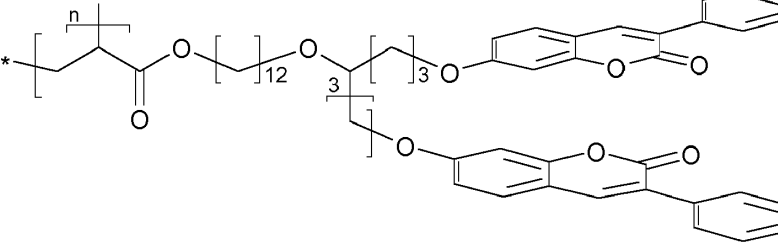
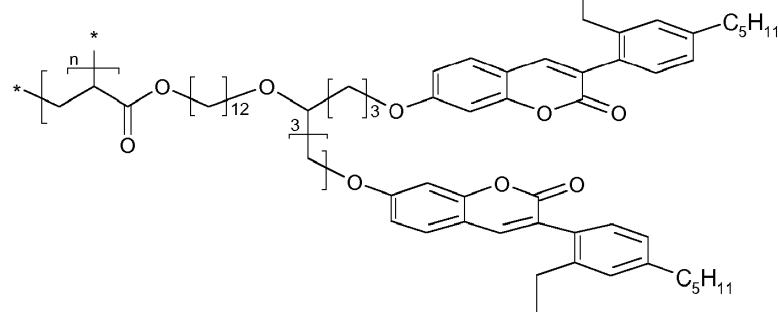
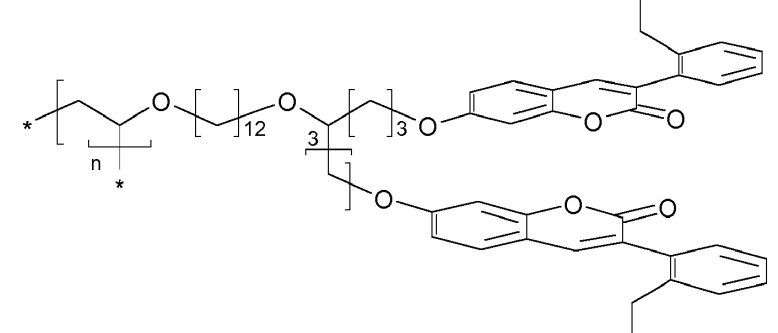
	P-072
	P-073
	P-074
	P-075
	P-076
	P-077

	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

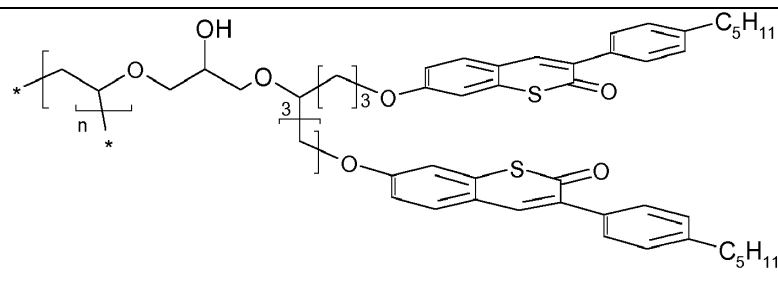
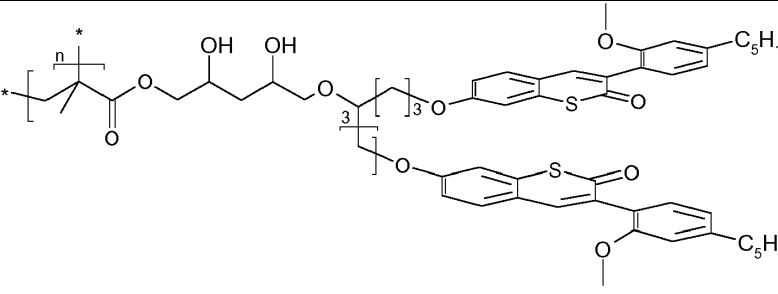
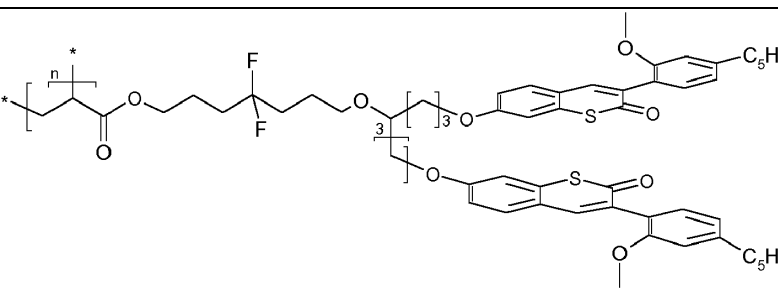
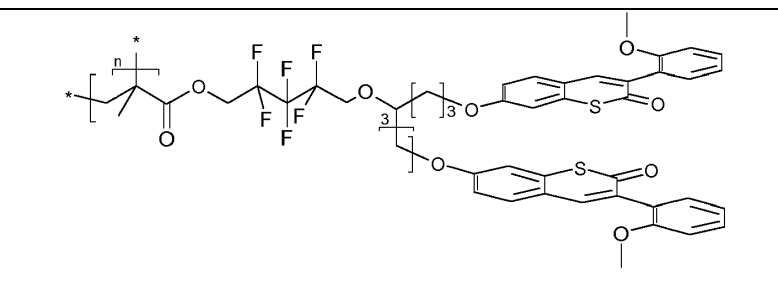
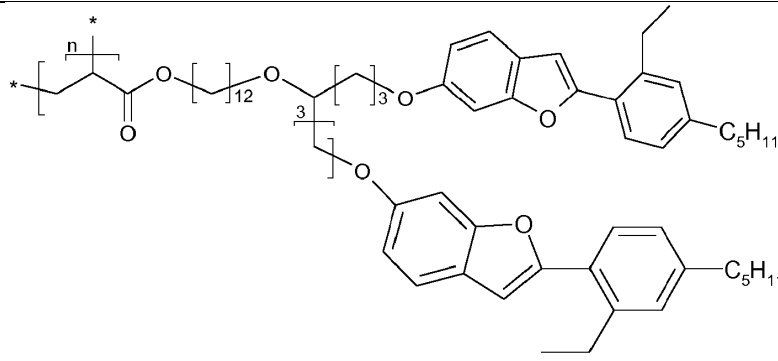
	P-094
	P-095
	P-096
	P-097
	P-098

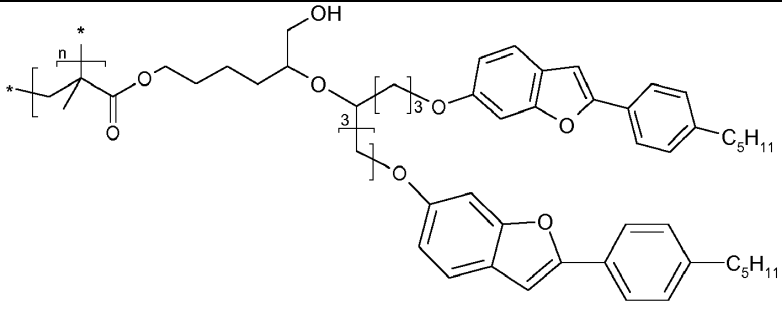
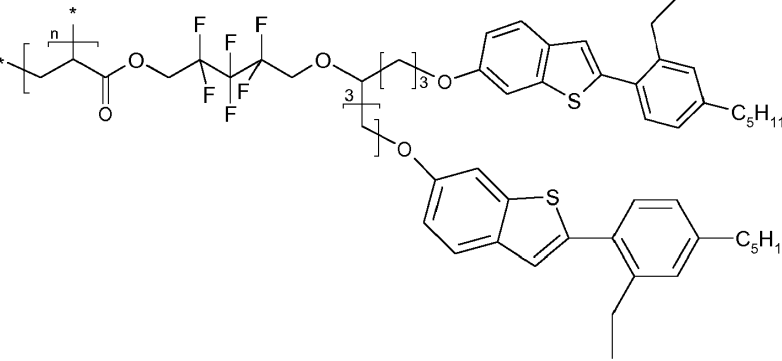
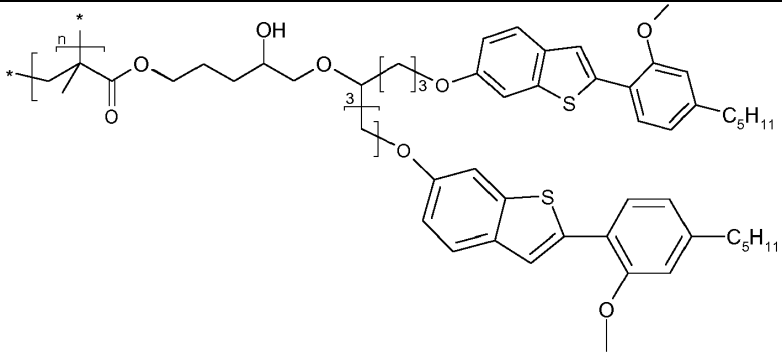
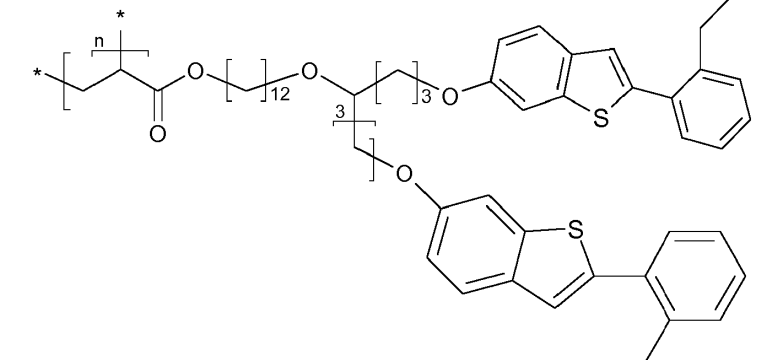
	P-099
	P-100
	P-101
	P-102
	P-103

	P-104
	P-105
	P-106
	P-107
	P-108
	P-109

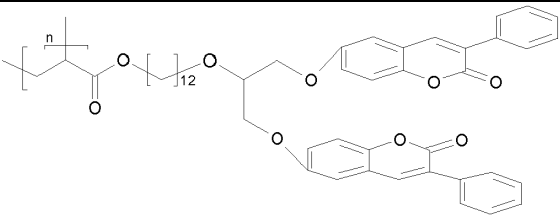
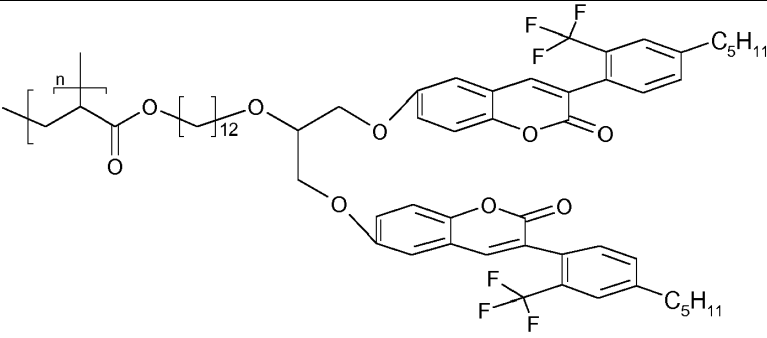
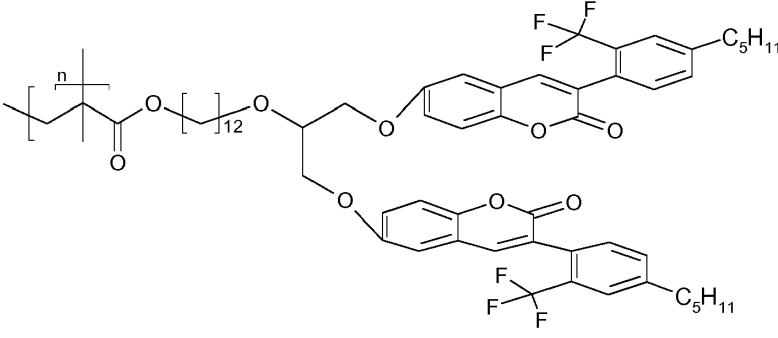
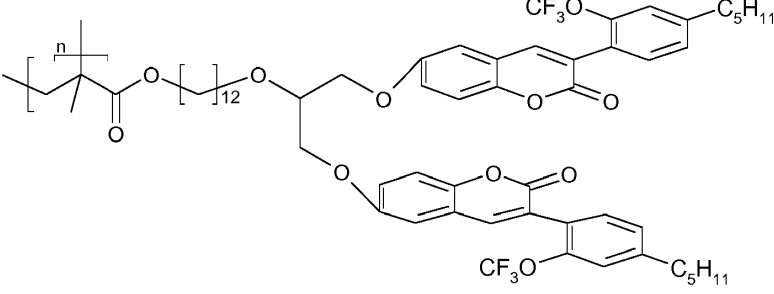
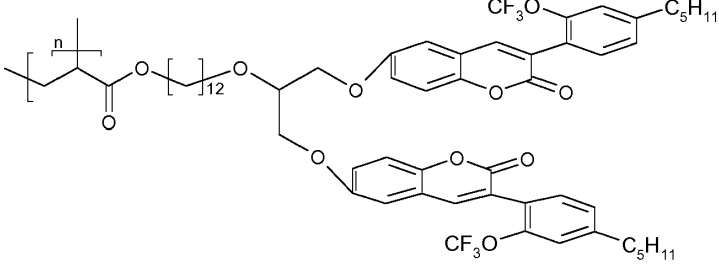
	P-110
	P-111
	P-112
	P-113
	P-114

	P-115
	P-116
	P-117
	P-118
	P-119
	P-120

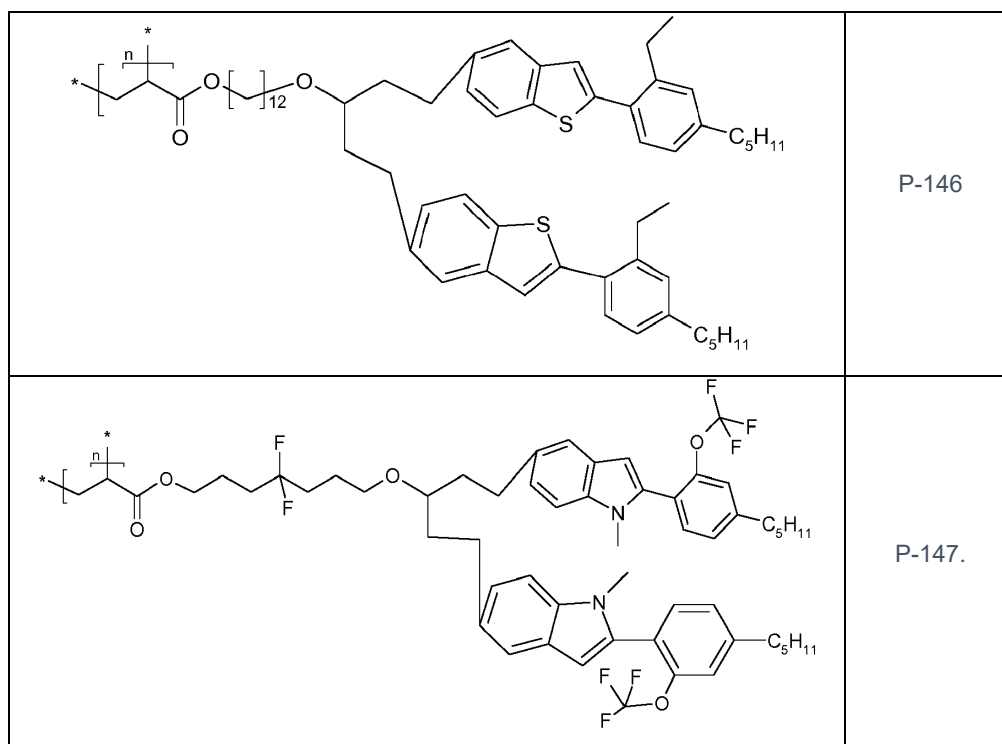
	P-121
	P-122
	P-123
	P-124
	P-125

	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



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 $m1$ y la una o más unidades constitucionales M^2 en una razón molar $m2$, en la que la razón $m1 : m2$ 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.

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.

- 30 La presente invención también se refiere a una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) o (I-9) 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.

Una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I), (I-1), (I-2), (I-3), (I-4), (I-5), (I-6), (I-7), (I-8) o (I-9) 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.

- 5 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.

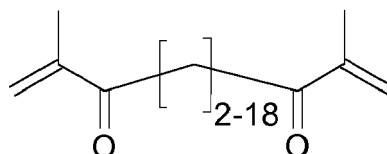
10 Las composiciones pueden incluir o comprender, consistir esencialmente en o consistir en dichos constituyentes requeridos u opcionales. Todos los compuestos o componentes que pueden usarse en las composiciones o bien se conocen y están disponibles comercialmente o bien pueden sintetizarse mediante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

15 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 olefínicos, grupos arilo y grupos heteroarilo; estos grupos pueden estar presentes en cualquier combinación.

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.

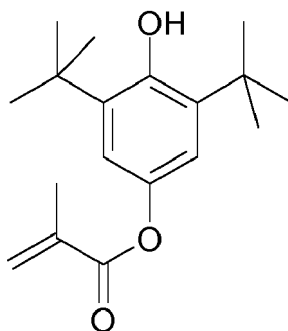
20 Pueden usarse agentes de reticulación adecuados para conferir propiedades elastoméricas a la presente composición y a los artículos producidos con ella. Normalmente puede usarse cualquier monómero di o trifuncional adecuado como agente de reticulación.

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



Se prefiere particularmente dimetacrilato de etilenglicol (EGDMA).

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



30 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.

35 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

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 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

- proporcionar una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) tal como se define en el presente documento y/o un oligómero o polímero tal como se define 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 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 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 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

- proporcionar un artículo tal como se define en el presente documento; y
- 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 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.

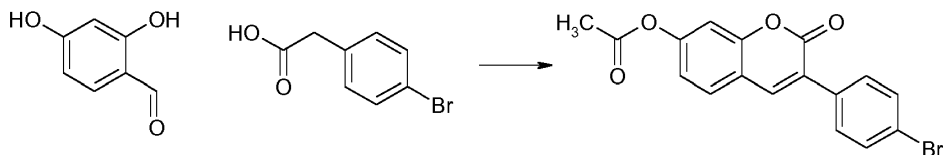
DCM se usa para indicar diclorometano. DMF se usa para indicar dimetilformamida. EE se usa para indicar acetato de etilo. THF se usa para indicar tetrahidrofurano.

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:

Ejemplo 1:

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

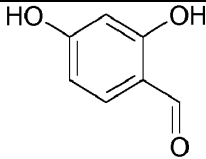
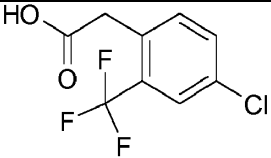
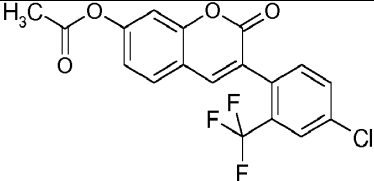
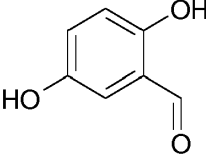
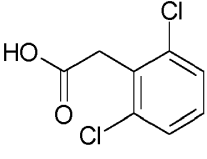
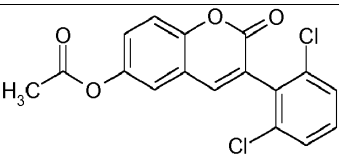
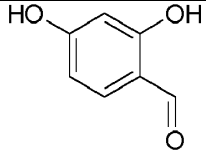
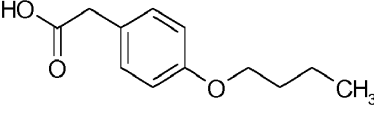
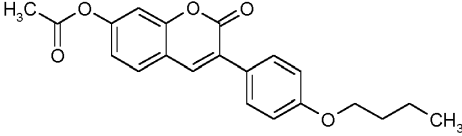
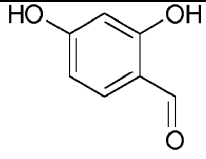


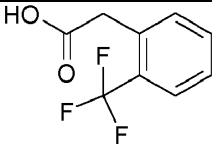
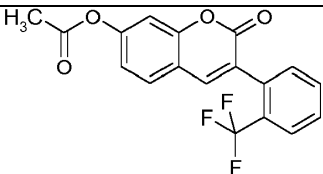
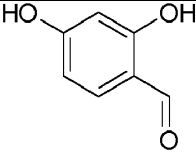
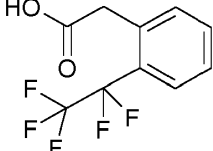
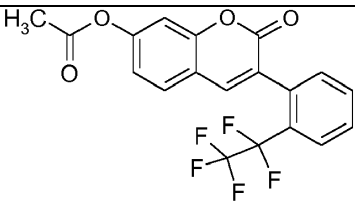
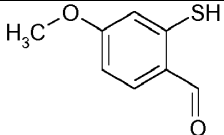
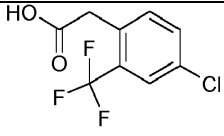
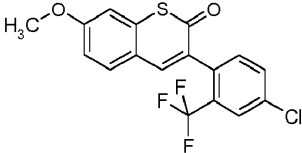
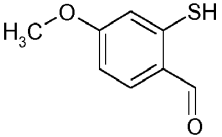
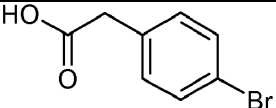
- 5 Se disuelven 2 g (14,2 mmol) de 2,4-dihidroxi-benzaldehído y 3,1 g (14,2 mmol) de ácido 4-bromofenil-acético en 4,5 ml de anhídrido acético y 4,4 ml de piridina. Se agita el lote a 135°C durante 72 h y entonces se enfría hasta temperatura ambiente. Se separa por filtración el sólido que ha precipitado 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).

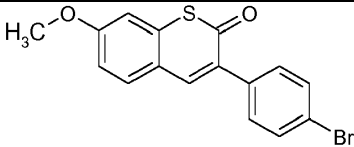
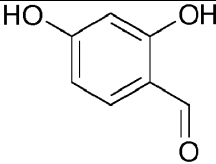
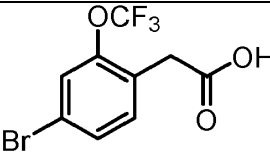
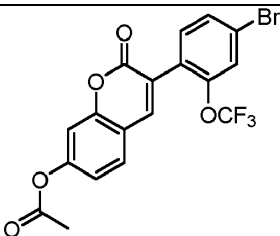
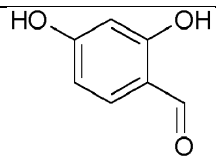
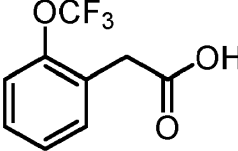
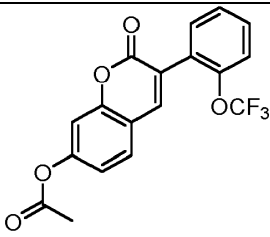
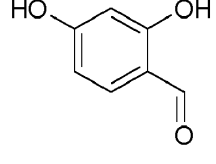
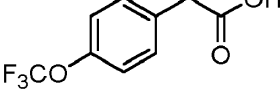
- 10 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,31 (s, 1H), 7,82 (d, 1H, J = 8,5 Hz), 7,71-7,66 (m, 4H), 7,32 (d, 1H, J = 2,0 Hz), 7,20 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,1 Hz), 2,32 (s, 3H).

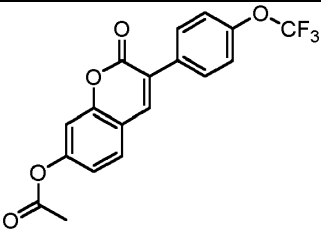
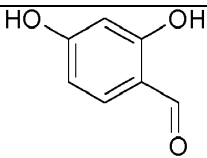
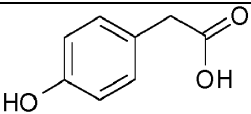
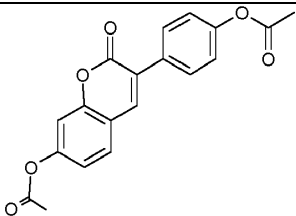
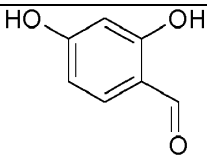
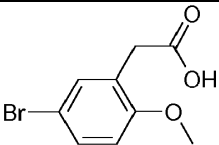
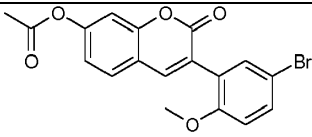
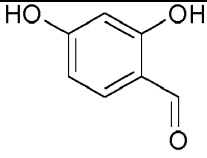
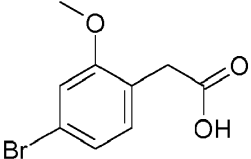
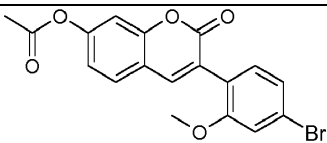
De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

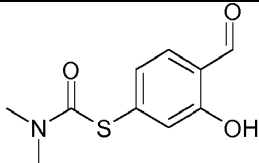
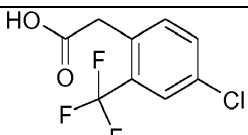
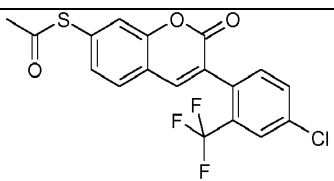
N.º			Rendimiento [%]
1a	R1		
	R2	 CAS: 916516-89-7	
	[P]		68
1b	R1		
	R2	 CAS: 19719-28-9	
	[P]		89

1c	R1		
	R2	 , CAS: 601513-31-9	
	[P]		57
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		
	R2	 , CAS: 1783371-92-5	
	[P]		69
1h	R1	 , CAS: 294674-98-9	
	R2	 , CAS: 601513-31-9	
	[P]		60
1i	R1		
	R2		

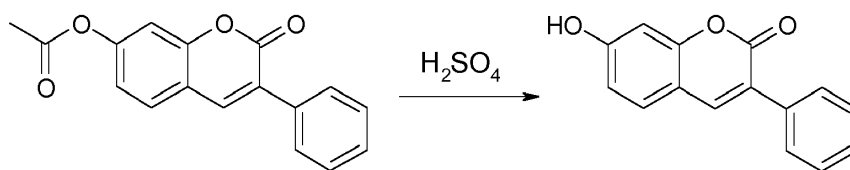
	[P]		65
1j	R1		
	R2		
	[P]		69
1k	R1		
	R2		
	[P]		75
1l	R1		
	R2		

	[P]		91
1m	R1		
	R2		
	[P]		69
1n	R1		
	R2		
	[P]		67
1o	R1		
	R2		
	[P]		58

1p	R1	 , 'CAS: 1356543-46-8	
	R2	 , 'CAS: 601513-31-9	
	[P]		62

Ejemplo 2:

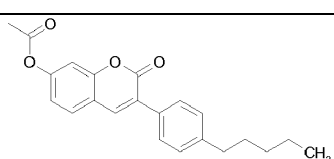
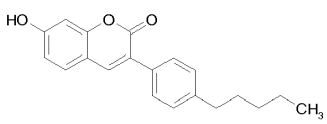
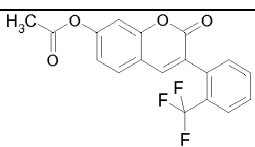
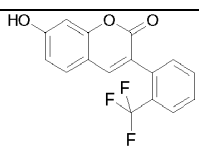
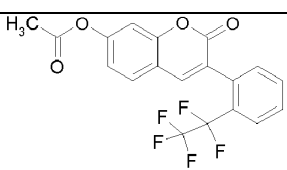
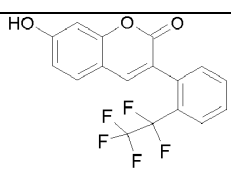
Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 2) para la desprotección del derivado de acetato al derivado fenólico:

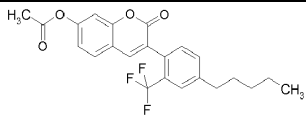
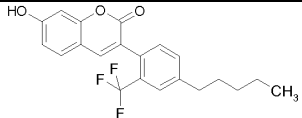
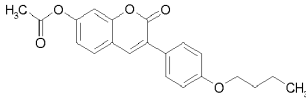
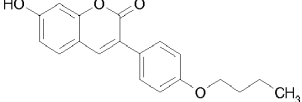
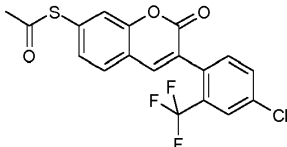
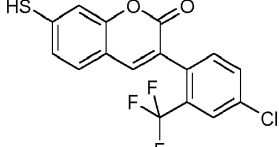
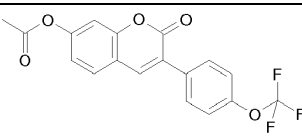
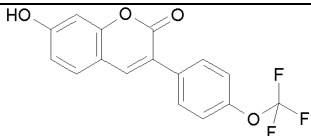
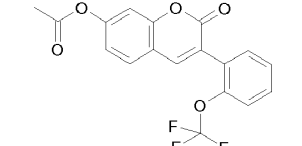
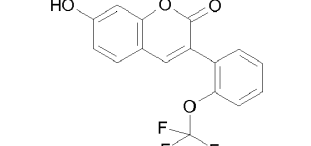


- 5 Se suspenden 7,0 mmol del éster 3-fenil-cumarin-7-ílico del ácido acético en una mezcla de 14 ml de etanol y 10 ml de ácido sulfúrico (al 20%, ac.) y se ponen a refluxo durante 2 h. Entonces se enfría el lote hasta temperatura ambiente, y se separa por filtración el sólido precipitado con succión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

- 10 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).

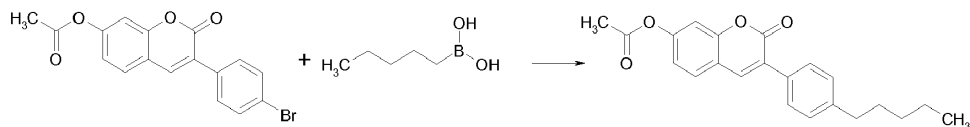
De modo análogo, se preparan otros derivados de 7-hidroxi-3-fenil-cumarina de la misma manera:

N.º	Reactivo	Producto	Rendimiento [%]
2a			99
2b			90
2c			89

2d			99
2e			80
2f			59
2g			75
2h			89

Ejemplo 3:

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

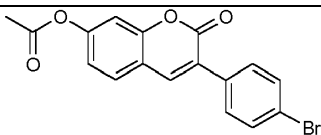


- 5 Se disuelven 3,0 g (8,4 mmol) de éster 3-(4-bromofenil)-cumarin-7-ílico del ácido acético, 1,0 g (8,8 mmol) de ácido n-pentilborónico y 3,7 g (17,5 mmol) de fosfato de tripotasio trihidratado en 80 ml de tolueno y se desgasifica. Se añaden 171 mg (0,4 mmol) de 2-diciclohexilfosfino-2',6'-dimetoxi-1,1'-bifenilo [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.
- 10

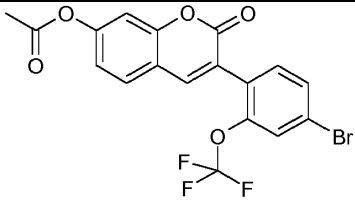
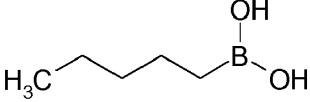
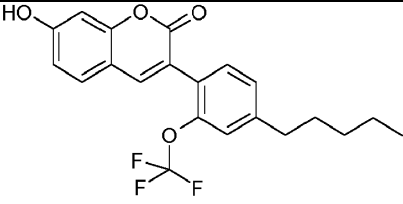
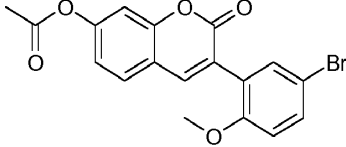
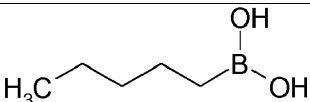
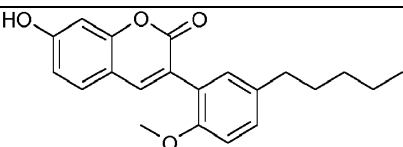
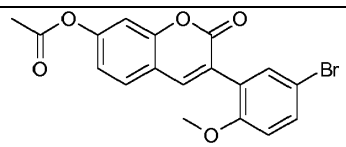
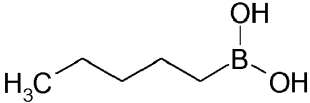
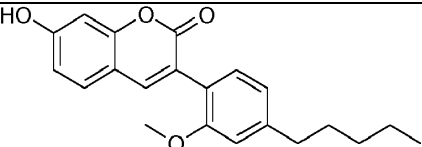
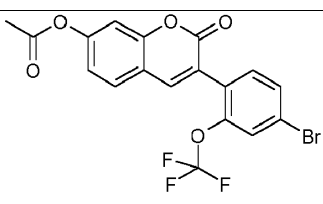
En las condiciones básicas, pudo observarse la desprotección del grupo acetato al fenol correspondiente durante varias reacciones de acoplamiento de Suzuki. Para completar la etapa de desprotección, se pone a reflujo la fase orgánica en bruto tras el tratamiento final con una mezcla 1:2 de ácido sulfúrico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

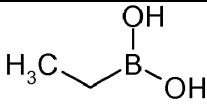
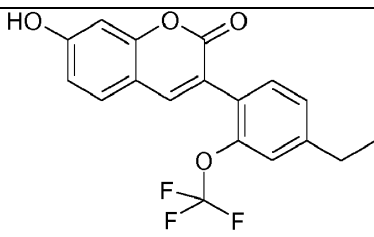
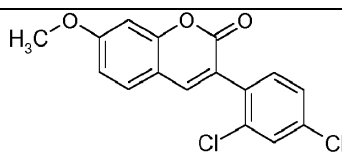
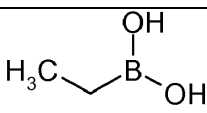
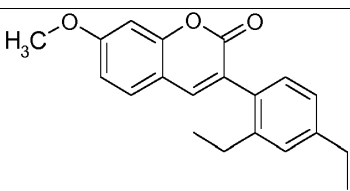
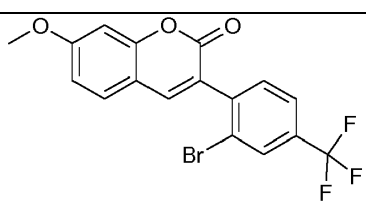
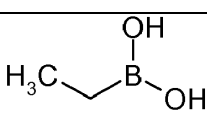
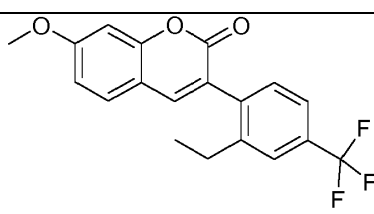
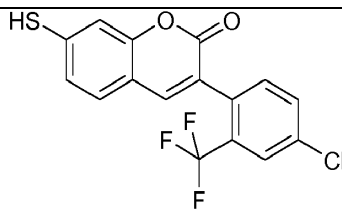
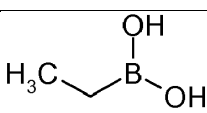
- 15 ¹H-RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,23 (s, 1H), 7,81 (d, 1H, J = 8,4 Hz), 7,64 (d, 2H, J = 8,2 Hz), 7,34-7,25 (m, 3H), 7,18 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,2 Hz), 7,20 (dd, 1H, J = 8,4 Hz, J = 2,1 Hz), 2,62 (t, 2H, J = 7,6 Hz), 2,32 (s, 3H), 1,64-1,58 (m, 2H), 1,37-1,24 (m, 4H), 0,87 (t, 3H, J = 7,0 Hz).

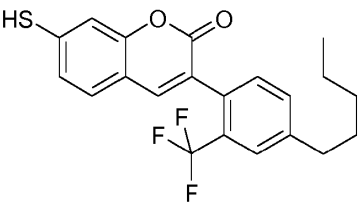
De modo análogo se preparan otros derivados de Suzuki de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
3a	R1		

	R2		
	[P]		85
3b	R1		
	R2		
	[P]		94
3c	R1		
	R2		
	[P]		92
3d	R1		
	R2		
	[P]		90

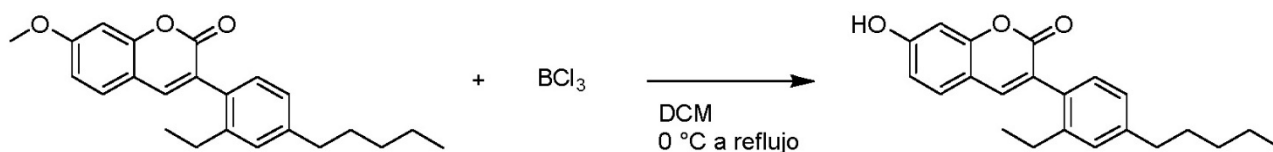
3e	R1		
	R2		
	[P]		90
3f	R1		
	R2		
	[P]		95
3g	R1		
	R2		
	[P]		84
3h	R1		

	R2		
	[P]		95
3i	R1		
	R2		
	[P]		28
3j	R1		
	R2		
	[P]		79
3k	R1		
	R2		

	[P]		62
--	-----	--	----

Ejemplo 4:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 4) para la desprotección de los derivados de metil éter a los derivados fenólicos correspondientes:



5

10

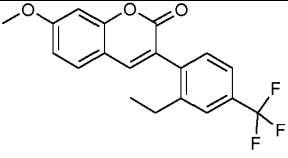
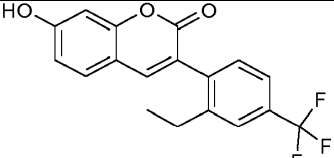
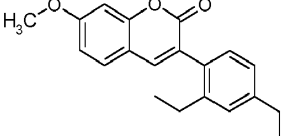
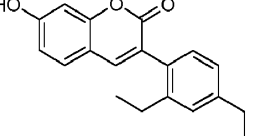
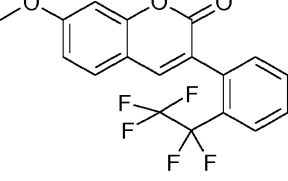
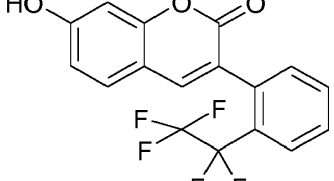
A una disolución de 3-(2-etil-4-pentilfenil)-7-metoxi-2H-cromen-2-ona (300 mg, 0,973 mmol) en 10 ml de DCM se le añade BCl_3 (2,0 equiv.) a 0°C. Se calienta la disolución hasta temperatura ambiente durante la noche y se pone a reflujo durante una hora adicional. Después de enfriar la mezcla de reacción hasta temperatura ambiente, se vierte en una mezcla de hielo/agua, se extrae con EE, se seca con MgSO_4 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 BBr_3 .

15

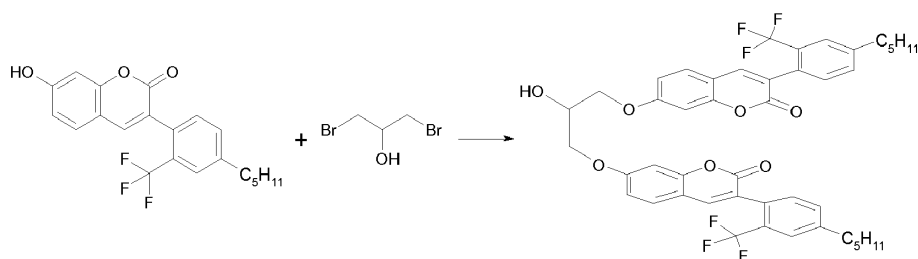
^1H -RMN (500 MHz, DMSO-d_6) δ 10,58 (s, 1H), 7,85 (s, 1H), 7,54 (d, 2H, $J = 8,5$ Hz), 7,16 7,06 (m, 3H), 7,10 (d, 1H, $j = 2,2$ Hz), 6,81 (dd, 1H, $J = 8,5$ Hz, $J = 2,3$ Hz), 6,76 (d, 1H, $J = 2,3$ Hz), 2,63 (q, 2H, $J = 7,6$ Hz), 2,49-2,45 (m, 2H), 1,21 (t, 3H, $J = 7,6$ Hz), 1,07 (t, 3H, $J = 7,5$ Hz).

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

N.º	Reactivo 1	Producto	Rendimiento [%]
4a			Cuant.
4b			83
4c			75

Ejemplo 5:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 5) para la síntesis de 1,3-bis(3-[4-pentil-2-trifluorometilfenil]cumarin-7-il)oxi-glicerol:



5

Se calienta una mezcla de 7-hidroxi-3-(4-pentil-2-trifluorometil-fenil)cumarina (4,15 g; 11,0 mmol), 1,3-dibromo-2-propanol (562 μ l; 5,5 mmol) y carbonato de potasio (761 mg; 5,5 mmol) en etanol (3,22 ml; 55,1 mmol) a reflujo durante 48 h. Después de enfriar hasta temperatura ambiente, se filtra el precipitado y se evapora hasta la sequedad. Se purifica el aceite residual mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo [1/0 - 2/1]) para producir 1,3-bis(3-[4-pentil-2-trifluorometilfenil]cumarin-7-il)oxi-glicerol (2,77 g; 3,4 mmol; 62% del teórico).

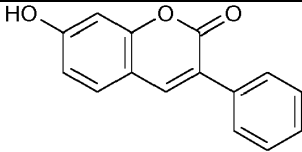
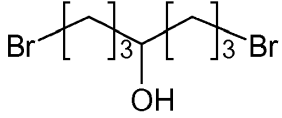
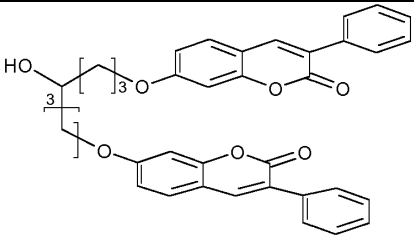
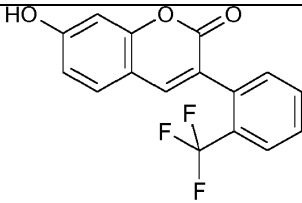
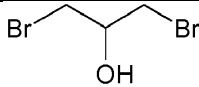
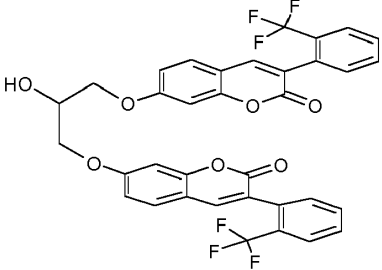
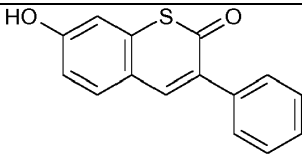
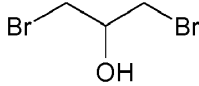
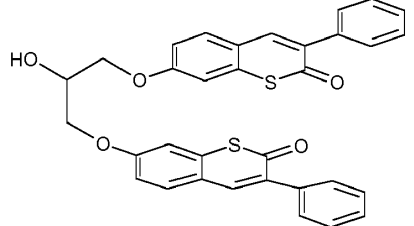
^1H RMN (500 MHz, DMSO- d_6) δ 7,96 (s, 2H), 7,68 (d, J = 8,7 Hz, 2H), 7,64 (s, 2H), 7,57 (d, J = 8,0 Hz, 2H), 7,44 (d, J = 7,9 Hz, 2H), 7,12 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 7,05 (dd, J = 8,6, 2,4 Hz, 2H), 5,57 (d, J = 4,6 Hz, 1H), 4,30 - 4,18 (m, 5H), 2,75 - 2,69 (m, 4H), 1,64 (p, J = 7,5 Hz, 4H), 1,39 - 1,28 (m, 8H), 0,89 (t, J = 7,0 Hz, 6H).

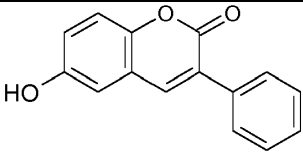
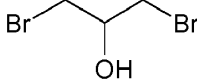
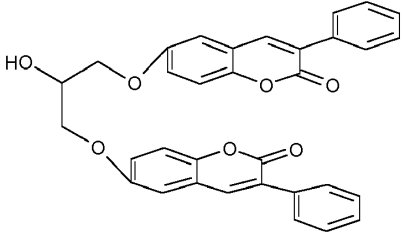
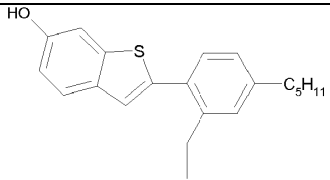
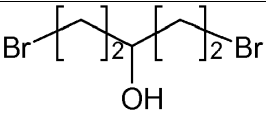
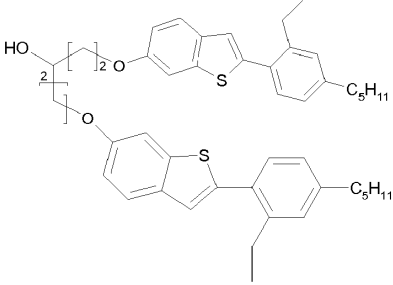
10

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

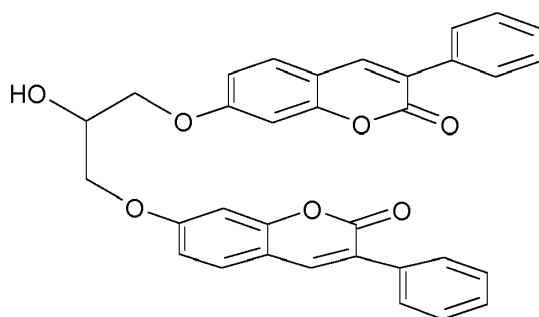
R1 significa reactante, R2 significa reactante 2 [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
5a	R1		
	R2		
	[P]		69
5b	R1		
	R2	 CAS: 128813-75-2	
	[P]		65

5c	R1		
	R2	 CAS: 861322-73-8	
	[P]		52
5d	R1		
	R2		
	[P]		55
5e	R1		
	R2		
	[P]		71

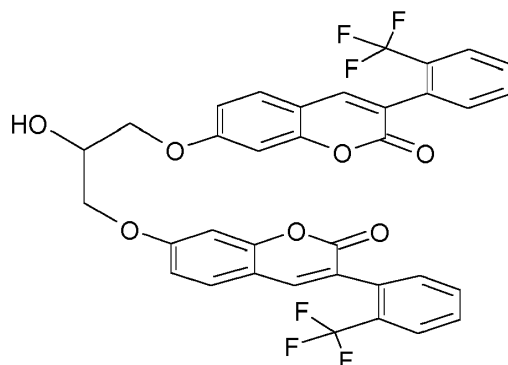
5f	R1	 CAS: 6468-47-9	
	R2		
	[P]		52
5g	R1		
	R2	 , ' CAS: 128813-75-2	
	[P]		43

1,3-Bis(3-fenilcumarin)-7-iloxi-glicerol



¹H RMN (500 MHz, DMSO-d₆) δ 8,20 (s, 2H), 7,73 - 7,68 (m, 6H), 7,45 (t, J = 7,4 Hz, 4H), 7,40 (t, J = 7,3 Hz, 2H), 7,08 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 7,04 (dd, J = 8,6, 2,4 Hz, 2H), 5,57 (d, J = 4,6 Hz, 1H), 4,29 - 4,17 (m, 5H).

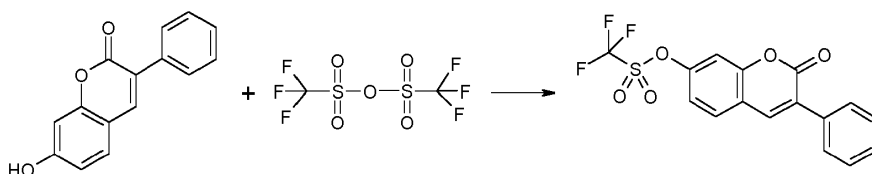
5 1,3-Bis(2-(trifluorometil)fenil]cumarin)-7-iloxi-glicerol



^1H RMN (500 MHz, DMSO- d_6) δ 8,00 (s, 2H), 7,85 (d, J = 7,8 Hz, 2H), 7,76 (t, J = 7,5 Hz, 2H), 7,72 - 7,65 (m, 4H), 7,56 (d, J = 7,6 Hz, 2H), 7,14 (d, J = 2,3 Hz, 2H), 7,06 (dd, J = 8,6, 2,4 Hz, 2H), 5,61 (d, J = 4,6 Hz, 1H), 4,31 - 4,18 (m, 5H).

Ejemplo 6:

- 5 Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 5,2) para la síntesis de trifluorometanosulfonato de 3-fenilcumarin-7-ilo:



- 10 Se añade gota a gota una disolución de anhídrido trifluorometanosulfónico (4,50 ml; 27,3 mmol) en diclorometano (anhidro) (6,70 ml; 104,9 mmol) a una disolución en agitación de 7-hidroxi-3-fenilcumarina (5,00 g; 21,0 mmol) y trietilamina (8,82 ml; 63,0 mmol) en diclorometano (anhidro) (26,80 ml; 419,7 mmol) a aproximadamente 0°C durante 1 h. Se extingue la reacción solidificada con agua. Se agita la mezcla durante 10 min y se deja que se caliente hasta temperatura ambiente. Se separa por filtración el sólido y se recristaliza en 2-propanol para proporcionar trifluorometanosulfonato de 3-fenilcumarin-7-ilo (6,60 g; 17,8 mmol; 85 % del teórico).

- 15 ^1H RMN (500 MHz, DMSO- d_6) δ 8,33 (s, 1H), 7,99 (d, J = 8,7 Hz, 1H), 7,81 (d, J = 2,4 Hz, 1H), 7,74 (dd, J = 8,2, 1,4 Hz, 2H), 7,56 (dd, J = 8,6, 2,4 Hz, 1H), 7,53 - 7,44 (m, 3H).

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

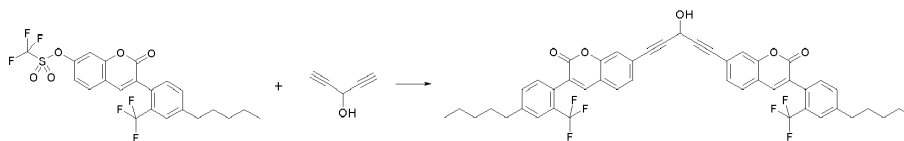
R1 significa reactante 1, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
6a	R1		
	[P]		84

6b	R1		
	[P]		91
6c	R1		
	[P]		93

Ejemplo 7:

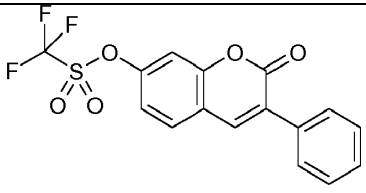
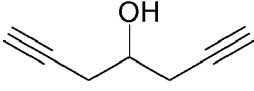
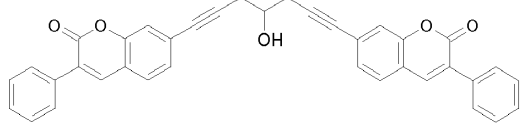
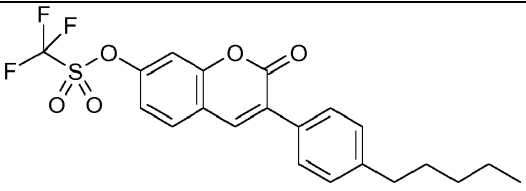
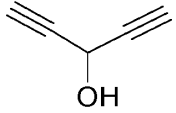
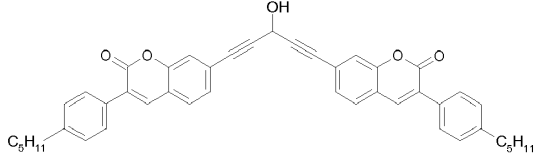
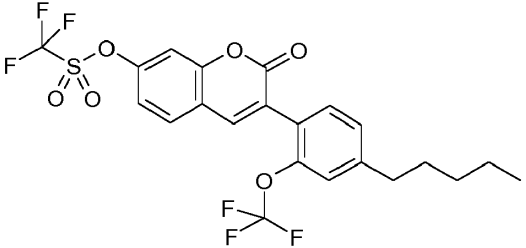
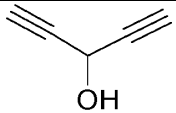
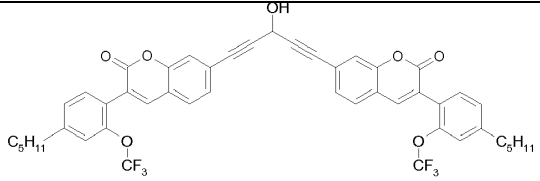
Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 5.3) para la síntesis de 7-[3-hidroxi-5-[3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarin-7-il]penta-1,4-diinil]-3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarina:



- 5 Se disuelve trifluorometanosulfonato de 3-(4-pentil-2-(trifluorometil)fenil)cumarin-7-ilo (20,00 g; 39,34 mmol) en tetrahidrofurano (anhidro) (79,67 ml; 983,42 mmol) y diisopropilamina (13,27 ml; 94,41 mmol), luego se hace pasar argón a través de la disolución durante 5 minutos. Se calienta la disolución hasta 50°C. Se añaden cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio (1,38 g; 1,97 mmol), yoduro de cobre (I) (114,67 mg; 590,05 μmol) y penta-1,4-diin-3-ol (1,82 g; 21,64 mmol) bajo argón y se agita la reacción hasta que la CCF mostró el consumo completo del material de partida. Se
- 10 extingue la reacción con agua, se diluye con metil-terc-butil éter, se lava con HCl, agua y salmuera, se seca sobre MgSO₄ y se evapora. Se purifica el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo, 4/1) para para producir 7-[3-hidroxi-5-[3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarin-7-il]penta-1,4-diinil]-3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarina (24,45 g; 30,7 mmol; 78 %).

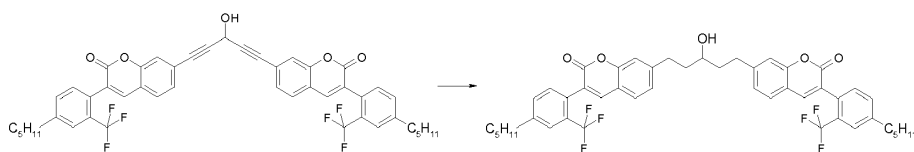
De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera:

- 15 R1 significa reactante, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
7a	R1		
	R2		
	[P]		64
7b	R1		
	R2		
	[P]		91
7c	R1		
	R2		
	[P]		86

Ejemplo 8:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 5.4) para la síntesis de 7-[3-hidroxi-5-[3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarin-7-il]pentil]-3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarina:



Se agitan 7-[3-hidroxi-5-[3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarin-7-il]penta-1,4-diinil]-3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarina (20,00 g; 25,10 mmol) y paladio sobre carbón (6 g; 56 mmol) en tetrahidrofurano (140 ml; 983,42 mmol) bajo atmósfera de hidrógeno durante la noche. Se filtra la reacción y se evapora. Se purifica el residuo mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (heptano/acetato de etilo, 4/1) para producir 7-[3-hidroxi-5-[3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarin-7-il]penta-1,4-diinil]-3-[4-pentil-2-(trifluorometil)fenil]cumarina (18,99 g; 23,6 mmol; 94 %).

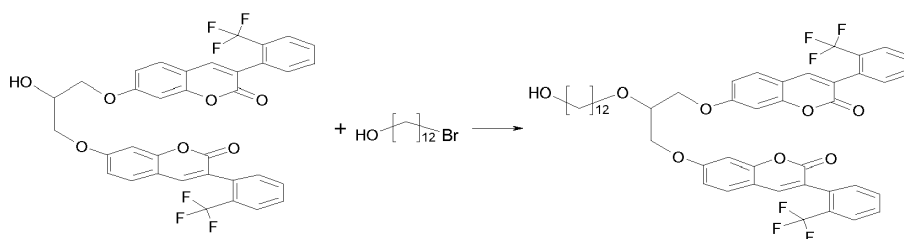
De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera:

R1 significa reactante 1, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
8a	R1		
	[P]		95
8b	R1		
	[P]		93
8c	R1		
	[P]		95

Ejemplo 9:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 6) para la síntesis de 1,3-bis(7-[2-(trifluorometil)fenil]cumarin)-iloxi-2-(dodecan-12-ol)-glicerol-éter:

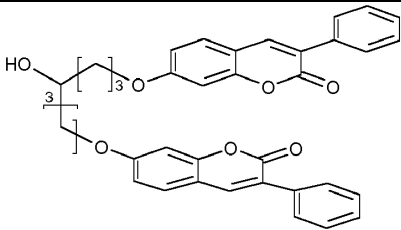
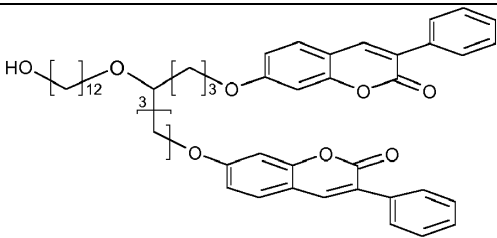
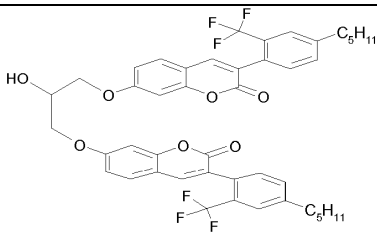
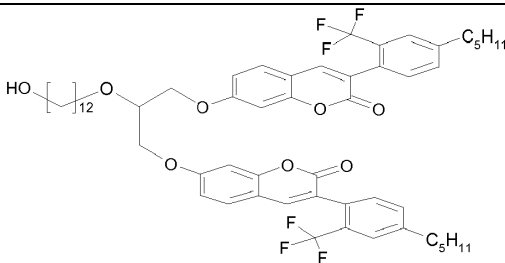
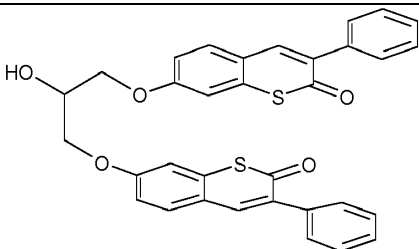


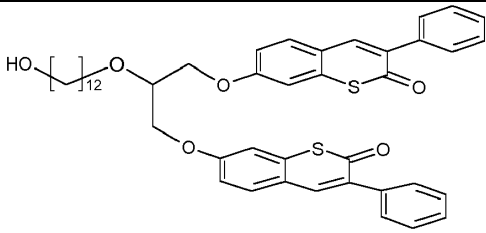
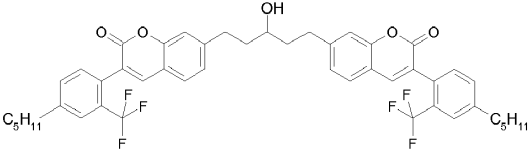
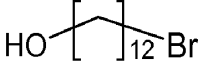
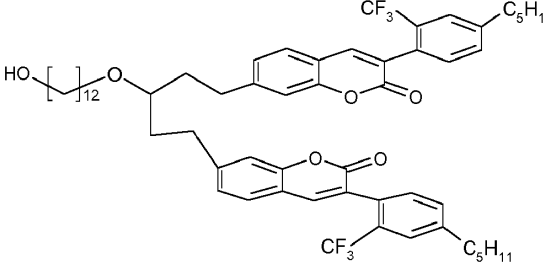
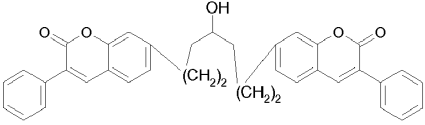
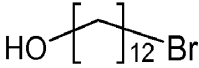
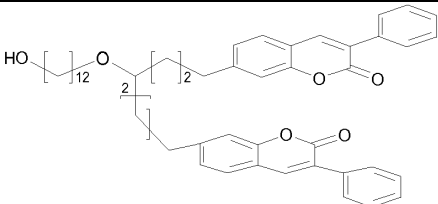
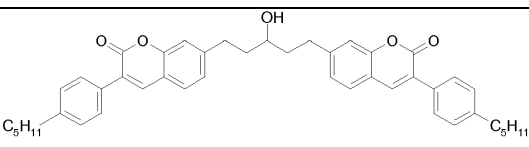
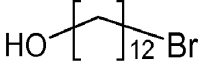
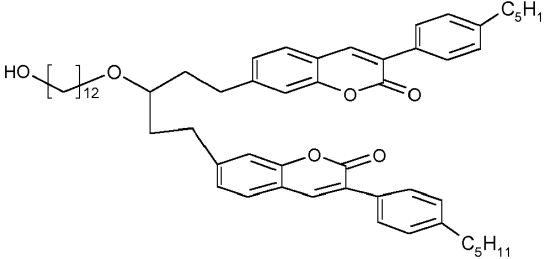
5

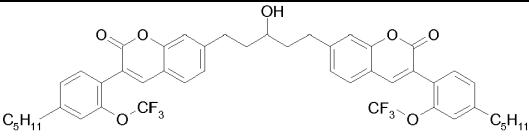
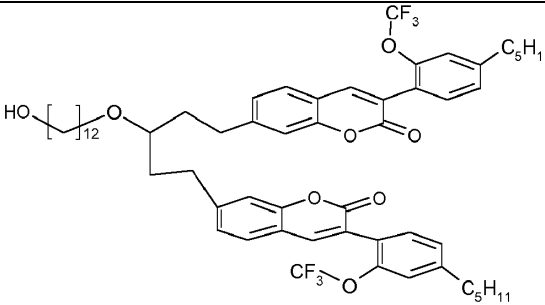
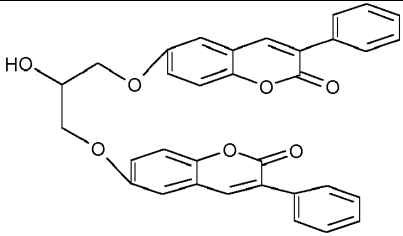
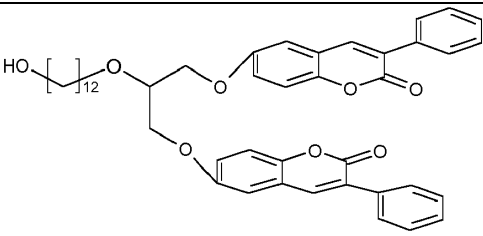
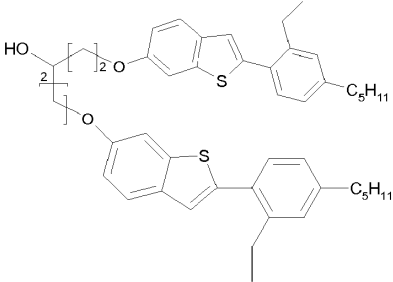
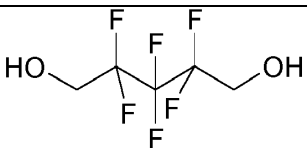
A una disolución de 1,3-bis(2-(trifluorometil)fenil]cumarin)-7-iloxi-glicerol (200 mg; 302 μmol) en tetrahidrofurano (2,42 ml; 29,9 mmol) se le añade hidruro de sodio (60% en aceite mineral) (23,9 mg; 630 mmol) bajo una atmósfera de argón. Entonces se añade gota a gota 12-bromo-dodecan-1-ol (83,3 mg; 310 mmol) en THF a la mezcla de reacción a temperatura ambiente. Se calienta la mezcla de reacción hasta 85°C. El tratamiento final mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice produce 1,3-bis(7-[2-(trifluorometil)fenil]cumarin)-1-oxi-2-(dodecan-12-ol)-glicerol-éter (100 mg; 125 μmol ; 39% del teórico).

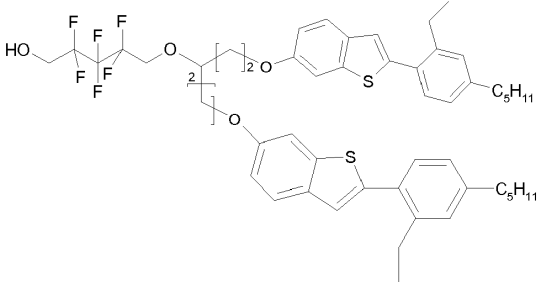
De modo análogo, se preparan otros derivados de la misma manera: R1 significa reactante 1, R2 significa reactante 2, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
9a	R1		
	R2		
	[P]		46
9b	R1		
	R2		
	[P]		59

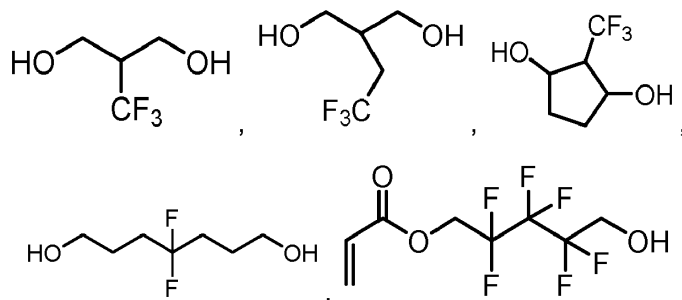
9c	R1		
	R2	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 \right]_{12} \text{Br}$	
	[P]		37
9d	R1		
	R2	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 \right]_{12} \text{Br}$	
	[P]		65
9e	R1		
	R2	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 \right]_{12} \text{Br}$	

	[P]		24
9f	R1		
	R2		
	[P]		63
9g	R1		
	R2		
	[P]		54
9h	R1		
	R2		
	[P]		77

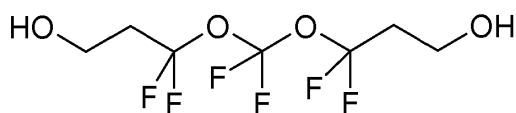
9i	R1		
	R2	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 \right]_{12} \text{Br}$	
	[P]		71
9k	R1		
	R2	$\text{HO} \left[\text{CH}_2 \right]_{12} \text{Br}$	
	[P]		59
9l	R1		
	R2		

	[P]		2
--	-----	--	---

De modo análogo, puede realizarse la reacción en presencia de otros alcoholes o dioles como reactantes 2, tales como



y

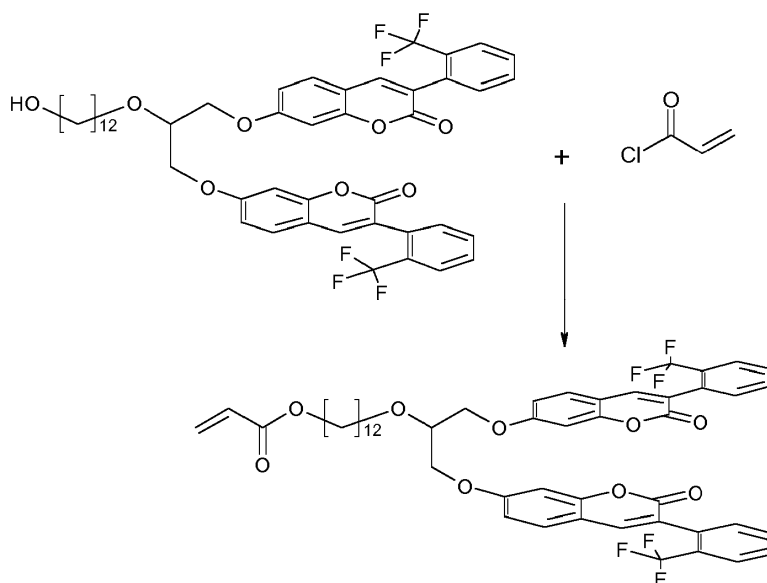


5

Preparación de compuestos según la invención:

Ejemplo 10:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 7) para la esterificación con cloruro de acrililo o cloruro de metacrililo al monómero correspondiente:

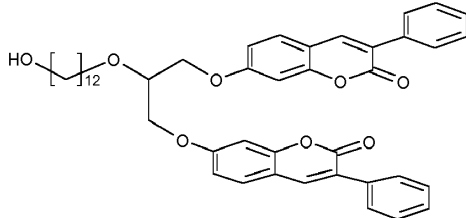
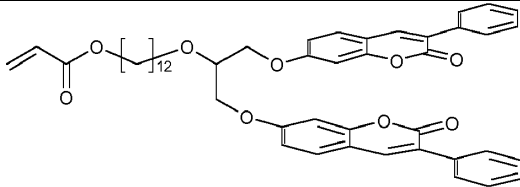
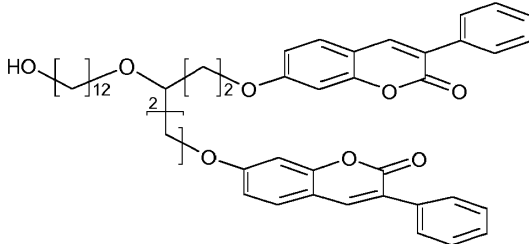
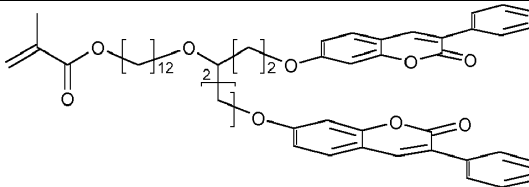
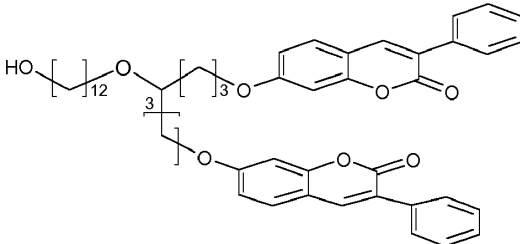
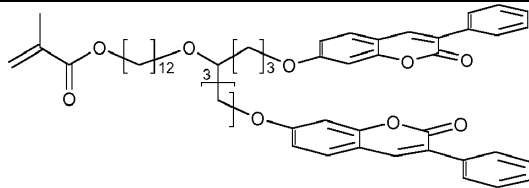


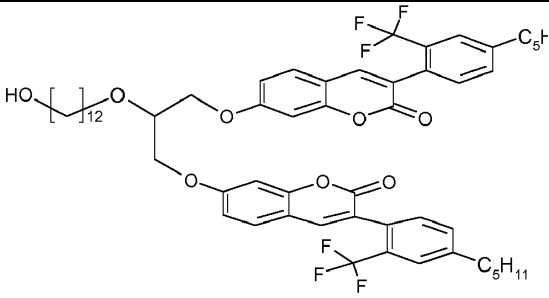
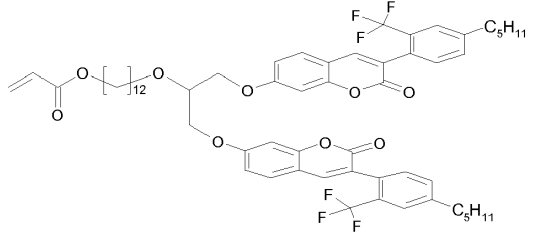
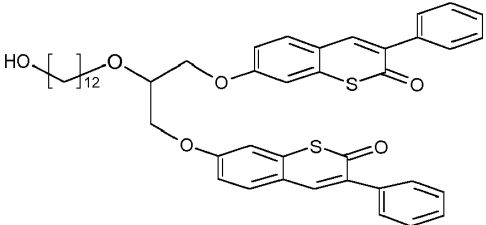
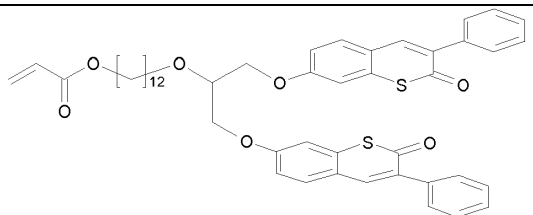
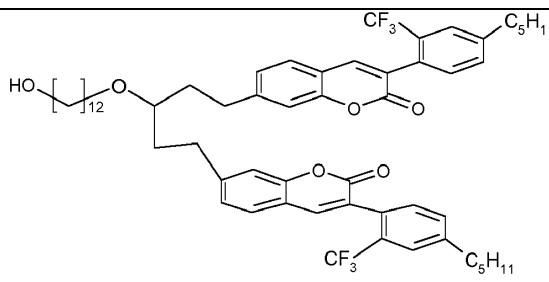
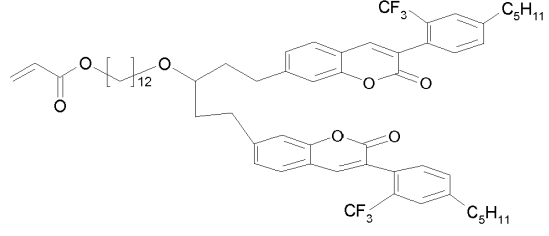
10

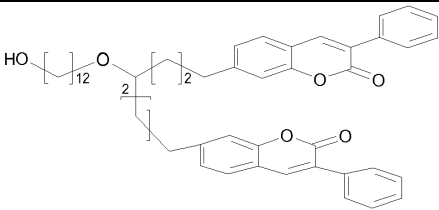
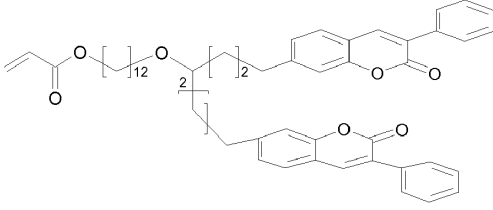
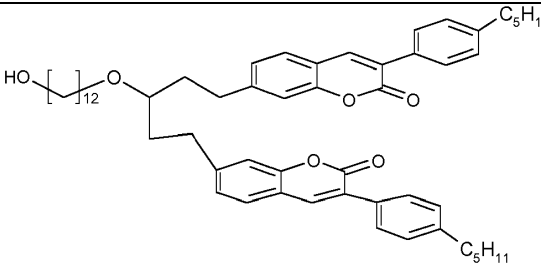
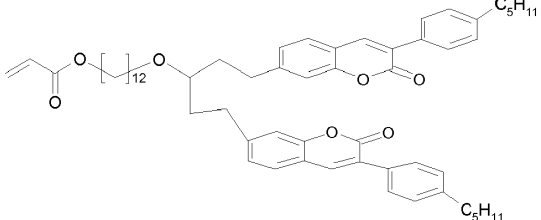
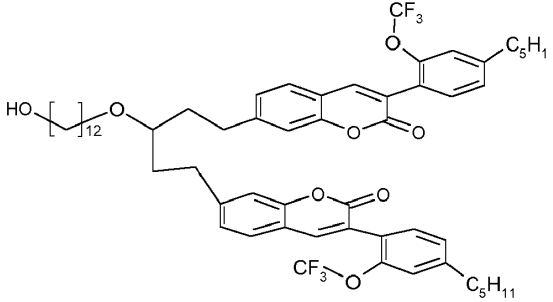
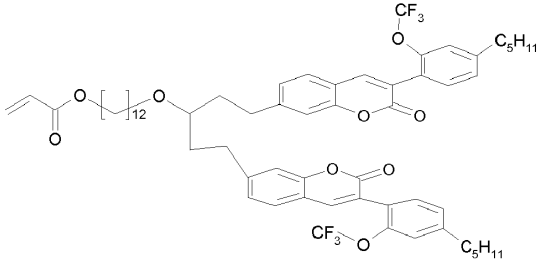
El alcohol alifático correspondiente se disuelve en THF seco y se enfría la disolución con un baño de hielo. Se añade trietilamina (4,00 equiv.) y se agita la disolución durante algunos minutos. Entonces se añade cloruro de acrililo o cloruro de metacrililo (1,05 - 2,00 equiv.) a la temperatura de baño 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

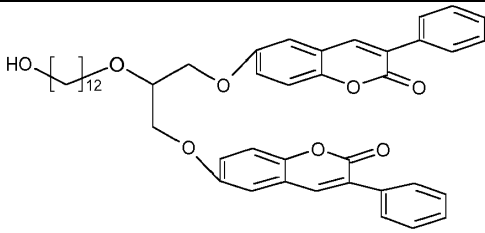
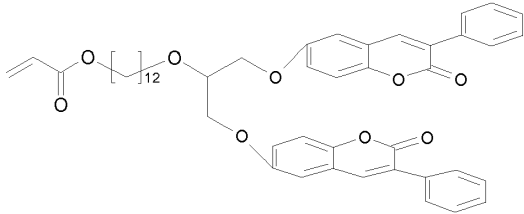
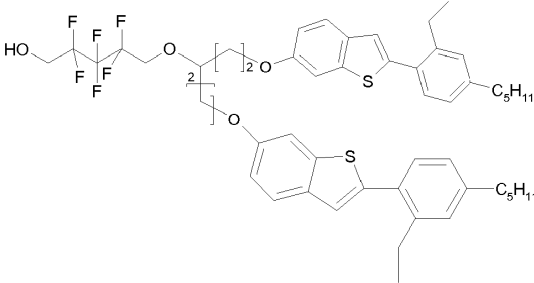
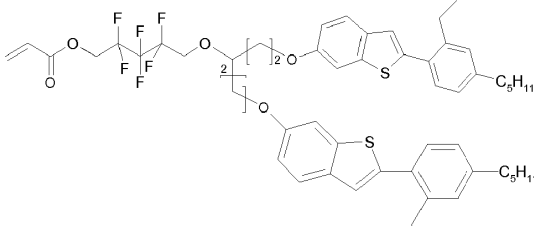
y se lava con THF. Se evapora el filtrado a presión reducida y se purifica mediante cromatografía en columna usando ciclohexano / acetato de etilo.

De modo análogo, se preparan otros derivados fenólicos de la misma manera con cloruro de acrilóilo o cloruro de metacrilóilo: R significa reactante, [P] significa producto

N.º			Rendimiento [%]
10a	R		
	[P]		
10b	R		
	[P]		
10c	R		
	[P]		

10d	R		
	[P]		
10e	R		
	[P]		
10f	R		
	[P]		84

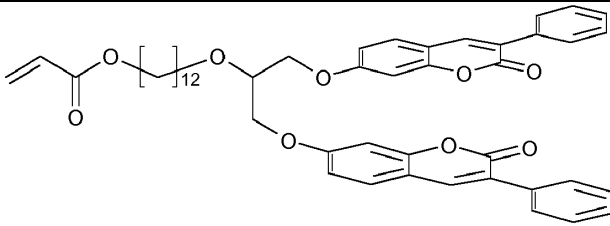
10g	R		54
	[P]		
10h	R		77
	[P]		
10i	R		
	[P]		82

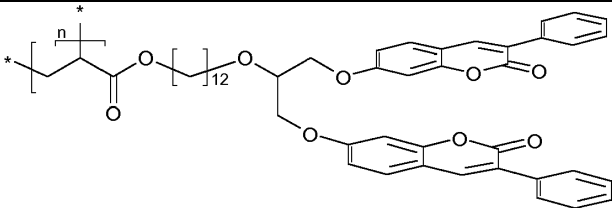
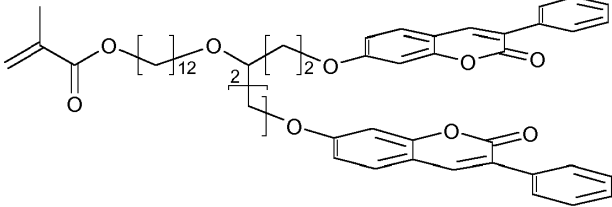
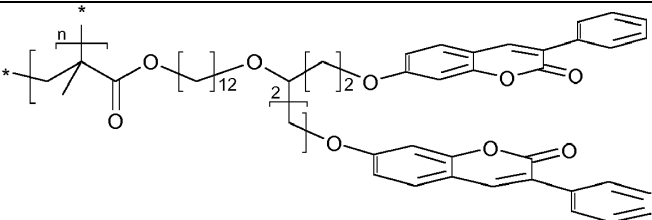
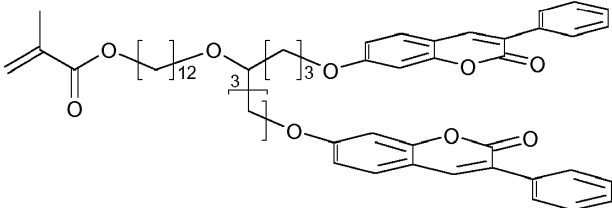
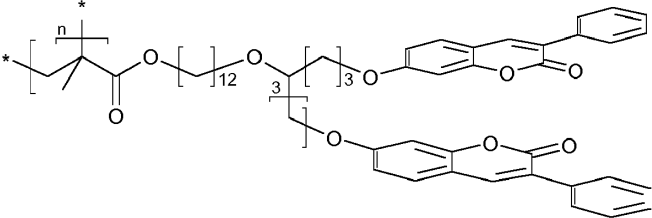
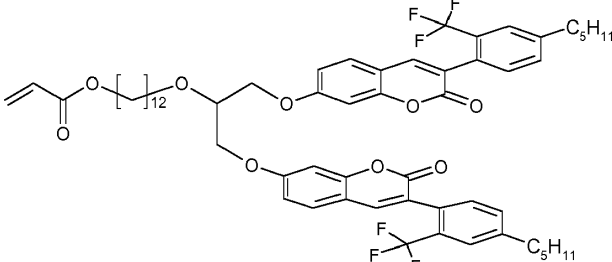
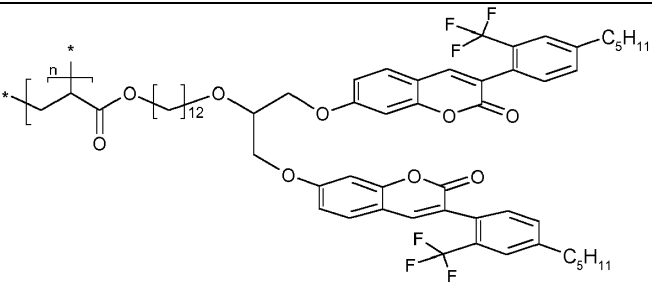
10k	R		
	[P]		93
10l	R		
	[P]		89

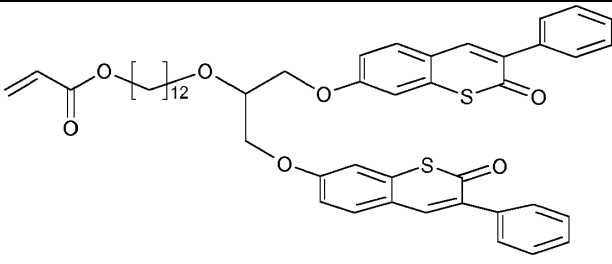
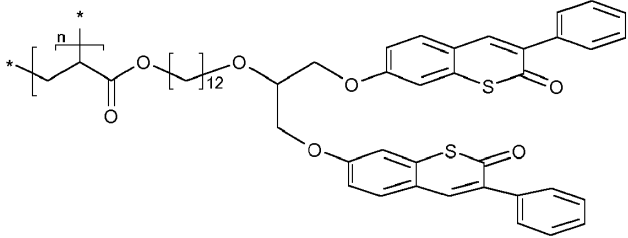
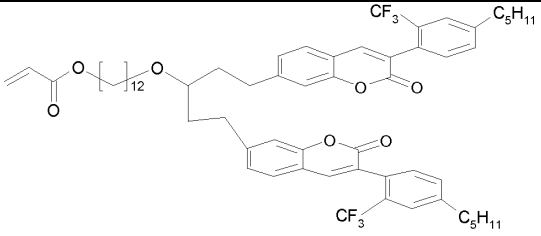
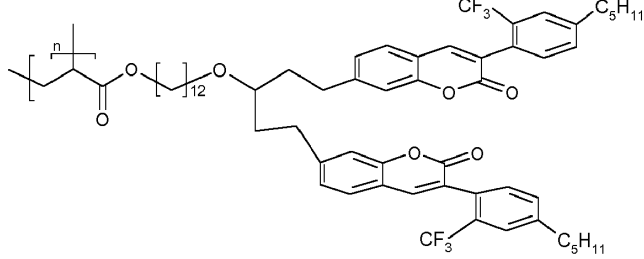
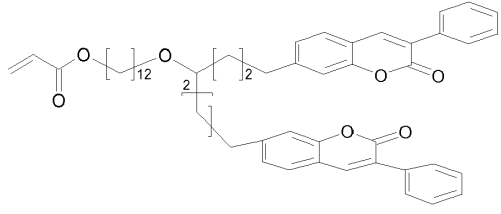
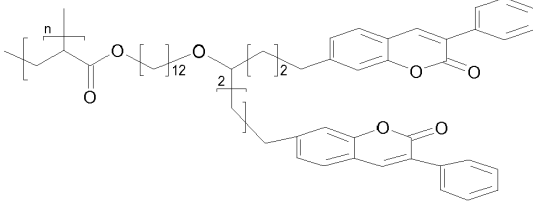
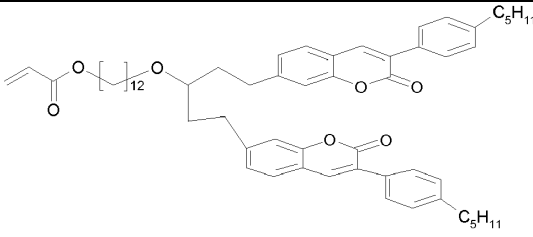
Ejemplo 11:

Observaciones generales y procedimientos de síntesis generales (GSP 8) para la polimerización en disolvente de los monómeros:

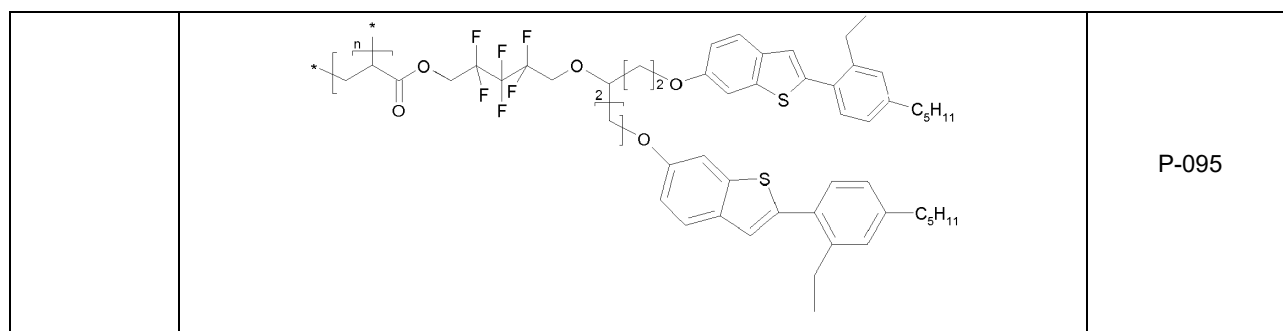
- 5 Se disuelve el monómero correspondiente en N,N-dimetilformamida seca en un tubo Schlenk con una barra de agitación. Se desgasifica la disolución realizando ciclos de congelación-evacuación-descongelación. Después de eso, se añade azoisobutironitrilo (AIBN, 0,05 equiv.) en una porción a la disolución 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.
- 10 En la siguiente tabla se facilitan ejemplos de polímeros dentro de esta invención:

N.º		
11a		M-003

		P-003
11b		M-053
		P-053
11c		M-100
		P-100
11d		M-005
		P-005

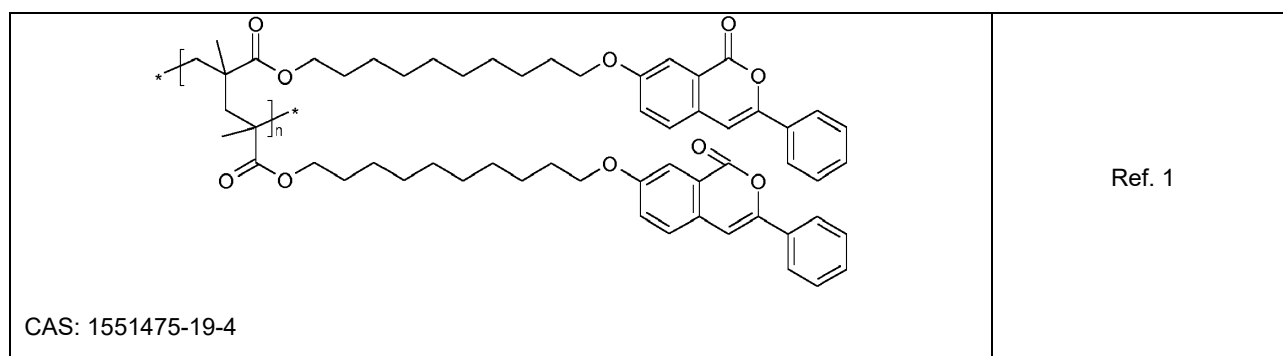
11e		M-037
		P-037
11f		M-132
		P-132
11g		M-133
		P-133
11h		M-134

		P-134
11i		M135
		P-135
11k		M-136
		P-136
11l		M-095



Ejemplo de referencia 12 – Procedimientos de síntesis (GSP 9) para la polimerización en disolvente del éster 10-[3-fenilcumarin-7-iloxi]-decílico del ácido metacrílico, usado como monómero de referencia, conocido a partir de M. Schraub *et al.* / European Polymer Journal 51 (2014) 21-27):

5 Se disuelve 1,00 g (2,1 mmol) de éster 10-[3-fenilcumarin-7-iloxi]-decílico del ácido metacrílico en dimetilformamida (10 ml). Se desgasifica la disolución mediante tres ciclos de congelación-bombeo-descongelación. Se añaden 12 mg (0,07 mmol) de azobisisobutironitrilo a la disolución y entonces se coloca el recipiente de reacción en un baño de aceite precalentado a 65°C durante 3 d. Al final de la reacción, se vierte la mezcla en metanol frío (1 l). Se recoge el polímero precipitado mediante filtración y se producen 688 mg (1,4 mmol; 69% del teórico). Se denomina molécula de referencia 1, abreviada Ref. 1 tal como se muestra en la siguiente tabla.

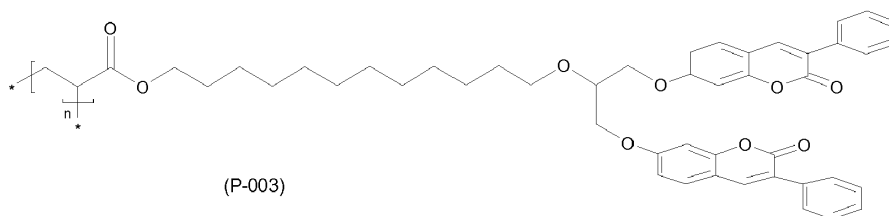


10 Este polímero no tiene una disposición distinta cara a cara.

Ejemplos de aplicación:

Ejemplo 13 – Investigación de la disposición cara a cara

En el ejemplo 11a se describe la síntesis del polímero P-003 que es un derivado de dendrítico de cumarina con disposición cara a cara de los restos de cumarina.



15

20

Con el fin de investigar el efecto de la disposición cara a cara de los restos de cumarina sobre la fotoreticulación de los compuestos, se investigan las características de la fotodimerización de los cromóforos en Ref. 1 y P-003. Se preparan películas poliméricas de Ref. 1 y P-003 mediante recubrimiento por centrifugación a partir de disoluciones al 1-8% en peso de los polímeros en cloroformo sobre placas de cuarzo. Se registran los espectros de absorción UV-Vis de las películas con un espectrómetro Perkin Elmer Lambda 9. El máximo de absorción típico de la transición electrónica $\pi-\pi^*$ en fenilcumarina es de 340 nm. Ambas películas poliméricas delgadas se irradiaron entonces mediante una lámpara de mercurio de alta presión a una distancia de 10 cm. Tras 5, 10 y 15 minutos de irradiación, se registran de nuevo los espectros de absorción UV-Vis de las películas. Tal como se muestra en la figura 2, se espera observar una disminución continua en la absorbancia a 340 nm, lo que indica el grado de aumento de fotodimerización de los restos de cumarina.

25

Se espera que el polímero basado en dendrímero P-003 muestre un consumo de cumarina en el intervalo del 80% al 75%, mientras que el material de referencia Ref. 1 tiene un consumo de cumarina del 70% según M. Schraub *et al.*, European

Polymer Journal 51 (2014) 21-27. En la figura 2, se usa un consumo del 79% de P-003 para la visualización. Se cree que el mayor consumo de cumarina esperado del polímero basado en dendrímero P-003 se atribuye a la disposición controlada y al empaquetamiento de corta distancia.

Ejemplo 14: Procedimiento de polimerización en masa general para producir una pieza en bruto

- 5 Se desgasifica una composición de acrilato de 12-((1,3-Bis((3-(2-(trifluorometil)-4-(pentil)fenil)cumarin-7-il)oxi)propan-2-il)oxi)dodecilo tal como se describe en el ejemplo 11d, metacrilato de metilo, 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.
- 10 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

Ejemplo 15 – Cambio de índice de refracción fotoinducido y temperatura de transición vítrea

- 20 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. 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.
- 25 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.
- 30 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).

Los valores esperados para los polímeros citados se facilitan en la siguiente tabla:

Polímero N.º	T _g [°C]	n	Δn
P-002	15,3	1,603	0,047
P-003	-4,2	1,594	0,044

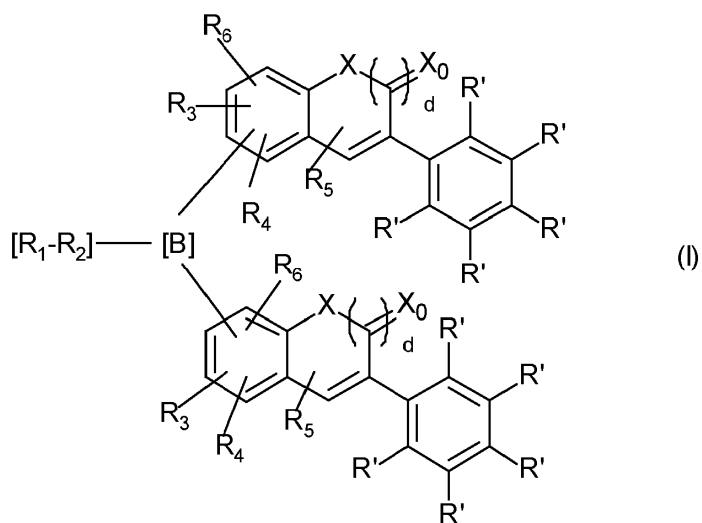
Descripción de las figuras

- 35 La figura 1 muestra un procedimiento de fotodimerización reversible de cumarina.

La figura 2 muestra la absorbancia normalizada esperada a 340 nm para el material de referencia Ref. 1 y P-003 como polímero con disposición optimizada a corta distancia frente al tiempo de irradiación. La absorbancia a 340 nm se correlaciona con la conversión de monómero a dímero de los grupos de cumarina.

REIVINDICACIONES

1. Compuestos de fórmula (I)

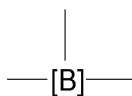


en la que

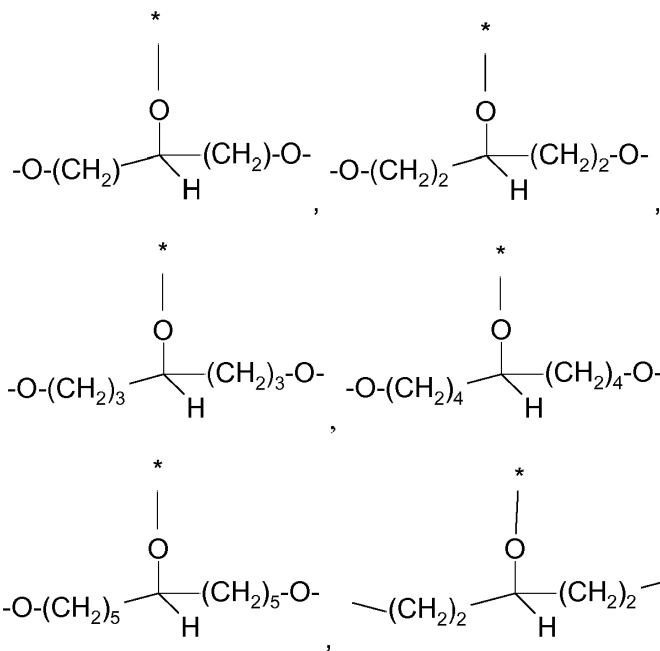
5 X es O, S o NR₀,

X₀ es O o S,

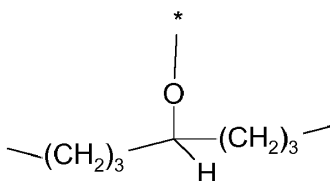
d es 0 o 1,



se selecciona del grupo que consiste en



y



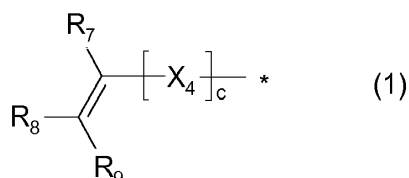
y el asterisco "*" indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$,

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

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 hidroxialquilo lineal o ramificado 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,

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 seleccionado del grupo que consiste en un grupo alqueno de fórmula (1),



en la que el asterisco "*" indica la unión al grupo de unión $[-R_2-]$,

X₄ se selecciona del grupo que consiste en O, S, C(=O), C(=O)O, R₇, R₈, R₉ se seleccionan independientemente entre sí en cada caso del grupo que consiste en H, F, un alquilo lineal o ramificado, no fluorado, parcial o completamente fluorado que tiene de 1 a 20 átomos de C o arilo con de 6 a 14 átomos de C,

c es 0 o 1; y

grupos trialcóxisililo o dialcoxialquilsililo donde los grupos alquilo y/o alcoxilo son independientemente lineales o ramificados que tienen de 1 a 6 átomos de C,

$-R_2-$ es $-(C(R)_2)_o-$, $-(C(R)_2)_p-X_1-(C(R)_2)_q-(X_2)_s-(C(R)_2)_r-(X_3)_t-(C(R)_2)_u-$, o un grupo cicloalquileo que tiene 5 ó 6 átomos de C sustituidos con al menos un R que es diferente de H,

o se selecciona del grupo que consiste en de 1 a 20,

X₁, X₂, X₃ son en cada caso independientemente O, S o NR₀,

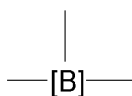
s, t es 0 o 1,

p, q se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 1 a 10 y

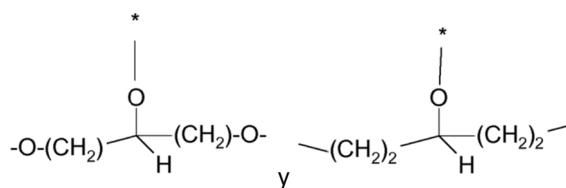
r, u se seleccionan independientemente en cada caso del grupo que consiste en de 0 a 10, en el que el número global de átomos para $-(C(R)_2)_p-X_1-(C(R)_2)_q-(X_2)_s-(C(R)_2)_r-(X_3)_t-(C(R)_2)_u-$, es de hasta 20 átomos,

R₃, R₄, R₅, R₆ son en cada caso independientemente R'.

2. Compuestos según la reivindicación 1, en los que



corresponde a



donde el asterisco “*” indica una unión al grupo de unión $[-R_2-R_1]$ tal como se describe en la reivindicación 1.

3. Compuestos según la reivindicación 1 o 2, en los que d es 1.
4. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 3, en los que d es 1 y X y X_0 son O.
- 5 5. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 4, en los que al menos un R' no es H.
6. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 5, en los que al menos dos R' no son H.
7. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 6, en los que al menos cuatro R' no son H.
8. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 7, en los que los sustituyentes R_3 , R_4 , R_5 , y R_6 son en cada caso idénticos.
- 10 9. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 8, en los que $-R_2-$ es $-(C(R)_2)_o-$ y R y o tienen un significado tal como se indica en la reivindicación 1.
10. Compuestos según una o más de las reivindicaciones 1 a 9, en los que R_1 es un radical acrílico o metacrílico.
11. Oligómero o polímero que comprende compuestos polimerizados de fórmula (I) tal como se describe en una o más de las reivindicaciones 1 a 10.
- 15 12. Composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 10 y/o un oligómero o polímero según la reivindicación 11.
13. Artículo que comprende al menos un compuesto polimerizado de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 10 o al menos un oligómero o polímero según la reivindicación 11.
- 20 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
 - proporcionar una composición que comprende al menos un compuesto de fórmula (I) según una o más de las reivindicaciones 1 a 10 y/o un oligómero o polímero según la reivindicación 11;
- 25 - 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
 - exponer posteriormente dicho artículo a irradiación que tiene una longitud de onda de al menos 200 nm y como máximo 1500 nm.
- 30

Figura 1:

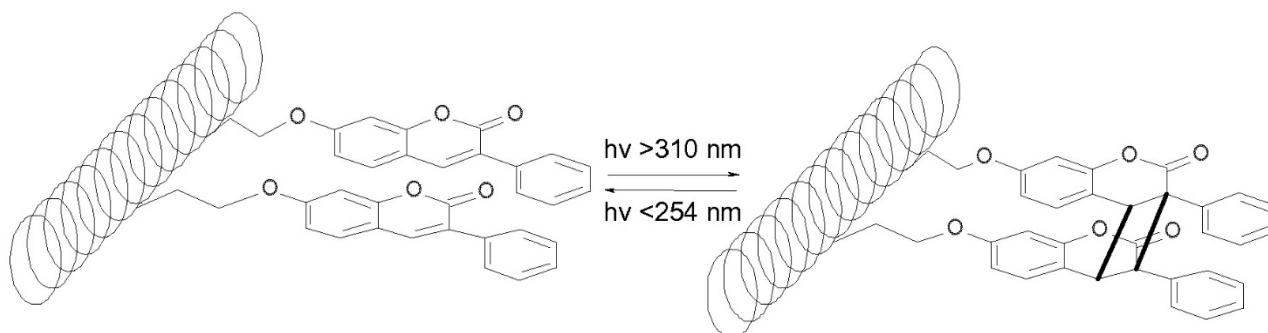


Figura 2:

