

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 387 416**

51 Int. Cl.:

C08J 7/12	(2006.01)	D21H 25/02	(2006.01)
B05D 5/10	(2006.01)	C07C 241/02	(2006.01)
C03C 17/28	(2006.01)	C07C 245/14	(2006.01)
C09C 1/00	(2006.01)	C07C 243/18	(2006.01)
D06M 13/00	(2006.01)	C07C 249/16	(2006.01)
D06M 13/03	(2006.01)		
D06M 13/11	(2006.01)		
D06M 13/288	(2006.01)		
D06M 13/338	(2006.01)		
D06M 13/322	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07789289 .1**
- 96 Fecha de presentación: **22.08.2007**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **2054465**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Control a medida de las propiedades de superficie mediante modificación química**

30 Prioridad:
23.08.2006 GB 0616724

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.09.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.09.2012

73 Titular/es:
**ISIS INNOVATION LIMITED
EWERT HOUSE, EWERT PLACE
SUMMERTOWN, OXFORD OX2 7SG, GB**

72 Inventor/es:
**MOLONEY, Mark y
GRIFFITHS, Jon-Paul**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 387 416 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

Control a medida de las propiedades de superficie mediante modificación química.

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a procesos para la producción de un sustrato que posee una superficie adhesiva usando un arilcarbeno como intermedio reactivo. El proceso permite la posibilidad de adaptar la adhesión de un sustrato a otros materiales. Otras propiedades de superficie, incluyendo la dispersabilidad, hidrofobia, hidrofilia, oleofobia y oleofilia, también se pueden controlar según se desee mediante la aplicación de la presente invención. La presente invención se refiere en particular a un proceso para la producción de un sustrato polimérico o inorgánico que es capaz de adherirse a otro material. La presente invención se refiere de forma adicional a compuestos
10 precursores de carbeno para su uso en el proceso, a sustratos producidos mediante el proceso y a procesos para la preparación de ciertos compuestos precursores.

15 La tecnología y los productos modernos dependen de manera crítica del uso de materiales avanzados con unas propiedades cuidadosamente adaptadas a la aplicación específica deseada. Estas propiedades se pueden conseguir raras veces con un material homogéneo, pero se pueden conseguir fácilmente mediante el revestimiento o laminación de un material sobre otro, obteniéndose una composición cuyas propiedades combinan las propiedades deseadas de cada componente. Es de particular importancia la consecución de modificaciones en la nanocapa superficial, dado que esto cambia las características de superficie del polímero, pero no cambia las propiedades generales (por ejemplo resistencia mecánica) del sustrato. Tales materiales compuestos que poseen propiedades híbridas encuentran amplias aplicaciones en la industria aeronáutica, de automoción, de higiene, informática, y de
20 productos de consumo, frecuentemente como componentes que son críticos para que un dispositivo o producto funcione con éxito. Tales materiales plásticos y poliméricos de alto valor añadido, sin embargo, pueden ser caros de producir, dado que cada híbrido de polímero necesita que sus propiedades óptimas se diseñen y ensayen de forma individual, y el desarrollo y los costes de producción cadena abajo pueden representar una barrera significativa para su adopción.

25 Los polímeros son bien conocidos por su amplia disponibilidad y bajo coste, y se han usado para una multitud de aplicaciones de producto. Sin embargo, es muy común que su rendimiento superior en un área se vea comprometido con un rendimiento bajo o menor de lo esperado en otra área. El rendimiento de cualquier material polimérico para una aplicación determinada dependerá de cualquiera de un determinado número de características, incluyendo la fragilidad, flexibilidad, color, estabilidad térmica y luminosa, resistencia a los disolventes y biocompatibilidad, entre
30 muchas otras. Aunque estas propiedades pueden ser deseables o necesarias, a menudo surgen deficiencias en el rendimiento de un polímero debido a que estas propiedades macroscópicas se ven comprometidas por características de superficie no deseables o inadecuadas. De forma alternativa, disponer de un método seguro para la modificación de la superficie de un polímero tendría un valor considerable, de modo que se pudieran introducir características de superficie nuevas en un polímero. De esta manera, sería muy ventajoso poder manipular las
35 propiedades macroscópicas y las características de superficie de forma independiente, de modo que se puedan mantener las propiedades generales favorables del polímero, pero ajustar las propiedades de superficie para adaptarlas a una aplicación determinada, de modo que esta aproximación ha llamado la atención; los procesos comunes incluyen la abrasión y la arena a chorro, el tratamiento químico, y la activación de la superficie. Entre los últimos, se han desarrollado una diversidad de técnicas: bombardeo atómico, tratamiento de plasma, implantación iónica, tratamiento mediante láser, chorro de electrones, y soldadura están todos bien descritos. Aunque eficaces y
40 ampliamente utilizadas en aplicaciones industriales, la desventaja de muchas de estas técnicas es su alto coste operativo y los elevados requisitos de infraestructura, que las hacen inadecuadas para un amplio espectro de aplicaciones. Se ha informado de la modificación de la superficie de polímeros utilizando tratamientos químicos de superficie; por ejemplo, se modificaron químicamente polímeros epoxi curados que contienen grupos hidroxilo reactivos con triclorotriazina seguido de ácido iminodiacético o bien imidazol, para potenciar la deposición
45 electroquímica de cobre.

50 La adhesión de materiales poliméricos es de particular importancia en una diversidad de aplicaciones, dado que esto determina la naturaleza de la interacción superficial de un polímero con su entorno, y se ha informado de algunos factores causales importantes para la adhesión tales como la densidad de grupos funcionales y la topografía de la superficie. La adhesión también puede ser importante en materiales compuestos de fibra de polímero y en co-
extrusión. Sin embargo, aunque la comprensión de los factores que determinan los efectos de las interfaces está avanzando cada vez más, el uso de este conocimiento para el diseño de las características de superficie preferentes está aún en su infancia. Una aproximación para la modificación de las características de adhesión es la modificación
55 del cuerpo del polímero en sí mismo; por ejemplo, los acrilatos que se polimerizan presencia de extractos vegetales obtenidos de *Asclepias syriaca* exhiben una mejora en sus propiedades adhesivas, aunque la etapa de polimerización se ralentiza; la reticulación en polímeros acrilovinílicos seguido de descarga de corona o tratamiento con plasma frío puede mejorar la adhesión. Una desventaja importante de esta aproximación es que, para conseguir la modificación de la superficie, se modifican todas las características generales del polímero, que es altamente indeseable si la mejora de las propiedades de superficie se consigue en detrimento de las propiedades generales
60 necesarias. El injerto de superficie utilizando tratamientos físicos puede alterar una diversidad de propiedades pero, como se ha discutido anteriormente, puede estar limitado por el coste y los requisitos de infraestructura. El

pretratamiento químico de polímeros de poliamida mediante sulfonación o con hidróxidos puede potenciar la metalización (plata), pero esto se consigue mediante la degradación química de la superficie.

5 Las diversas aplicaciones para los polímeros de superficie modificada varían desde el envasado de comida, a la incorporación de la función de desinfección. Se ha estudiado la modificación de la adhesión de bacterias y, por ejemplo, el poliestireno modificado con óxido de polietileno y óxido de polipropileno exhibe un efecto antiadherente de *Stafilococcus epidermidis*. Se ha mostrado que es posible la incorporación de actividad bactericida y de la prevención de la formación de una película biológica y, por el contrario, del aumento de la biocompatibilidad. Una aplicación adicional de importancia es la metalización de superficies de polímeros de relevancia en placas de circuitos impresos y tecnología electrónica.

10 En particular, la tendencia hacia el aumento en el uso de polímeros de baja energía superficial tales como polietileno y polipropileno está motivada por un determinado número de factores que incluyen el marco regulador que requiere el reemplazo de polímeros tales como poliestireno, PVC y teflón por alternativas menos tóxicas; los precios favorables de las materias primas de polímeros; la facilidad para moldearlos y darles forma; su idoneidad para aplicaciones de embalaje; y consideraciones medioambientales y de reciclado. Sin embargo, se ha de observar que normalmente no se puede activar la superficie de PPP y PE, debido a que su baja energía superficial inhibe el humedecimiento con un disolvente. De esta manera, la ventaja principal de estos polímeros en muchas aplicaciones - su inactividad - puede convertirse en su limitación principal, dado que esta inactividad impide que se puedan desarrollar nuevas funciones poliméricas.

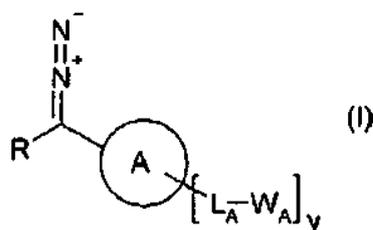
20 Por lo tanto existe una continua necesidad para el desarrollo de un sistema mejorado para la modificación de las propiedades adhesivas de sustratos tales como los materiales poliméricos.

Sumario de la invención

25 Los inventores han desarrollado un proceso que permite funcionalizar la superficie de un sustrato de manera que se comuniquen propiedades adhesivas a la superficie. De esta manera, la superficie funcionalizada resultante es capaz de adherirse a una diversidad de materiales. Otras propiedades de la superficie del sustrato, tales como la hidrofobia, hidrofilia, oleofobia, oleofilia y dispersabilidad, también se pueden controlar o modificar según se desee utilizando este proceso. Este proceso es aplicable a una amplia variedad de sustratos, incluyendo materiales tanto orgánicos como inorgánicos.

Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un sustrato que posee una superficie adhesiva, cuyo proceso comprende:

30 (a) poner en contacto el sustrato con un precursor de carbeno, cuyo precursor de carbeno es un compuesto de la siguiente fórmula (I):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

35 y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

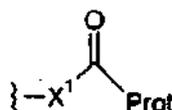
40 W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo;

un "grupo funcional adhesivo" es OH; SH; NH_2 ; un grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático; un grupo epóxido; o un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una

sal metálica, cuyo grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂;

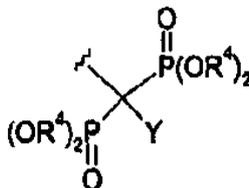
5 un "grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo" es

- un grupo OH;
- un grupo que tiene la estructura -NH(R"), en la que R" se selecciona entre H, alquilo C₁₋₆ y arilo;
- un grupo que comprende un doble enlace carbono-carbono alifático;
- un grupo que tiene la siguiente estructura:



10 en la que X¹ es un enlace sencillo, C(R'')(R'''), N(R'') u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

15 - un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, cuyo precursor es P(=O)(OR⁴)₂ o bien



en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂;

20 R se selecciona entre hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente;

25 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-W_B, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A, y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A; y

(b) bien:

30 (i) cuando W_A o W_B comprende un grupo funcional adhesivo, generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, proporcionando de esa manera dicho sustrato que tiene una superficie adhesiva;

o bien

35 (ii) cuando W_A o W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, y (c) convertir dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo proporcionando de esa manera dicho sustrato que tiene una superficie adhesiva.

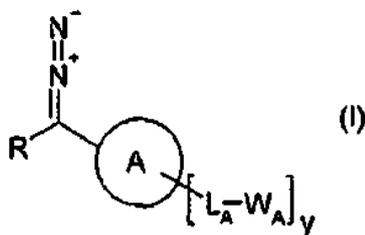
40 En la etapa (b), el carbeno intermedio reactivo se genera típicamente mediante irradiación electromagnética, irradiación ultrasónica o irradiación térmica. Típicamente, el carbeno intermedio reactivo se genera mediante irradiación térmica, por ejemplo mediante calentamiento.

Los grupos funcionales adhesivos que se introducen en la superficie del sustrato mediante el proceso de la presente invención son capaces de interactuar por sí mismos con las superficies de otros materiales (denominados "adherendos" en el presente documento), para ayudar a la adhesión del sustrato a estos materiales. Diferentes grupos funcionales adhesivos son capaces de interactuar con diferentes adherendos. De esta manera, mediante la selección de un grupo funcional adhesivo apropiado, el sustrato en cuestión se puede adherir a un adherendo particular que se desee.

Además, mediante la selección de un grupo funcional adhesivo apropiado se pueden modificar o controlar otras propiedades de la superficie del sustrato según se desee, incluyendo la dispersabilidad, hidrofobia, hidrofilia, oleofobia y oleofilia.

- 10 El proceso de la presente invención ofrece ventajas técnicas y económicas significativas. En primer lugar, es aplicable a un diverso rango de sustratos que incluyen, pero no se limitan a, polímeros naturales y sintéticos y sólidos inorgánicos, y a un diverso rango de adherendos que se pueden adherir a tales sustratos. En segundo lugar, solo se modifica la superficie del sustrato: el hecho de que la funcionalidad quede confinada en la superficie del sustrato es ventajoso porque el resto del cuerpo del sustrato se mantiene de hecho sin cambios y por consiguiente las propiedades generales del sustrato, incluyendo la resistencia mecánica, no se ven afectadas por las propiedades adhesivas que se comunican a su superficie. Esto es particularmente importante para aplicaciones en las que es importante conservar las propiedades de los materiales individuales en un material compuesto formado para la adhesión.

La presente invención proporciona de forma adicional un compuesto precursor de carbeno de la siguiente fórmula (I):



20 en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;
y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

25 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo;

30 , en la que W_A es:

35 - un grupo seleccionado entre: $-L^2-SH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$ o $-L^2-SH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileo C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileo C_{1-6} - o -alquileo C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno;

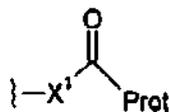
- un grupo que comprende una pluralidad de restos $-OH$, $-NH_2$ o $-SH$;

- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

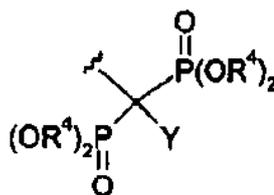
40 - un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y $C(O)NH_2$;

- un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



5 en la que X¹ es un enlace sencillo, C(R'')(R'''), N(R'') u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

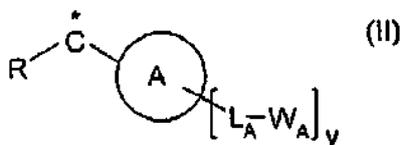
- un grupo que comprende -P(=O)(OR⁴)₂
- o



en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂;

- 10 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente, con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos,
- 15 cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-W_B, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A, y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A.
- 20 La presente invención proporciona de forma adicional un proceso para la producción de un sustrato que tiene una superficie funcionalizada, cuyo proceso comprende: (a) poner en contacto el sustrato con un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) como se ha definido anteriormente; y (b) generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, proporcionando de esa manera dicho sustrato que tiene una superficie funcionalizada.
- 25 La presente invención proporciona de forma adicional un sustrato que se puede obtener mediante el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva como se ha definido anteriormente, con la condición de que R en dicho compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) no sea CF₃. Aún de forma adicional, la presente invención proporciona un sustrato que se puede obtener mediante el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie funcionalizada como se ha definido anteriormente, con la condición de que R en dicho compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) no sea CF₃.
- 30

La presente invención proporciona de forma adicional un sustrato que tiene una superficie funcionalizada, cuya superficie está funcionalizada con uno o más grupos de la siguiente fórmula (II):



en la que:

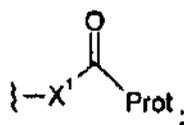
- 35 * es el punto de unión del grupo de fórmula (II) al sustrato;

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

5 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional seleccionado entre: OH, NH_2 , SH, M, un grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático, un grupo que contiene un grupo de óxido, y un grupo que tiene la siguiente estructura:



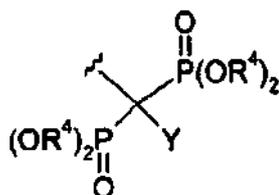
10

X^1 es un enlace sencillo, C(R")(R""), N(R") u O, en la que R" es como se ha definido anteriormente y R"" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

15 M es un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, o M es un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica; en la que el grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica es un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂; y en la que dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es $-P(=O)(OR^4)_2$ o bien:

20



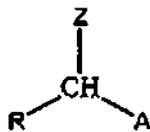
en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o -NH₂;

25 R se selecciona entre hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3_3 , en el que cada R' se seleccionan independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno en el que R" es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R sea distinto de CF_3 ;

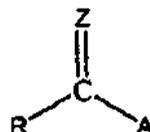
30 y con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A .

35 El punto de unión del grupo de fórmula (II) al sustrato está representado por "*". De esta manera, en el sustrato de la presente invención que tiene una superficie funcionalizada como se ha definido anteriormente, el átomo de carbono marcado con "*" está unido al sustrato. Como podría entender un experto en la materia, son posibles diversos modos distintos de unión del grupo de fórmula (II) al sustrato a través de ese átomo de carbono. Por ejemplo, el enlace entre el átomo de carbono marcado con "*" y un átomo "Z" del sustrato puede ser un enlace covalente sencillo, en cuyo caso ese átomo de carbono también está unido a otro átomo (por ejemplo un átomo de hidrógeno), como se muestra a continuación:

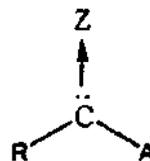
40



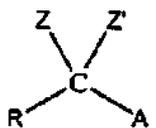
De forma alternativa, el enlace entre el átomo de carbono marcado con "*" y un átomo "Z" del sustrato puede ser un enlace doble, como se muestra a continuación:



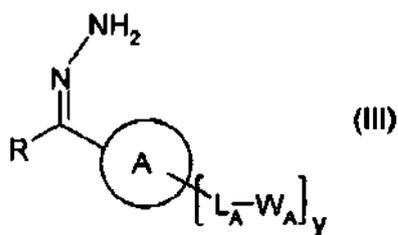
- 5 De forma alternativa, el enlace entre el átomo de carbono marcado con "*" y un átomo "Z" del sustrato puede ser un enlace dativo (también conocido como enlace coordinado), en el que el átomo de carbono proporciona los dos electrones, como se muestra a continuación:



- 10 De forma alternativa, el átomo de carbono marcado con "*" de un grupo de fórmula (II) se puede unir a dos átomos, "Z" y "Z'", del sustrato, en el que los enlaces entre el átomo de carbono marcado con "*" y los átomos Z y Z' son ambos enlaces sencillos, como se muestra a continuación:



La presente invención proporciona de forma adicional un proceso para la producción de un compuesto de fórmula (III):



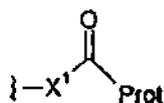
- 15 en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;
y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

- 20 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en la que W_A es:

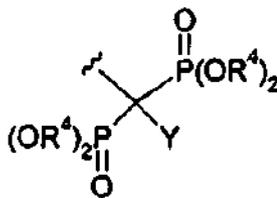
- 5 - un grupo seleccionado entre: $-L^2-SH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$ o $-L^2-SH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno;
- 10 - un grupo que comprende una pluralidad de restos $-OH$, $-NH_2$ o $-SH$;
- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;
- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;
- un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y $C(O)NH_2$;
- 15 - un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



20 en la que X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

- un grupo que comprende $-P(=O)(OR^4)_2$

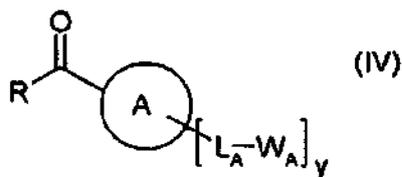
o



en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 ;

- 25 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^1_3 , en el que cada R^1 se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R no sea CF_3 ;
- 30 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y
- 35 W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ;

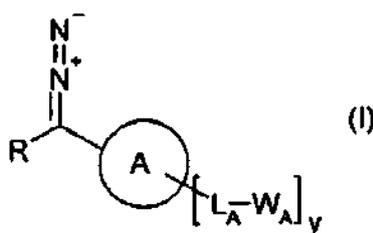
el proceso que comprende el tratamiento de un compuesto de fórmula (IV) con hidrazina en presencia de calor:



en la que R, A, L_A, W_A, e y son como se han definido anteriormente.

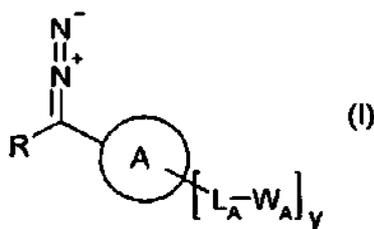
El compuesto resultante de fórmula (III) se puede convertir posteriormente en compuestos precursores de carbeno de fórmula (I).

- 5 Por lo tanto, la presente invención proporciona de forma opcional un proceso para la producción de un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I):



- 10 en la que R, A, L_A, W_A, e y son como se han definido anteriormente para los compuestos precursores de carbeno de la presente invención, cuyo proceso comprende la oxidación de un compuesto de fórmula (III) como se ha definido anteriormente.

La presente invención proporciona de forma adicional un proceso para la producción de un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I):



en la que

- 15 A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileo C₁₋₂₀ que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

- 20 W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo;

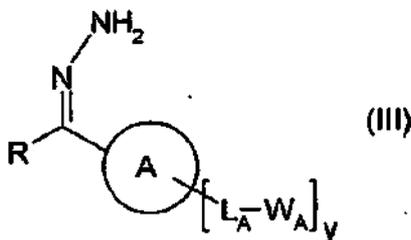
- 25 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, con la condición de que R sea distinto de CF₃;

- 30 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-

W_B , en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ,

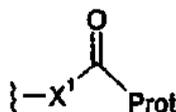
en la que bien W_A o bien W_B comprende un grupo seleccionado entre -OH y -NH(R"), en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo,

- 5 cuyo proceso comprende la oxidación de un compuesto de fórmula (III)



en la que R, A, L_A , W_A , e y son como se han definido anteriormente para el compuesto de fórmula (I), para producir dicho compuesto precursor de carbeno de fórmula (I);

- 10 y en el que el proceso comprende forma adicional la reacción de dicho -OH o -NH(R") con Hal-C(O)-Prot, en el que Hal es un grupo saliente adecuado y Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado, para producir un compuesto de fórmula (I) en la que bien W_A o bien W_B comprende un grupo funcional que tiene la siguiente estructura:



- 15 en la que X^1 es N(R") u O, y en la que R" y Prot son como se han definido anteriormente.

Breve descripción de la figura

- 20 La Figura 1 es un gráfico de barras de los resultados del estudio de proliferación celular de AlamarBlue™ del Ejemplo 13, que muestran el valor medio de unidades relativas de fluorescencia (URF) (eje y), en los días 5, 8 y 13, para la membrana de polímero Hybond-N de control (C), la membrana Hybond-N funcionalizada con ácido fosfónico (18) y la membrana Hybond-N funcionalizada con la sal de calcio de ácido fosfónico (19) (eje x). Las barras con un sombreado cruzado muestran los resultados en el día 5, las barras con puntos en el día 8 y la barra de color sólido en el día 13.

Descripción detallada de la invención

- 25 Las siguientes definiciones de sustituyentes se aplican con respecto a los compuestos de fórmula (I), los grupos de fórmula (II) y los compuestos de fórmula (III) y (IV) definidos en el presente documento, tanto si se definen en relación a los procesos, a los compuestos o a los sustratos de la presente invención:

- 30 Un grupo alquilo C_{1-20} es un radical hidrocarburo saturado de cadena lineal o ramificada, sustituido o no sustituido. Típicamente es un alquilo C_{1-10} , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo o decilo, o un alquilo C_{1-6} , por ejemplo metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo o hexilo, o un alquilo C_{1-4} , por ejemplo metilo, etilo, i-propilo, n-propilo, t-butilo, s-butilo, o n-butilo. Cuando un grupo alquilo está sustituido porta típicamente uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} que no está sustituido, arilo (como se ha definido el presente documento), ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , di(C_{1-10})alquilamino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, ceto, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir tiol, -SH), alquiltio C_{1-10} , ariltio y sulfonilo. Ejemplos de grupos alquilo sustituidos incluyen grupos haloalquilo, hidroxialquilo, aminoalquilo, alcoxialquilo y alquilarilo. El término alquilarilo, como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquilo C_{1-20} en el que al menos un átomo de hidrógeno (por ejemplo, 1, 2, 3) se ha reemplazado con un grupo arilo. Ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, bencilo (fenilmetilo, PhCH₂-), benzhidrilo (Ph₂CH-), tritilo (trifenilmetilo, Ph₃C-), fenetilo (feniletilo, Ph-CH₂CH₂-), estirilo (Ph-CH=CH-) y cinamilo (Ph-CH=CH-CH₂-). Un grupo cicloalquilo es un grupo alquilo C_{3-20} sustituido o no sustituido que también es un grupo cíclico; esto es, un resto monovalente obtenido al eliminar un átomo de hidrógeno de un átomo de un anillo alicíclico de un anillo carbocíclico de un compuesto carbocíclico, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos de carbono (a menos que se especifique otra cosa), incluyendo de 3 a 20 átomos en el anillo. De esta manera, el término "cicloalquilo" incluye las
- 40

subclases cicloalqueno y cicloalquino. Preferentemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo. Ejemplos de grupos de grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen cicloalquilo, cicloalquilo C₃₋₁₅, cicloalquilo C₃₋₁₀ y cicloalquilo C₃₋₇. Cuando un grupo cicloalquilo C₃₋₂₀ está sustituido porta típicamente uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C₁₋₆ que no está sustituido, arilo (como se ha definido el presente documento), ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, di(C₁₋₁₀)alquilamino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, ceto, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir tiol, -SH), alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y sulfonilo.

Ejemplos de grupos cicloalquilo C₃₋₂₀ incluyen, pero no se limitan a, los derivados de los compuestos hidrocarburos monocíclicos saturados:

10 ciclopropano (C₃), ciclobutano (C₄), ciclopentano (C₅), ciclohexano (C₆), cicloheptano (C₇), metilciclopropano (C₄), dimetilciclopropano (C₅), metilciclobutano (C₅), dimetilciclobutano (C₆), metilciclopentano (C₆), dimetilciclopentano (C₇), metilciclohexano (C₇), dimetilciclohexano (C₈), y mentano (C₁₀);

compuestos hidrocarburos monocíclicos insaturados:

15 ciclopropeno (C₃), ciclobuteno (C₄), ciclopenteno (C₅), ciclohexeno (C₆), metilciclopropeno (C₄), dimetilciclopropeno (C₅), metilciclobuteno (C₅), dimetilciclobuteno (C₆), metilciclopenteno (C₆), dimetilciclopenteno (C₇), metilciclohexeno (C₇), y dimetilciclohexeno (C₈);

compuestos hidrocarburos policíclicos saturados:

tujano (C₁₀), carano (C₁₀), pinano (C₁₀), bornano (C₁₀), norcarano (C₇), norpinano (C₇), norbornano (C₇), adamantano (C₁₀), y decalina (decahidronaftaleno) (C₁₀);

compuestos hidrocarburos policíclicos insaturados:

20 canfeno (C₁₀), limoneno (C₁₀), y pineno (C₁₀);

compuestos hidrocarburos policíclicos que tienen un anillo aromático:

indeno (C₉), indano (por ejemplo, 2,3-dihidro-1H-indeno) (C₉), tetralina (1,2,3,4-tetrahidronaftaleno) (C₁₀), acenafteno (C₁₂), fluoreno (C₁₃), fenaleno (C₁₃), acefenantreno (C₁₅), aceantreno (C₁₆), y colantreno (C₂₀).

25 Un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ es un resto monovalente sustituido o no sustituido obtenido por la eliminación de un átomo de hidrógeno de un átomo de un anillo de un compuesto heterocíclico, cuyo resto tiene de 3 a 20 átomos en el anillo (a menos que se especifique otra cosa), de los cuales de 1 a 10 son heteroátomos en el anillo. Preferentemente, cada anillo tiene de 3 a 7 átomos en el anillo, de los cuales de 1 a 4 son heteroátomos en el anillo. Cuando un grupo heterociclilo C₃₋₂₀ está sustituido porta típicamente uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C₁₋₆ que no está sustituido, arilo (como se ha definido el presente documento), ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, di(C₁₋₁₀)alquilamino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, ceto, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, ácido sulfónico, sulfhidrilo (es decir tiol, -SH), alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y sulfonilo.

Ejemplos de grupos de grupos heterociclilo incluyen heterociclilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₅₋₂₀, heterociclilo C₃₋₅, heterociclilo C₅₋₁₅, heterociclilo C₃₋₁₂, heterociclilo C₅₋₁₂, heterociclilo C₃₋₁₀, heterociclilo C₅₋₁₀, heterociclilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇, y heterociclilo C₅₋₆.

35 Ejemplos de grupos heterociclilo C₃₋₂₀ monocíclicos (no aromáticos) incluyen, pero no se limitan a, los derivados de:

N₁: aziridina (C₃), azetidina (C₄), pirrolidina (tetrahidropirrol) (C₅), pirrolina (por ejemplo, 3-pirrolina, 2,5-dihidropirrol) (C₅), 2H-pirrol o 3H-pirrol (isopirrol, isoazol) (C₅), piperidina (C₆), dihidropiridina (C₆), tetrahidropiridina (C₆), y azepina (C₇);

40 O₁: oxirano (C₃), oxetano (C₄), oxolano (tetrahidrofurano) (C₅), oxol (dihidrofurano) (C₅), oxano (tetrahidropirano) (C₆), dihidropirano (C₆), pirano (C₆), y oxepina (C₇);

S₁: tiirano (C₃), tietano (C₄), tiolano (tetrahidrotiofeno) (C₅), tiano (tetrahidrotiopirano) (C₆), y tiepano (C₇);

O₂: dioxolano (C₅), dioxano (C₆), y dioxepano (C₇);

O₃: trioxano (C₆);

45 N₂: imidazolidina (C₅), pirazolidina (diazolidina) (C₅), imidazolina (C₅), pirazolina (dihidropirazol) (C₅), y piperazina (C₆);

N₁O₁: tetrahidrooxazol (C₅), dihidrooxazol (C₅), tetrahidroisoxazol (C₅), dihidroisoxazol (C₅), morfolina (C₆), tetrahidrooxazina (C₆), dihidrooxazina (C₆), y oxazina (C₆);

N₁S₁: tiazolina (C₅), tiazolidina (C₅), y tiomorfolina (C₆);

N_2O_1 : oxadiazina (C_6);

O_1S_1 : oxatiol (C_5) y oxatiano (tioxano) (C_6); y,

$N_1O_1S_1$: oxatiazina (C_6).

5 Ejemplos de grupos heterocíclico C_{3-20} que también son grupos arilo se describen posteriormente como grupos heteroarilo.

Un grupo arilo es un grupo aromático monocíclico o bicíclico, sustituido o no sustituido que contiene típicamente de 6 a 14 átomos de carbono, preferentemente de 6 a 10 átomos de carbono en la parte del anillo. Los ejemplos incluyen grupos fenilo, naftilo, indenilo e indanilo. Un grupo arilo está sustituido o no sustituido. Cuando un grupo arilo como se ha definido anteriormente está sustituido porta típicamente uno o más sustituyentes seleccionados entre alquilo C_{1-6} que no está sustituido (para formar un grupo aralquilo), arilo que no está sustituido, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , di(C_{1-10})alquilamino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, ceto, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, sulfhidrilo (es decir tiol, -SH), alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, y sulfonilo. Típicamente porta 0, 1, 2 o 3 sustituyentes. El término aralquilo como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo arilo en el que al menos un átomo de hidrógeno (por ejemplo, 1, 2, 3) se ha sustituido con un grupo alquilo C_{1-6} . Ejemplos de tales grupos incluyen, pero no se limitan a, tolilo (a partir de tolueno), xililo (a partir de xileno), mesitilo (a partir de mesitileno), y cumenilo (o cumilo, a partir de cumeno), y durilo (a partir de dureno).

De forma alternativa, los átomos en el anillo pueden incluir uno o más heteroátomos, como en un grupo heteroarilo. Un grupo heteroarilo es un grupo heteroaromático monocíclico o bicíclico, sustituido o no sustituido que contiene típicamente de 6 a 10 átomos en la parte del anillo incluyendo uno o más heteroátomos. Es generalmente un anillo de 5 o 6 miembros, que contiene al menos un heteroátomo seleccionado entre O, S, N, P, Se y Si. Puede contener, por ejemplo, 1, 2 ó 3 heteroátomos. Ejemplos de grupos heteroarilo incluyen piridilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, furanilo, tienilo, pirazolidinilo, pirrolilo, oxazolilo, oxadiazolilo, isoxazolilo, tiadiazolilo, tiazolilo, isotiazolilo, imidazolilo, pirazolilo, quinolilo e isoquinolilo. Un grupo heteroarilo puede estar sustituido o no sustituido, por ejemplo, como se ha especificado anteriormente para el grupo arilo. Típicamente porta 0, 1, 2 ó 3 sustituyentes.

25 Un grupo alquileo C_{1-20} es un resto bidentado sustituido o no sustituido obtenido por la eliminación de dos átomos de hidrógeno, bien ambos del mismo átomo de carbono, o bien uno de cada uno de dos átomos de carbono diferentes, de un compuesto hidrocarburo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono (a menos que se indique otra cosa), que puede ser alifático o alicíclico, y que puede ser saturado, parcialmente insaturado, o completamente insaturado. Por lo tanto, el término "alquileo" incluye las subclases alquenileno, alquinileno, cicloalquileo, etc., tratados posteriormente. Típicamente es un alquileo C_{1-10} , por ejemplo un alquileo C_{1-6} . Preferentemente es un alquileo C_{1-4} , por ejemplo metileno, etileno, i-propileno, n-propileno, t-butileno, s-butileno o n-butileno. También puede ser pentileno, hexileno, heptileno, octileno y los diversos isómeros de cadena ramificada de los mismos. Un grupo alquileo puede estar sustituido o no sustituido como se ha especificado anteriormente para el grupo alquilo.

35 En este contexto, los sufijos (por ejemplo, C_{1-4} , C_{1-7} , C_{1-20} , C_{2-7} , C_{3-7} , etc.) indican el número de átomos de carbono, o el intervalo del número de átomos de carbono. Por ejemplo, el término "alquileo C_{1-4} ", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos de grupos de grupos alquileo incluyen alquileo C_{1-4} ("alquileo inferior"), alquileo C_{1-7} , alquileo C_{1-10} y alquileo C_{1-20} .

40 Ejemplos de grupos alquileo C_{1-7} saturados lineales incluyen, pero no se limitan a, $-(CH_2)_n-$ en el que n es un número entero de 1 a 7, por ejemplo, $-CH_2-$ (metileno), $-CH_2CH_2-$ (etileno), $-CH_2CH_2CH_2-$ (propileno), y $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ (butileno).

Ejemplos de grupos alquileo C_{1-7} saturados ramificados incluyen, pero no se limitan a, $-CH(CH_3)-$, $-CH(CH_3)CH_2-$, $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$, $-CH_2CH(CH_3)CH_2CH_2-$, $-CH(CH_2CH_3)-$, $-CH(CH_2CH_3)CH_2-$ y $-CH_2CH(CH_2CH_3)CH_2-$.

45 Ejemplos de grupos alquileo C_{1-7} parcialmente insaturados lineales incluyen, pero no se limitan a, $-CH=CH-$ (vinileno), $-CH=CH-CH_2-$, $-CH_2-CH=CH_2-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-CH_2-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-CH=CH-$, $-CH=CH-CH=CH-CH_2-$, $-CH=CH-CH=CH-CH_2-CH_2-$, $-CH=CH-CH_2-CH=CH-$ y $-CH=CH-CH_2-CH_2-CH=CH-$.

Ejemplos de grupos alquileo C_{1-7} parcialmente insaturados ramificados incluyen, pero no se limitan a, $-C(CH_3)=CH-$, $-C(CH_3)=CH-CH_2-$ y $-CH=CH-CH(CH_3)-$.

50 Ejemplos de grupos alquileo C_{1-7} saturados alicíclicos incluyen, pero no se limitan a, ciclopentileno (por ejemplo, ciclopent-1,3-ileno), y ciclohexileno (por ejemplo, ciclohex-1,4-ileno).

Ejemplos de grupos alquileo C_{1-7} parcialmente insaturados alicíclicos incluyen, pero no se limitan a, ciclopentenileno (por ejemplo, 4-ciclopenten-1,3-ileno), ciclohexenileno (por ejemplo, 2-ciclohexen-1,4-ileno; 3-ciclohexen-1,2-ileno; 2,5-ciclohexadien-1,4-ileno).

Un grupo arileno es un resto bidentado sustituido o no sustituido obtenido por la eliminación de dos átomos de

hidrógeno, uno de cada uno de dos átomos diferentes de un anillo aromático de un compuesto aromático, cuyo resto tiene de 5 a 14 átomos en el anillo (a menos que se indique otra cosa). Típicamente, cada anillo tiene de 5 a 7 o de 5 a 6 átomos en el anillo. Un grupo arileno puede estar sustituido o no sustituido, por ejemplo, como se ha especificado anteriormente para el grupo arilo.

5 En este contexto, los sufijos (por ejemplo, C₅₋₂₀, C₆₋₂₀, C₅₋₁₄, C₅₋₇, C₅₋₆, etc.) indican el número de átomos en el anillo, o el intervalo del número de átomos en el anillo, tanto si son átomos de carbono como heteroátomos. Por ejemplo; el término " arileno C₅₋₆", como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo arileno que tiene 5 o 6 átomos en el anillo. Ejemplos de grupos de grupos arileno incluyen arileno C₅₋₂₀, arileno C₆₋₂₀, arileno C₅₋₁₄, arileno C₆₋₁₄, arileno C₆₋₁₀, arileno C₅₋₁₂, arileno C₅₋₁₀, arileno C₅₋₇, arileno C₅₋₆, arileno C₅, y arileno C₆.

10 Los átomos en el anillo pueden ser todos átomos de carbono, como en los "grupos carboarileno" (por ejemplo, carboarileno C₆₋₂₀, carboarileno C₆₋₁₄ o carboarileno C₆₋₁₀).

Ejemplos de grupos arileno C₆₋₂₀ que no tienen heteroátomos en el anillo (es decir, grupos carboarileno C₆₋₂₀) incluyen, pero no se limitan a, los obtenidos a partir de los compuestos indicados anteriormente con respecto a los grupos arilo, por ejemplo fenileno, y también incluyen los obtenidos a partir de grupos arilo que se unen entre ellos, por ejemplo fenileno-fenileno (difenileno) y fenileno-fenileno-fenileno (trifenileno).

15 De forma alternativa, los átomos en el anillo pueden incluir uno o más heteroátomos, como en los "grupos heteroarileno" (por ejemplo, heteroarileno C₅₋₁₀).

Ejemplos de grupos heteroarileno C₅₋₁₀ incluyen, pero no se limitan a, los obtenidos a partir de los compuestos indicados anteriormente con respecto a los grupos heteroarilo.

20 Como se usa en el presente documento el término éster (o carboxilato, éster de ácido carboxílico u oxicarbonilo) representa un grupo de fórmula: -C(=O)OR, en la que R es un sustituyente del éster, por ejemplo, un grupo alquilo C₁₋₆, un grupo heterociclilo C₃₋₂₀, o un grupo arilo (típicamente un grupo fenilo). Ejemplos de grupos éster incluyen, pero no se limitan a, -C(=O)OCH₃, -C(=O)OCH₂CH₃, -C(=O)OC(CH₃)₃, y -C(=O)OPh.

25 Como se usa en el presente documento el término amino representa un grupo de fórmula -NH₂. El término alquilamino C₁₋₁₀ representa un grupo de fórmula -NHR' en la que R' es un grupo alquilo C₁₋₁₀, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, como se ha definido previamente. El término dialquil(C₁₋₁₀)amino representa un grupo de fórmula -NR'R" en la que R' y R" son los mismos o diferentes y representan grupos alquilo C₁₋₁₀, preferentemente grupos alquilo C₁₋₆, como se han definido previamente. El término arilamino representa un grupo de fórmula -NHR' en la que R' es un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo, como se ha definido previamente. El término diarilamino representa un grupo de fórmula -NR'R" en la que R' y R" son los mismos o diferentes y representan grupos arilo, preferentemente grupos fenilo, como se han definido previamente. El término arilalquilamino representa un grupo de fórmula -NR'R" en la que R' es un grupo alquilo C₁₋₁₀, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, y R" es un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo.

35 Un grupo alquiltio C₁₋₁₀ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, unido a un grupo tio. Un grupo ariltio es un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo, unido a un grupo tio.

40 Un grupo alcoxi C₁₋₁₀ es un grupo alquilo C₁₋₁₀, preferentemente un grupo alquilo C₁₋₆, unido a un átomo de oxígeno. Un grupo alcoxi C₁₋₆ es un grupo alquilo C₁₋₆ unido a un átomo de oxígeno. Ejemplos de grupos alcoxi C₁₋₄ incluyen, -OMe (metoxi), -OEt (etoxi), -O(nPr) (n-propoxi), -O(iPr) (isopropoxi), -O(nBu) (n-butoxi), -O(sBu) (sec-butoxi), -O(iBu) (isobutoxi), y -O(tBu) (*tert*-butoxi). Un grupo ariloxi es un grupo arilo, preferentemente un grupo fenilo, unido a un átomo de oxígeno. Un ejemplo de un grupo ariloxi es -OPh (fenoxi).

45 Como se usa en el presente documento, el término "ácido fosfónico" representa un grupo de fórmula: -P(=O)(OH)₂. Como debería entender una persona experta en la materia, un grupo ácido fosfónico (por ejemplo, cuando se emplea en la presente invención como un grupo funcional adhesivo) puede existir en las formas protonada y desprotonada (por ejemplo, -P(=O)(OH)₂, -P(=O)(O⁻)₂ y -P(=O)(OH)(O⁻)), y en forma de sales (por ejemplo, -[P(=O)(OH)(O⁻)]X⁺, -[P(=O)(O⁻)₂].2X⁺ o -[P(=O)(O⁻)₂]Z²⁺, en las que X⁺ es un catión monovalente y Z²⁺ es un dicatión). Típicamente, X⁺ es un catión de un metal alcalino o un monohidróxido de un metal alcalinotérreo catiónico. De esta manera, X⁺ puede ser Na⁺, K⁺, [CaOH]⁺ o [MgOH]⁺, por ejemplo. Típicamente, X⁺ es [CaOH]⁺. Típicamente, Z²⁺ es un dicatión de un metal alcalinotérreo. De esta manera, Z²⁺ puede ser Ca²⁺ o Mg²⁺, por ejemplo. Típicamente, Z²⁺ es Ca²⁺.

55 Como se usa en el presente documento, el término "ácido sulfónico" representa un grupo de fórmula: -S(=O)₂OH. Como debería entender una persona experta la materia, un grupo ácido sulfónico (por ejemplo, cuando se emplea en la presente invención como un grupo funcional adhesivo) puede existir en las formas protonada y desprotonada (por ejemplo, -S(=O)₂OH y -S(=O)₂O⁻), y en forma de sales (por ejemplo, -S(=O)₂O⁻X⁺, en la que X⁺ es un catión monovalente). Típicamente, X⁺ es un catión de un metal alcalino o un monohidróxido de un metal alcalinotérreo catiónico. De esta manera, X⁺ puede ser Na⁺, K⁺, [CaOH]⁺ o [MgOH]⁺, por ejemplo.

Como se usa en el presente documento, los términos "carboxi", "carboxilo" y "ácido carboxílico" representan cada uno un grupo de fórmula: $-C(=O)OH$, o $-COOH$. Como debería entender una persona experta en la materia, un grupo ácido carboxílico (por ejemplo, cuando se emplea en la presente invención como un grupo funcional adhesivo) puede existir en las formas protonada y desprotonada (por ejemplo, $-C(=O)OH$ y $-C(=O)O^-$), y en forma de sales (por ejemplo, $-C(=O)O^+X^-$, en la que X^+ es un catión monovalente). Típicamente, X^+ es un catión de un metal alcalino o un monohidróxido de un metal alcalinotérreo catiónico. De esta manera, X^+ puede ser Na^+ , K^+ , $[CaOH]^+$ o $[MgOH]^+$, por ejemplo.

Como se usa en el presente documento, el término "carboxilamida" representa un grupo de fórmula: $-C(O)NH_2$.

Como se usa en el presente documento, el término "sulfonamida" representa un grupo de fórmula: $-S(O)_2NH_2$.

- 10 Los grupos alquilo C_{1-20} y alquileo C_{1-20} , como se definen en el presente documento, están no interrumpidos o interrumpidos por uno o más heteroátomos o heterogrupos, tales como S, O ó $N(R'')$ en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo (típicamente fenilo), o por uno o más grupos arileno (típicamente fenileno). La expresión "opcionalmente interrumpido", como se usa en el presente documento, se refiere de esta manera a un grupo alquilo o alquileo C_{1-20} , como se ha definido anteriormente, que no está interrumpido o que está interrumpido entre sus átomos de carbono
- 15 adyacentes por un heteroátomo tal como oxígeno o azufre, por un heterogrupo tal como $N(R'')$ en el que R'' es H, arilo o alquilo C_{1-6} , o por un grupo arileno. Por ejemplo, un grupo alquilo C_{1-20} tal como n-butilo puede estar interrumpido por el heterogrupo $N(R'')$ como sigue: $-CH_2N(R'')CH_2CH_2CH_3$, $-CH_2CH_2N(R'')CH_2CH_3$, o $-CH_2CH_2CH_2N(R'')CH_3$. De forma análoga, un grupo alquileo tal como n-butileno puede estar interrumpido por el heterogrupo $N(R'')$ como sigue: $-CH_2N(R'')CH_2CH_2CH_2-$, $-CH_2CH_2N(R'')CH_2CH_2-$, o $-CH_2CH_2CH_2N(R'')CH_2-$.
- 20 A menos que se especifique otra cosa, en lo anteriormente indicado se incluyen las formas iónicas, salinas, y solvatos de los sustituyentes. Por ejemplo, la referencia a un grupo ácido carboxílico, carboxi o carboxilo (o a las fórmulas $-COOH$ o $-C(=O)OH$) también incluye la forma aniónica (carboxilato) ($-COO^-$), una sal o un solvato del mismo. De forma análoga, la referencia a un grupo amino incluye la forma protonada ($-N^+HR'^2$), una sal o un solvato del grupo amino, por ejemplo, una sal de hidrocloreto. De forma análoga, la referencia a un grupo hidroxilo
- 25 también incluye la forma aniónica ($-O^-$), una sal o un solvato del mismo.

El término "Prot", como se usa en el presente documento, significa un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$. De esta manera, Prot es cualquier grupo protector que es capaz de convertirse en un grupo $-CH=CH_2$ mediante reacción química, o cualquier grupo protector que se puede sustituir por un grupo $-CH=CH_2$ mediante reacción química. Ejemplos de grupos protectores "Prot" que son precursores de $-CH=CH_2$ incluyen 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo; grupos organometálicos, por ejemplo los grupos organometálicos que contienen hierro o cobalto; y sustratos 1,2-dioxigenados. Típicamente, Prot es 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo. Cuando Prot es 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo, el grupo $-O-C(=O)-Prot$ se convierte fácilmente en el grupo $-O-C(=O)-CH=CH_2$ por calentamiento (véase posteriormente el Ejemplo 4).

La presente invención proporciona un proceso para la producción de un sustrato que posee una superficie adhesiva.

35 El término "superficie adhesiva", como se usa en el presente documento, se refiere una superficie del sustrato que es capaz de actuar como un adhesivo. Una superficie del sustrato que es capaz de actuar como un adhesivo es la que es capaz de unirse a la superficie de otro material, que se puede conocer como un "adherendo", de modo que el sustrato y el adherendo se mantengan juntos.

40 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, la unión de la superficie adhesiva a la superficie del adherendo puede realizarse a través de una interacción física entre la superficie adhesiva y el adherendo (por ejemplo, debido a una atracción electrostática entre el adhesivo y el adherendo, o a una atracción que se debe a su solubilidad mutua), a través de una interacción mecánica entre la superficie adhesiva y el adherendo (por ejemplo, debido a un engranaje mecánico) o a través de la formación de enlaces químicos entre la superficie adhesiva y el adherendo (por ejemplo, enlaces covalentes, enlaces iónicos, enlaces de hidrógeno u otros enlaces no covalentes).

45 En el compuesto precursor de carbeno de fórmula (I), usado en el proceso para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, W_A y, cuando se presente, W_B son grupos que comprenden bien (i) un grupo funcional adhesivo, o bien (ii) un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo.

El término "grupo funcional adhesivo", como se usa en el presente documento, se refiere un grupo funcional que es capaz de interactuar con la superficie de un adherendo, para facilitar la adhesión del sustrato al adherendo. Ciertos tipos de grupo funcional adhesivo son capaces de interactuar con ciertos tipos de adherendo mediante la formación de enlaces químicos covalentes o no covalentes, o "reticulaciones", a los adherendos. De esta manera, típicamente, se forma un enlace covalente o se produce una interacción no covalente entre el grupo funcional adhesivo y la superficie del adherendo. Ejemplos de interacciones no covalentes son las interacciones electrostáticas o iónicas, los enlaces de hidrógeno y las fuerzas Van der Waals. En una realización, el término "grupo funcional adhesivo" es un grupo que es capaz de formar una interacción química covalente o no covalente con un adherendo. En otra realización, el término "grupo funcional adhesivo" es un grupo que es capaz de formar una interacción covalente o iónica con un adherendo. Los mecanismos de formación de enlaces químicos entre el grupo funcional adhesivo y el adherendo incluyen la reticulación por radicales libres, la reticulación iónica y la reticulación nucleófila. Típicamente,

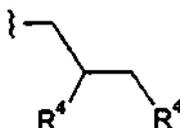
se usan grupos funcionales adhesivos tales como hidroxilo, amino y tiol para las reacciones de reticulación nucleófila y reticulación iónica, mientras que los grupos que comprenden enlaces dobles carbono-carbono alifáticos se usan típicamente para la reticulación por radicales libres.

- 5 Ciertos tipos de grupo funcional adhesivo son capaces de interactuar con ciertos tipos de adherendo, para ayudar a la adhesión del sustrato a esos adherendos. De esta manera, mediante la selección de un grupo funcional adhesivo apropiado, el sustrato en cuestión se puede adherir a un adherendo en particular según se desee.

- 10 Algunos grupos funcionales adhesivos son capaces de modificar ciertas propiedades de superficie del sustrato incluyendo la dispersabilidad, hidrofobia, hidrofilia, oleofobia y oleofilia. Un grupo funcional adhesivo puede interactuar, por ejemplo, con un disolvente determinado de tal manera que le comunique una dispersabilidad determinada al sustrato en ese disolvente. De forma análoga, un grupo funcional adhesivo puede interactuar con el agua de tal manera que le comunique una hidrofilia o hidrofobia determinada al sustrato. De esta manera, mediante la selección de un grupo funcional adhesivo apropiado, se puede controlar la dispersabilidad, hidrofobia, hidrofilia, oleofobia y/o oleofilia según se desee.

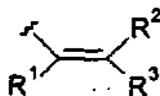
- 15 Por lo tanto, en una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, el proceso es adecuado para la producción de un sustrato que tiene una dispersabilidad, hidrofobia, hidrofilia, oleofobia y/o oleofilia deseable.

- 20 Los grupos funcionales adhesivos que se pueden emplear en la presente invención incluyen OH, NH₂ y SH. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo OH, NH₂ o SH. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo OH, NH₂ o SH único, o un grupo que contiene una pluralidad de restos OH, NH₂ o SH. De esta manera W_A o W_B puede ser un poliol, politiol o un grupo que contiene una pluralidad de grupos amino. Típicamente, W_A o W_B es -L²-OH, -L²-NH₂, -L²-SH, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están cada uno sustituidos con -L²-OH, -L²-NH₂ o -L²-SH, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquilenilo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquilenilo C₁₋₆ o -alquilenilo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquilenilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno. De esta manera, en una realización, W_A o W_B es un grupo de la siguiente estructura:



- 30 en la que cada R⁴, que pueden ser los mismos o diferentes, es OH, NH₂ o SH. Tales grupos que comprenden grupos funcionales adhesivos hidroxilo, amino o tiol se pueden usar para reacciones de reticulación nucleófila y de reticulación iónica. De esta manera, los grupos funcionales adhesivos hidroxilo, amino o tiol se pueden usar para adherir un sustrato a un adherendo que comprende un enlace insaturado (por ejemplo un adherendo que es o comprende un alqueno, alquino o un enol éter) o a un adherendo que comprende un haluro de alquilo, epóxido, tosilato de alquilo o una funcionalidad equivalente. Tales funcionalidades equivalentes deberían ser evidentes para un experto en la materia.

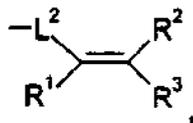
- 40 Otro grupo funcional adhesivo que se puede emplear en la presente invención es un grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un doble enlace carbono-carbono alifático único, tal como un grupo vinilo, un grupo acrilonitrilo o un grupo acrilato, o puede ser un grupo que comprende una pluralidad de dobles enlaces carbono-carbono alifáticos. De esta manera W_A o W_B puede ser, o comprender, un polieno, por ejemplo un grupo obtenido a partir de vinilnorborneno o etiliden norborneno. W_A o W_B puede ser un grupo que comprende uno o más grupos de la siguiente estructura:



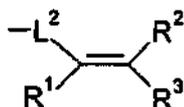
en la que:

- 45 R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀, y ariltio. Típicamente, R¹ es H o ciano. Típicamente, R² y R³ se seleccionan

independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ y arilo. Más típicamente, R² y R³ son cada uno H. Típicamente, W_A o W_B es

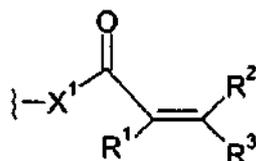


5 alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con:

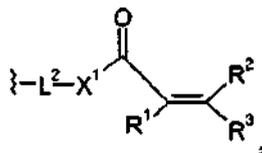


10 en el que R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno, en el que Rⁿ es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquileno C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileno C₁₋₆- o -alquileno C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno. Tales grupos que comprenden uno o más dobles enlaces carbono-carbono alifáticos se pueden usar en reacciones de reticulación por radicales libres, para adherir un sustrato a radicales, incluyendo radicales centrados en un carbono y centrados en un heteroátomo (por ejemplo, centrados en O, N ó S). Tales grupos también se pueden usar para el acoplamiento de un sustrato a un adherendo en condiciones iónicas, en los casos en los que adherendo incluye una unidad electrófila tal como un carbocatión, o un átomo nucleófilo tal como O, N ó S.

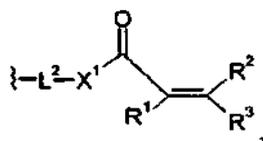
15 W_A o W_B puede ser un grupo que comprende uno o más grupos de la siguiente estructura:



20 en la que X¹ es un enlace sencillo, O, C(Rⁿ)(R^m) o N(Rⁿ), en la que Rⁿ y R^m se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀, y ariltio. Típicamente, R¹ es H o ciano. Típicamente, R² y R³ se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ y arilo. Más típicamente, R² y R³ son cada uno H. Típicamente, W_A o W_B es:



25 alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con:



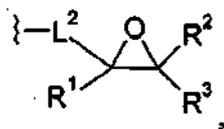
en el que X¹, R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno, en el que Rⁿ es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un

5 enlace sencillo, alquileo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileo C₁₋₆- o -alquileo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno. Tales grupos se pueden usar en reacciones de reticulación por radicales libres, para adherir un sustrato a radicales, incluyendo radicales centrados en un carbono y centrados en un heteroátomo (por ejemplo, centrados en O, N ó S). Tales grupos también se pueden usar para el acoplamiento de un sustrato a un adherendo en condiciones iónicas, en los casos en los que adherendo incluye una unidad electrófila tal como un carbocatión, o un átomo nucleófilo tal como O, N ó S. Además cuando X¹ es O, tales grupos se pueden usar de forma específica para la adhesión de un revestimiento de acrilato.

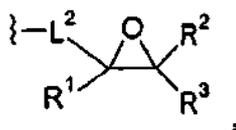
10 Otro grupo funcional adhesivo que se puede emplear en la presente invención es un grupo epóxido. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo epóxido. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo epóxido único, o un grupo que comprende una pluralidad de grupos epóxido. W_A o W_B puede ser un grupo que comprende una o más grupos de la siguiente estructura:



15 en la que R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀, y ariltio. Típicamente, R¹, R² y R³ se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ y arilo. Más típicamente, R¹, R² y R³ son cada uno H. Típicamente, W_A o W_B es



20 alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con

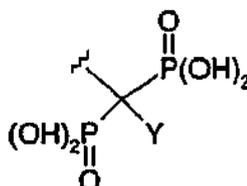


25 en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno, en el que Rⁿ es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que R¹, R² y R³ son como se han definido anteriormente y L² es un enlace sencillo, alquileo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileo C₁₋₆- o -alquileo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno en el que Rⁿ es como se ha definido anteriormente. Tales grupos que comprenden uno o más grupos epóxido se pueden usar en reacciones de reticulación nucleófila que operan en condiciones ácidas o básicas, para adherir un sustrato a un adherendo que comprende un grupo que incluye un átomo nucleófilo tal como O, N ó S, o a un adherendo que comprende otras especies nucleófilas tales como un carbanión (o un derivado organometálico de un carbanión) o un enolato (o un equivalente de un enolato).

30 Otro grupo funcional adhesivo que se puede emplear en la presente invención es un grupo que es capaz de adherirse a un metal o a una aleación metálica. Aún otro grupo funcional adhesivo que se puede emplear en la presente invención es un grupo que es capaz de adherirse a un ión metálico o a una sal metálica. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo, indicado por "M", que es capaz de adherirse a un metal, o a una aleación metálica, o a un ión metálico o a una sal metálica. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo "M" único o un grupo que comprende una pluralidad de grupos "M". Típicamente, W_A o W_B es -L²-M, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con -L²-M, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno, en el que Rⁿ es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquileo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileo C₁₋₆- o -alquileo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno y M es como se ha definido anteriormente. Los grupos "M" que son capaces de adherirse a un metal, o a una aleación metálica, o a un ión metálico o a una sal metálica se usan típicamente para adherir un sustrato a una sal metálica, a un metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, o a una aleación de cualquier metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo. Típicamente, la sal metálica es una sal de calcio. Típicamente, el metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo o la aleación se selecciona entre: Al, Cu, Pb, Au, Ag, Pt, Pd, Sn, Pb y las aleaciones de estos metales. Los metales también pueden incluir elementos del grupo IV (grupo 14), por ejemplo

Ge, Si, Pb y C y aleaciones de estos elementos. La metalización de superficies poliméricas tiene relevancia en placas de circuitos impresos y tecnología electrónica. De esta manera, la adhesión de tales metales o aleaciones a sustratos se puede usar en la industria electrónica, por ejemplo en la fabricación de placas de circuitos impresos.

- 5 Típicamente, M es un grupo que comprende uno o más grupos ácido fosfónico. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo ácido fosfónico. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo ácido fosfónico único, o un grupo que comprende una pluralidad de grupos ácido fosfónico, tal como un grupo ácido *bis*-fosfónico o un grupo ácido polifosfónico. Los grupos M adecuados incluyen $P(=O)(OH)_2$ y



- 10 en el que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . Típicamente, W_A o W_B es $-L^2-P(=O)(OH)_2$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-P(=O)(OH)_2$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno. Los grupos que comprenden restos ácido fosfónico se pueden
15 usar para la adhesión metálica, o para la adhesión a través de una reacción de intercambio iónico o de una reacción de reticulación iónica.

- De forma alternativa, M es un grupo que comprende uno o más grupos ácido sulfónico. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo ácido sulfónico. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo ácido sulfónico único, o un grupo que comprende una pluralidad de grupos ácido sulfónico, tal como un grupo ácido *bis*-sulfónico o un grupo ácido polisulfónico. Los grupos M adecuados incluyen $-S(=O)_2(OH)$ y $-CY[S(=O)_2(OH)]_2$, en el que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . Típicamente, W_A o W_B es $-L^2-S(=O)_2(OH)$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-S(=O)_2(OH)$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, y en el que L^2 es un enlace sencillo,
25 alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno. Los grupos que comprenden restos ácido sulfónico se pueden usar para la adhesión metálica, o para la adhesión a través de una reacción de intercambio iónico o de una reacción de reticulación iónica.

- De forma alternativa, M es un grupo que comprende uno o más grupos ácido carboxílico. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo ácido carboxílico. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo ácido carboxílico único, o un grupo que comprende una pluralidad de grupos ácido carboxílico, tal como un grupo ácido *bis*-carboxílico o un grupo ácido policarboxílico. Los grupos M adecuados incluyen $-C(=O)OH$ y $-CY(COOH)_2$, en el que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . Típicamente, W_A o W_B es $-L^2-COOH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-COOH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno. Los grupos que comprenden restos ácido carboxílico se pueden usar para la adhesión metálica, o para la adhesión a través de una reacción de intercambio iónico o de una
40 reacción de reticulación iónica.

- Los grupos funcionales adhesivos definidos en los párrafos precedentes, que comprenden uno o más grupos ácido fosfónico, ácido sulfónico o ácido carboxílico, se pueden usar para la adhesión del sustrato a células o tejidos biológicos. La adhesión de un sustrato a células o tejidos encuentra su uso en aplicaciones de ingeniería tisular, aplicaciones que involucran cultivos celulares y otras aplicaciones médicas. Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se cree que los grupos funcionales adhesivos ácidos sirven para modificar la energía libre de superficie del sustrato de modo que la superficie es más hidrófila. Este aumento de la hidrofilia hace que el sustrato sea más biocompatible y de esta manera más atractivo para los tejidos y células biológicas. Esto favorece la adhesión del sustrato a las células o tejidos.

- La adhesión del sustrato a células o tejidos se potencia típicamente si el grupo ácido fosfónico, ácido sulfónico o ácido carboxílico está presente en la forma de una sal con un contraión metálico, en particular en la forma de una sal de calcio. Por lo tanto, en una realización W_A o W_B comprende un grupo que es una sal de un grupo ácido fosfónico, una sal de un grupo ácido sulfónico o una sal de un grupo ácido carboxílico. Típicamente, la sal es una sal de calcio.

Por lo tanto, W_A o W_B puede comprender un grupo que es una sal de calcio de un grupo ácido fosfónico, una sal de calcio de un grupo ácido sulfónico o una sal de calcio de un grupo ácido carboxílico. Más típicamente, W_A o W_B comprende un grupo que es una sal de calcio de un grupo ácido fosfónico. El uso de las sales de calcio de un grupo ácido fosfónico, sulfónico o carboxílico puede conseguir potenciar la adhesión del sustrato a células o tejidos en comparación con el uso de los correspondientes grupos ácidos libres. Los grupos "M" adecuados como se han definido anteriormente incluyen de esta manera sales, típicamente sales de calcio, de grupos que cualquiera de las siguientes estructuras: $-P(=O)(OH)_2$; $-C(Y)[P(=O)(OH)_2]_2$; $-C(=O)OH$; $-CY(COOH)_2$; $-S(=O)_2OH$ y $-CY[S(=O)_2OH]_2$, en las que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 . Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente $-L^2-M$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-M$; en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno; en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, $-arileno-alquileno C_{1-6}$ o $-alquileno C_{1-6}$ -arileno-; en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno; y en el que M se selecciona entre una sal, típicamente una sal de calcio, de un grupo que tiene cualquiera de las siguientes estructuras: $-P(=O)(OH)_2$; $-C(Y)[P(=O)(OH)_2]_2$; $-C(=O)OH$; $-CY(COOH)_2$; $-S(=O)_2OH$ y $-CY[S(=O)_2OH]_2$, en las que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 . Típicamente, M es $-P(=O)(OH)O[CaOH]^+$ o $-C(Y)\{P(=O)(OH)O[CaOH]^+\}_2$. Más típicamente, M es $-P(=O)(OH)O[CaOH]^+$.

Los grupos ácido fosfónico, ácido sulfónico o ácido carboxílico se puede convertir en las correspondientes formas salinas usando métodos bien conocidos, por ejemplo mediante el tratamiento con una base apropiada. Por ejemplo, los grupos ácido fosfónico, los grupos ácido sulfónico o los grupos ácido carboxílico se puede convertir en sales de calcio de esos grupos mediante el tratamiento con hidróxido de calcio. En una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, M es un grupo que tiene la estructura $-P(=O)(OH)_2$; $-C(Y)[P(=O)(OH)_2]_2$; $-C(=O)OH$; $-CY(COOH)_2$; $-S(=O)_2OH$ o $-CY[S(=O)_2OH]_2$, en las que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 , y el proceso comprende de forma adicional la etapa de convertir dicho grupo en una sal de dicho grupo. Típicamente, la sal es una sal de calcio. Más típicamente, M es $-P(=O)(OH)_2$ y la sal es $-P(=O)(OH)O[CaOH]^+$.

De forma alternativa, M puede ser un grupo que comprende uno o más grupos sulfonamida. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo sulfonamida. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo sulfonamida único, o un grupo que comprende una pluralidad de grupos sulfonamida, tal como un grupo *bis*-sulfonamida o un grupo polisulfonamida. Los grupos M adecuados incluyen $-S(=O)_2NH_2$ y $-CY[S(=O)_2NH_2]_2$, en el que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 . Típicamente, W_A o W_B es $-L^2-S(=O)_2NH_2$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-S(=O)_2NH_2$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, $-arileno-alquileno C_{1-6}$ o $-alquileno C_{1-6}$ -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno. Los grupos que comprenden restos sulfonamida se pueden usar para la adhesión metálica, o para la adhesión a través de una reacción de intercambio iónico o de una reacción de reticulación iónica.

De forma alternativa, M es un grupo que comprende uno o más grupos carboxilamida. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo carboxilamida. De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un grupo carboxilamida único, o un grupo que comprende una pluralidad de grupos carboxilamida, tal como un grupo *bis*-carboxilamida o un grupo poli(carboxilamida). Los grupos M adecuados incluyen $-C(=O)NH_2$ y $-CY[C(=O)NH_2]_2$, en el que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 . Típicamente, W_A o W_B es $-L^2-C(=O)NH_2$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-C(=O)NH_2$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, $-arileno-alquileno C_{1-6}$ o $-alquileno C_{1-6}$ -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno. Los grupos que comprenden restos carboxilamida se pueden usar para la adhesión metálica, o para la adhesión a través de una reacción de intercambio iónico o de una reacción de reticulación iónica.

En una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, dicho grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica se selecciona entre: (i) $-C(=O)OH$; (ii) $-CY(COOH)_2$; (iii) $-S(=O)_2OH$; (iv) $-CY[S(=O)_2OH]_2$; (v) $-C(=O)NH_2$; (vi) $-CY[C(=O)NH_2]_2$; (vii) $-S(=O)_2NH_2$; y (viii) $-CY[S(=O)_2NH_2]_2$, en los que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 . Típicamente, dicho grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es un grupo que tiene la estructura $-C(=O)OH$; $-CY(COOH)_2$; $-S(=O)_2OH$ o $-CY[S(=O)_2OH]_2$, en los que Y es como se ha definido anteriormente, y el proceso comprende de forma adicional la etapa de convertir dicho grupo en una sal de dicho grupo. Típicamente, la sal es una sal de calcio.

En los compuestos precursores de carbeno de fórmula (I), usados en el proceso para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, W_A o, cuando esté presente, W_B , puede comprender un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo.

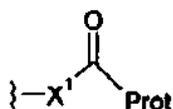
El término "grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo", como se usa en el presente documento, se

5 refiere a un grupo que se puede convertir en un grupo funcional adhesivo. De esta manera, un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo puede ser una versión protegida de grupo funcional adhesivo, en el que la desprotección de dicho grupo proporciona el correspondiente grupo funcional adhesivo. De forma alternativa (o adicional), un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo puede ser un grupo que se puede convertir en un grupo funcional adhesivo en una etapa única de síntesis.

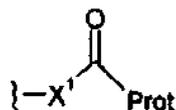
10 Típicamente, W_A o, cuando esté presente, W_B , comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo cuando sea necesario proteger al grupo funcional adhesivo durante la etapa (b) del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva (es decir durante la etapa en la que se genera el carbeno intermedio reactivo para la reacción con el sustrato). A continuación, una vez que la reacción entre el carbeno intermedio reactivo y el sustrato se completa, el grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo se puede convertir en el correspondiente grupo funcional adhesivo.

15 De forma alternativa, el grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo se puede convertir en el correspondiente grupo funcional adhesivo durante la etapa (b) del proceso. De esta manera, en una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, y la etapa (b), de generación de un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, se combina con la etapa (c), de conversión de dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo.

20 Un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo que se puede emplear en la presente invención es un grupo que tiene la siguiente estructura:



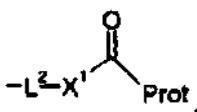
25 en la que X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$; $N(R'')$ u O , en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, y Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



en la que X^1 y Prot son como se han definido anteriormente. De esta manera, W_A o W_B puede ser un único grupo que tiene la estructura $-X^1-C(=O)-Prot$ o un grupo que contiene una pluralidad de grupos que tienen la estructura $-X^1-C(=O)-Prot$. Típicamente, W_A o W_B es

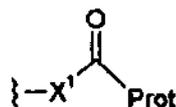


alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con

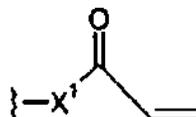


35 en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O , S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquilenilo C_{1-6} , arileno, -arileno-alquilenilo C_{1-6} o -alquilenilo C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquilenilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O , S o arileno.

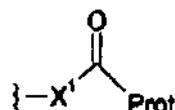
Tales grupos que comprenden



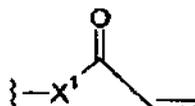
se pueden convertir en un grupo funcional adhesivo que tiene la siguiente estructura:



- 5 en la que X^1 es como se ha definido anteriormente. De esta manera, típicamente, en el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, bien W_A o bien W_B comprende un grupo que tiene la estructura:

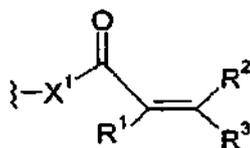


en la que X^1 y Prot son como se han definido anteriormente, y la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo en un grupo funcional adhesivo que tiene la estructura:



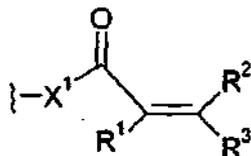
- 10 en la que X^1 es como se ha definido anteriormente. Típicamente, la conversión se efectúa mediante irradiación térmica, por ejemplo mediante calentamiento. Típicamente, las etapas (b) y (c) se combinan de manera que la conversión en el grupo funcional adhesivo tiene lugar durante la etapa (b), en la que se genera el carbeno intermedio reactivo para la reacción con el sustrato.

- 15 Otros grupos que se pueden emplear como precursores de grupos funcionales adhesivos incluyen -OH y -NH(R''), en el que R'' se selecciona entre H, alquilo C_{1-6} o arilo. Tales grupos se pueden convertir en un grupo de la siguiente estructura:



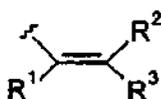
- 20 en la que X^1 es O o N(R''). De esta manera, en una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, cuyo grupo que es un precursor se selecciona entre -OH y -NH(R''), en el que R'' se selecciona entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, en el que la etapa (c) del proceso comprende la reacción de dicho -OH o -NH(R'') con $\text{Hal-C(O)C(R}^1\text{)=CR}^2\text{R}^3$, en el que Hal es un grupo saliente adecuado y R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, alquiltio C_{1-10} , y ariltio,

convirtiendo de ese modo dicho -OH o -NH(R'') en un grupo funcional adhesivo que tiene la siguiente estructura:

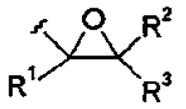


5 en la que X^1 es O o N(R"). Típicamente, R^1 es H o ciano. Típicamente, R^2 y R^3 son cada uno H. Típicamente, Hal es un grupo halo, por ejemplo Cl, Br o I. De forma alternativa, Hal puede ser cualquier otro grupo saliente adecuado que, para la reacción de dicho -OH o -NH(R") con Hal-C(O)C(R¹)=CR²R³, es funcionalmente equivalente con un grupo halo tal como Cl, Br o I.

10 Otros grupos que se pueden emplear como precursores de grupos funcionales adhesivos incluyen los grupos que comprenden un doble enlace carbono-carbono alifático. El doble o dobles enlaces carbono-carbono alifáticos de tales grupos se pueden convertir cada uno en un grupo funcional adhesivo epóxido. De esta manera, en una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, cuyo grupo que es un precursor contiene un doble enlace carbono-carbono alifático, en el que la etapa (c) del proceso comprende la oxidación de dicho doble enlace carbono-carbono alifático para formar un grupo epóxido, convirtiendo de esta manera dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo epóxido. Típicamente, el grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo tiene la siguiente estructura:



15 en la que R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀, y ariltio; y dicho grupo funcional adhesivo epóxido tiene la siguiente estructura:



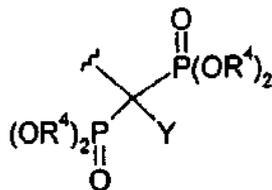
20 Típicamente, R^1 , R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ y arilo. Más típicamente, R^1 , R^2 y R^3 son cada uno H.

25 Otros grupos que se pueden emplear como precursores de grupos funcionales adhesivos incluyen grupos (indicados en el presente documento como "M") que son precursores de grupos que son capaces de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a un ión metálico o a una sal metálica. De esta manera, típicamente, bien W_A o bien W_B de los compuestos precursores de carbeno de la presente invención comprende un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a un ión metálico o a una sal metálica. Por lo tanto, W_A o W_B es típicamente un grupo que comprende al menos un grupo, indicado por "M", que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a un ión metálico o a una sal metálica.

30 De esta manera, W_A o W_B puede ser un grupo que comprende un único grupo "M" o un grupo que comprende una pluralidad de grupos "M". Típicamente, W_A o W_B es -L²-M, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con -L²-M, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquileno C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileno C₁₋₆- o -alquileno C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno.

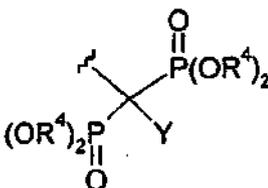
35

Típicamente, dicho grupo M que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es P(=O)(OR⁴)₂ o bien:

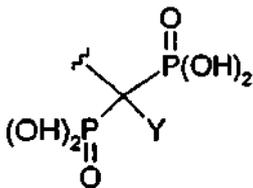


en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . Dichos grupos se pueden convertir en los correspondientes grupos ácido fosfónico. Si fuera necesario, los grupos ácido fosfónico resultantes se pueden convertir en las sales de dichos grupos ácido fosfónico (por ejemplo, las sales de calcio).

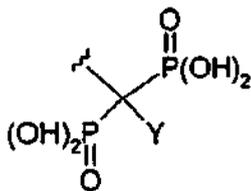
- 5 En una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, en el que la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo que es un precursor en un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica. Típicamente, dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es $P(=O)(OR^4)_2$ o bien:



y la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo que es un precursor en el correspondiente grupo ácido fosfónico que tiene la estructura $-P(=O)(OH)_2$ o:

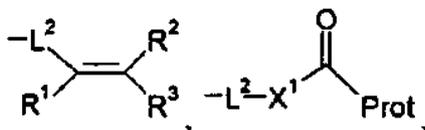


- 15 en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . El proceso puede comprender de forma adicional la etapa de: (d) convertir dicho grupo ácido fosfónico que tiene la estructura $-P(=O)(OH)_2$ o:



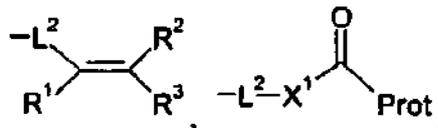
- 20 en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 , en una sal de dicho grupo ácido fosfónico. Típicamente, dicha sal es una sal de calcio. Más típicamente, el grupo ácido fosfónico tiene la estructura $-P(=O)(OH)_2$ y la sal tiene la estructura $-P(=O)(OH)O^-[CaOH]^+$.

Típicamente, en los compuestos de la presente invención de fórmula (I), W_A y W_B se seleccionan independientemente entre:



$-L^2-SH$, $-L^2-M$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo,

en los que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con uno o más grupos seleccionados entre:

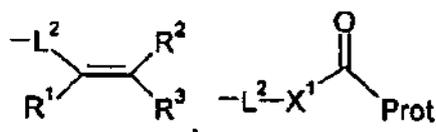


- 5 $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$, $-L^2-SH$ y $-L^2-M$, y en los que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O , S o arileno, en el que R'' es H , alquilo C_{1-6} o arilo;

X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O , en el que R'' es H , alquilo C_{1-6} o arilo y R''' es H , alquilo C_{1-6} o arilo;

Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$ en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

- 10 L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} - o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O , S o arileno, en el que R'' es H , alquilo C_{1-6} o arilo, con la condición de que cuando L^2 es un enlace sencillo los grupos

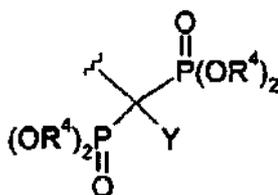


y $-L^2-SH$ pueden no estar unidos directamente a X ;

- 15 R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H , alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, alquiltio C_{1-10} , y ariltio; y

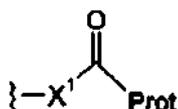
M se selecciona entre un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica, y un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una

- 20 sal metálica, en el que M es un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y un grupo carboxilamida, o en el que M es $-P(=O)(OR^4)_2$ o

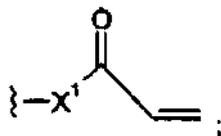


en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H , alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 .

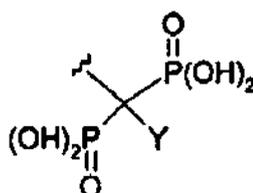
- 25 Tales compuestos se pueden usar en el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, con la condición de que cuando W_A o W_B comprenda el grupo:



la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo en la siguiente estructura:

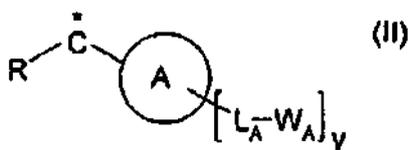


- 5 y con la condición de que cuando W_A o W_B comprende dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo que es un precursor en el correspondiente grupo ácido fosfónico que tienen la estructura $-P(=O)(OH)_2$ o:



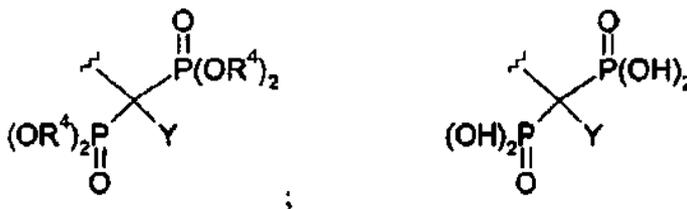
en la que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . Típicamente, R^1 es H o ciano. Típicamente, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} y arilo. Más típicamente, R^2 y R^3 son cada uno H.

- 10 Los sustratos de la presente invención que tienen una superficie funcionalizada están funcionalizados con uno o más grupos de la siguiente fórmula (II):

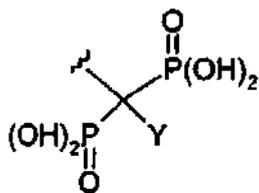


en la que R, *, A, L_A , W_A e y son como se han definido anteriormente.

- 15 En los sustratos de la presente invención que tienen una superficie funcionalizada, los grupos W_A y W_B comprenden uno o más grupos funcionales adhesivos o uno o más grupos que son precursores de grupos funcionales adhesivos. Cuando W_A o W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, se entiende que el sustrato se puede tratar para convertir dicho grupo en el correspondiente grupo funcional adhesivo. En una realización del sustrato de la presente invención que tiene una superficie funcionalizada, M se selecciona entre: $-P(=O)(OR^4)_2$; $-P(=O)(OH)_2$ o una sal del mismo;

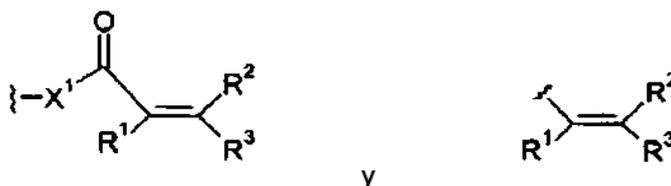


- 20 o una sal del mismo; $-C(=O)OH$ o una sal del mismo; $-CY(COOH)_2$ o una sal del mismo; $-S(=O)_2OH$ o una sal del mismo; $-CY[S(=O)_2OH]_2$ o una sal del mismo; $-C(=O)NH_2$; $-CY[C(=O)NH_2]_2$; $-S(=O)_2NH_2$; y $-CY[S(=O)_2NH_2]_2$ en los que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . En una realización, M es una sal de calcio de un grupo que tiene cualquiera de las siguientes estructuras: $-P(=O)(OH)_2$, $-C(=O)OH$, $-CY(COOH)_2$, $-S(=O)_2OH$, $-CY[S(=O)_2OH]_2$ y:



Típicamente, la sal de calcio es $-P(=O)(OH)O[CaOH]^+$.

Típicamente, dicho grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático del sustrato de la presente invención que tiene una superficie funcionalizada se selecciona entre:



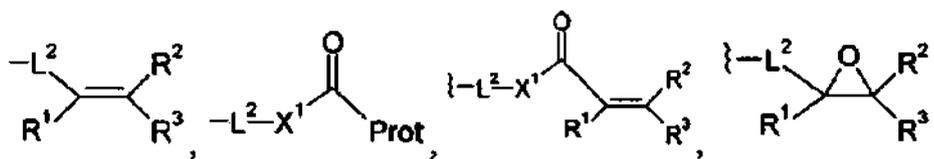
5 en los que R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, alquiltio C_{1-10} , y ariltio; y X^1 es un enlace sencillo, O, $N(R'')$ o $C(R'')(R''')$, en los que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} y arilo.

10 Típicamente, dicho grupo que contiene un grupo epóxido del sustrato de la presente invención que tiene una superficie funcionalizada tiene la siguiente estructura:



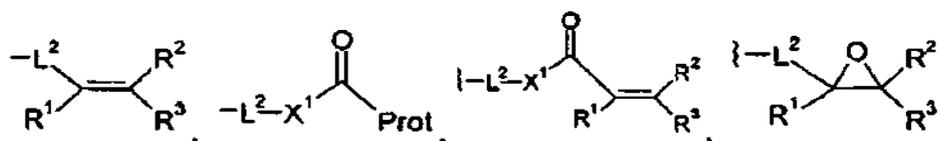
15 en la que R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, alquiltio C_{1-10} , y ariltio.

Más típicamente, W_A y W_B del sustrato de la presente invención que tiene una superficie funcionalizada se seleccionan independientemente entre:



$-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$, $-L^2-SH$, $-L^2-M$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo,

20 en los que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con uno o más grupos seleccionados entre:



$-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$, $-L^2-SH$ y $-L^2-M$, y en los que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, en el que R'' es como se ha definido anteriormente;

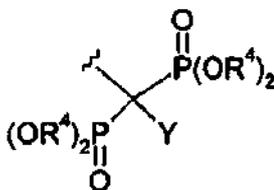
X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O, en los que R'' y R''' son como se han definido anteriormente;

Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

5 L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} - o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente;

R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, alquiltio C_{1-10} , y ariltio; y

10 M es un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica, o M es un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y un grupo carboxilamida; y en el que dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es $-P(=O)(OR^4)_2$ o bien:



20 en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 . Típicamente, R^1 es H o ciano. Típicamente, R^2 y R^3 se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} y arilo. Más típicamente, R^2 y R^3 son cada uno H.

Características típicas adicionales de los compuestos precursores de carbeno de fórmula (I), de los correspondientes sustratos de la presente invención, y de los sustratos de la presente invención que están funcionalizados con un grupo de fórmula (II), se exponen a continuación:

Típicamente, A es arilo. Más típicamente, A es fenilo.

25 Típicamente, R se selecciona entre arilo sustituido o no sustituido, heteroarilo sustituido o no sustituido, H, CF_3 y *tert*-butilo. Más típicamente, R se selecciona entre fenilo sustituido o no sustituido, H, CF_3 y *tert*-butilo. Más típicamente, R es fenilo sustituido o no sustituido.

30 La reactividad del compuesto diazo y de su carbeno derivado se puede modificar mediante la inclusión en el anillo aromático de grupos donadores de electrones o atractores de electrones. Además, la solubilidad del compuesto diazo y de su carbeno derivado se puede modificar mediante la inclusión en el anillo aromático de grupos de una determinada hidrofilia o lipofilia. De esta manera, los sustituyentes adecuados para A o R (en el que R es arilo sustituido, por ejemplo fenilo sustituido, o heteroarilo sustituido) incluyen alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, y sulfonilo. Más típicamente, los

35 sustituyentes para A o R (en el que R es arilo sustituido, por ejemplo fenilo sustituido, o heteroarilo sustituido) se seleccionan entre metilo, etilo, propilo, butilo, -CN, - NH_2 , ceto, -C(=O) NH_2 , -OH, halo, -COOH, -COOMe y -SH.

40 El grupo o cada grupo $-L_A-W_A$ y el grupo o cada grupo $-L_B-W_B$ pueden ocupar cualquier posición disponible en el anillo arilo o heteroarilo al que está unido el grupo. De esta manera, cuando el parámetro "y" es 1, A está monosustituido con $-L_A-W_A$ en cualquier posición del anillo; por ejemplo, cuando A es un grupo fenilo puede estar sustituido en cualquiera de las posiciones 2, 3, 4, 5 y 6. Cuando el parámetro "y" es 2, A está disustituido con $-L_A-W_A$ en dos posiciones cualesquiera; por ejemplo, cuando A es un grupo fenilo puede estar 2,3- 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-disustituido. Cuando el parámetro "y" es 3, A está trisustituido con $-L_A-W_A$ en tres posiciones cualesquiera; por ejemplo, cuando A es un grupo fenilo puede estar 2,3,4-, 2,4,5- o 3,4,5-trisustituido. De forma análoga, cuando R es arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar monosustituido con $-L_B-W_B$ en cualquier posición anillo. En este caso, cuando R es un grupo fenilo puede estar sustituido en cualquiera de las posiciones 2, 3, 4, 5 y 6. De forma alternativa, dicho arilo o heteroarilo R puede estar disustituido con $-L_B-W_B$ en cualquier posición del anillo. En este caso, cuando R es un grupo fenilo, puede estar 2,3- 2,4-, 2,5-, 2,6-, 3,4- o 3,5-disustituido. De forma alternativa, dicho arilo o heteroarilo R puede estar trisustituido con $-L_B-W_B$ en cualquier posición del anillo. En ese caso, cuando R es un grupo fenilo, puede estar 2,3,4-, 2,4,5- o 3,4,5-trisustituido.

Típicamente, y es 1.

Típicamente, cuando R es arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo no está sustituido con $-L_B-W_B$. Sin embargo, cuando dicho arilo o heteroarilo está sustituido con $-L_B-W_B$, dicho arilo o heteroarilo R está típicamente monosustituido con $-L_B-W_B$.

- 5 Típicamente, L_A es un enlace sencillo o alquileo C_{1-20} que está sustituido o no sustituido y opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo. Más típicamente, L_A es un enlace sencillo o alquileo C_{1-6} que ésta opcionalmente interrumpido por O. Por ejemplo, L_A puede ser un enlace sencillo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno, en el que dicho etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno, están interrumpidos o no interrumpidos por un átomo de oxígeno sencillo. L_A puede ser metileno o $-CH_2-O-CH_2-$.

- 10 Típicamente, L_2 , como se usa en el presente documento, es un enlace sencillo o un alquileo C_{1-6} que está sustituido o no sustituido y opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo. Más típicamente, L_2 es un enlace sencillo o alquileo C_{1-6} no sustituido que está interrumpido o no interrumpido por un átomo de oxígeno sencillo. Incluso más típicamente, L_2 es un enlace sencillo, metileno, etileno, propileno, butileno, pentileno o hexileno.

Típicamente R", como se usa en el presente documento, es H, metilo, etilo o fenilo. Más típicamente, R" es H.

Típicamente R"', como se usa en el presente documento, es H, metilo, etilo o fenilo. Más típicamente, R"' es H.

Típicamente, el compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) se selecciona entre: [4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol;

- 20 éster de 4-(diazofenilmetil)-bencilo del ácido 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxílico ; 1-(aliloximetil)-4-(diazofenil)metil)benceno; y

éster de dietilo del ácido [4-(Diazofenilmetil)-bencil]fosfónico.

De esta manera, típicamente, el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie funcionalizada comprende:

- 25 (a) poner en contacto el sustrato con un precursor de carbeno, cuyo precursor de carbeno se selecciona entre:

[4-(Diazofenil)metil]fenil]metanol;

éster de 4-(diazofenilmetil)-bencilo del ácido 7-oxa-bicyclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxílico

1-(aliloximetil)-4-(diazofenil)metil)benceno; y

éster de dietilo del ácido [4-(Diazofenilmetil)-bencil]fosfónico; y

- 30 (b) generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, produciendo de esta manera dicho sustrato que tiene una superficie funcionalizada.

- 35 El proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva puede comprender la reacción del sustrato con una pluralidad de precursores de carbeno diferentes, típicamente de forma simultánea. La reacción simultánea con dos o más precursores de carbeno diferentes da como resultado típicamente la producción de un sustrato cuya superficie está funcionalizada con una mezcla aleatoria de las diferentes funcionalidades de carbeno.

Por lo tanto, en una realización, el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva comprende de forma adicional:

- 40 (a') poner en contacto el sustrato con un precursor de carbeno adicional, cuyo precursor de carbeno adicional es un compuesto de fórmula (I) como se ha definido el presente documento, cuyo compuesto es diferente del precursor de carbeno usado en la etapa (a); y

(b') generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno adicional de modo que reaccione con un sustrato para funcionalizar la superficie.

- 45 Típicamente, la etapa (b') comprende bien:

(i') cuando W_A o W_B de dicho precursor de carbeno adicional comprende un grupo funcional adhesivo, generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno adicional de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie; o bien

(ii') cuando W_A o W_B en dicho precursor de carbeno adicional comprende un precursor de un grupo funcional adhesivo, generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno adicional de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, y (c') convertir dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo.

- 5 Típicamente, las etapas (a) y (a') ocurren de forma simultánea. Típicamente, la generación de carbenos intermedios reactivos en las etapas (b) y (b') ocurre de forma simultánea.

El sustrato tratado de acuerdo con la presente invención puede ser un sustrato natural o sintético que es capaz de reaccionar con un carbeno intermedio reactivo generado a partir de un precursor de diarilcarbeno de fórmula (I) como se ha definido anteriormente.

- 10 Típicamente el sustrato es, o comprende, un polímero natural o sintético que incluye, pero no se limita a, celulosa, poliglicósido, polipéptidos, poliácridatos, poliacrílicos, poliamidas, poliimididas, policarbonatos, poliésteres, resinas epoxi, poliéteres, policetonas, poliolefinas, cauchos, poliestirenos, politetrafluoroetileno, polisulfonas, poliuretanos, polivinilos y sus copolímeros.

- 15 Cuando un sustrato comprende un polímero, el peso molecular del sustrato polimérico se puede seleccionar de acuerdo con la utilidad determinada del producto final.

En una realización, el sustrato se selecciona entre poliésteres, poliácridatos, poliolefinas, poliamidas, poliimididas, polisulfonas y resinas epoxi. Típicamente la poliolefina es un homopolímero o copolímero de etileno, propileno, estireno, PET (tereftalato de polietileno) o EPDM (monómero de etileno propileno dieno).

- 20 El polímero puede ser un homopolímero o copolímero, por ejemplo un copolímero en bloque. De esta manera puede derivar a partir de unidades monoméricas que son las mismas o diferentes.

- 25 El polímero se puede modificar, por ejemplo, mediante la mezcla con otro material orgánico o inorgánico. El sustrato puede comprender de esta manera tanto un polímero como un material inorgánico, por ejemplo una mezcla de un polímero y un material inorgánico tal como una carga inorgánica. El sustrato puede comprender, por ejemplo, una mezcla de uno o más de los polímeros mencionados anteriormente y uno o más de los materiales inorgánicos mencionados en el presente documento. Los polímeros modificados de este tipo son adecuados para su uso en, por ejemplo, aplicaciones en semiconductores. Cuando los polímeros se usan como revestimiento o agentes de unión en semiconductores pueden surgir problemas técnicos, por ejemplo debidos a su diferente comportamiento frente al calentamiento. La inclusión de una carga inorgánica en un polímero sirve para modificar las propiedades térmicas del polímero y hacerlo más adecuado para su uso junto con un semiconductor.

- 30 En una realización, el sustrato es, o comprende, una resina termoplástica o una resina termoestable.

El sustrato puede ser, o comprender, un material inorgánico que incluye, pero no se limita a, un metal, una aleación metálica, o una sal metálica, óxido de silicio, vidrios, óxido de aluminio, óxido de titanio, y formas alotrópicas del carbono tales como diamante, carbono de tipo diamante, grafito, fullerenos y nanotubos.

- 35 En una realización el sustrato es un metal o una aleación de un metal, cuyo metal es cualquier metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo. Típicamente, el metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo o la aleación se selecciona entre: Al, Cu, Pb, Au, Ag, Pt, Pd y Sn. El metal también pueden incluir elementos del grupo IV (grupo 14), por ejemplo Ge y Si. La metalización de superficies poliméricas es de relevancia en placas de circuitos impresos y tecnología electrónica. De esta manera, la adhesión de tales metales o aleaciones a otros materiales puede ser de utilidad en la industria electrónica, por ejemplo en la fabricación de placas de circuitos impresos. De forma alternativa, el sustrato es una sal de un metal. Típicamente, la sal metálica es una sal de calcio.

Típicamente, el sustrato es, o comprende, una nanopartícula o una micropartícula. Más típicamente, el sustrato es, o comprende, un material de alto peso molecular que es una nanopartícula o una micropartícula.

- 45 Como se usa en el presente documento, el término "micropartícula" significa una partícula microscópica cuyo tamaño se mide en micrómetros (μm). Típicamente, la micropartícula tiene un diámetro medio de $1 \mu\text{m}$ a $1000 \mu\text{m}$. Más típicamente, la micropartícula tiene un diámetro medio de $1 \mu\text{m}$ a $500 \mu\text{m}$, por ejemplo de $1 \mu\text{m}$ a $250 \mu\text{m}$. Lo más típicamente, la micropartícula tiene un diámetro medio de $1 \mu\text{m}$ a $100 \mu\text{m}$.

- 50 Como se usa en el presente documento, el término "nanopartícula" significa una partícula microscópica cuyo tamaño se mide en nanómetros (nm). Típicamente, la nanopartícula tiene un diámetro medio de 1 nm a 1000 nm . Más típicamente, la nanopartícula tiene un diámetro medio de 5 nm a $500 \mu\text{m}$, por ejemplo de $5 \mu\text{m}$ a $250 \mu\text{m}$. Lo más típicamente, la nanopartícula tiene un diámetro medio de 5 nm a $100 \mu\text{m}$. De esta manera, en una realización el sustrato es, o comprende, C_{60} . En otra realización el sustrato es, o comprende, un nanotubo. Típicamente, el nanotubo es un nanotubo de carbono. Sin embargo, el nanotubo puede comprender átomos distintos a los de carbono.

En una realización el sustrato es, o comprende, un pigmento. El pigmento puede ser cualquier agente colorante hecho a partir de una sustancia natural o sintética.

Típicamente, el sustrato es, o comprende, una nanopartícula o una micropartícula, cuya nanopartícula o micropartícula es, o comprende, un pigmento.

5 En una realización, el sustrato es, o comprende, un tejido.

En otra realización, el sustrato es, o comprende, papel.

El sustrato puede comprender dos cualesquiera o más de los materiales listados anteriormente.

10 El sustrato tratado de acuerdo con la presente invención puede estar en cualquier forma física adecuada. De esta manera, el sustrato puede estar en forma de una película, una capa, una hoja o una placa. De forma alternativa, el sustrato puede estar en forma de polvo, o en forma de microgránulos, perlas, partículas, nanopartículas o micropartículas. Los microgránulos, perlas o partículas pueden ser partículas macroscópicas, es decir visibles a simple vista, o partículas microscópicas. De esta manera, las partículas podrían ser micropartículas o nanopartículas.

15 En la etapa (a) del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, el sustrato se pone en contacto con un precursor de carbeneo, que es un compuesto de fórmula (I). Típicamente, el sustrato se pone en contacto con el precursor de carbeneo mediante revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, laminado, impresión o co-extrusión. El revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, laminado, impresión o co-extrusión se puede realizar en solución o de otra manera. De esta manera, el revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, laminado, impresión o co-extrusión se puede realizar usando una solución del precursor de carbeneo o usando el precursor de carbeneo puro. De forma análoga, el revestimiento por inmersión, revestimiento por pulverización, laminado, impresión o co-extrusión se puede realizar usando un sustrato puro o usando una solución adecuada del sustrato.

20 Típicamente, el sustrato puro se sumerge o se pulveriza con el precursor de carbeneo puro o con una solución del precursor de carbeneo, para formar un revestimiento en la superficie del sustrato, cuyo revestimiento comprende el precursor de carbeneo. De forma alternativa, se puede aplicar al sustrato el precursor de carbeneo puro o una solución del mismo mediante impresión, o mediante laminado, sobre la superficie del sustrato. En otra realización, el sustrato y el precursor de carbeneo se ponen en contacto mediante co-extrusión del sustrato y el precursor de carbeneo.

25 En la etapa (b) del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, el carbeneo intermedio generado reacciona con el sustrato para funcionalizar la superficie. En este contexto, el término "superficie" significa bien la superficie total del sustrato o bien solamente una parte de la superficie del sustrato.

30 El carbeneo intermedio reactivo se genera típicamente mediante un proceso térmico y/o mediante un proceso de irradiación. Típicamente, el carbeneo intermedio reactivo se genera mediante irradiación térmica, por ejemplo mediante calentamiento. Este calor se puede aplicar de forma externa, pero también puede ser como resultado de otro proceso, por ejemplo, extrusión. De forma alternativa, el carbeneo intermedio reactivo se puede generar mediante radiación electromagnética, por ejemplo mediante irradiación UV, microondas o láser, o mediante irradiación ultrasónica. Algunas de estas técnicas, incluyendo la irradiación láser y UV, son adecuadas para la generación de un carbeneo intermedio reactivo de forma selectiva, es decir, solamente sobre una parte de la superficie del sustrato.

35 Típicamente, se funcionaliza solamente una parte de la superficie del sustrato. Por ejemplo, la superficie se puede modificar solamente en ciertas áreas, para formar un "diseño" específico de funcionalización de la superficie. De esta manera, se puede controlar la forma bidimensional de la superficie adhesiva resultante. Esto puede ser útil en el diseño de placas de circuitos impresos, por ejemplo, cuando la adhesión del metal al sustrato se desea solamente en ciertos lugares específicos.

40 En una realización, el carbeneo intermedio reactivo se genera de forma selectiva, es decir solo en ciertas partes de la superficie del sustrato. De esta manera, solo se funcionalizan las regiones particulares de la superficie en las que se ha generado el carbeneo intermedio reactivo. Esto se conoce como "activación selectiva", y se puede usar para formar un "diseño" específico de funcionalización de superficie.

45 Por lo tanto, en una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, la generación de dicho carbeneo intermedio reactivo en la etapa (b) se realiza solamente sobre una parte de la superficie del sustrato.

Tal activación selectiva se puede conseguir usando la "activación dirigida", que puede involucrar la irradiación solamente de ciertas partes de la superficie. Tal activación dirigida se puede conseguir, por ejemplo, mediante escritura láser o mediante escritura UV.

De forma alternativa, tal activación selectiva se puede conseguir mediante el enmascaramiento de una parte de la

superficie del sustrato, seguida de la activación (es decir la generación el carbeno intermedio reactivo) solamente sobre las partes de la superficie no enmascaradas. Normalmente, a esto le sigue la eliminación de la máscara y el lavado de la superficie para retirar el material que no ha reaccionado.

5 El proceso de activación selectiva se puede repetir cualquier número de veces, conduciendo a la formación de un diseño complejo de funcionalización de superficie de una forma controlada.

De forma alternativa, para que se funcione solamente una parte de la superficie del sustrato, la superficie se puede enmascarar antes de poner en contacto el sustrato con el precursor de carbeno en la etapa (a). De nuevo, de este modo el carbeno intermedio reactivo solo se pone en contacto, y posteriormente solo reacciona con, las áreas no enmascaradas del sustrato, y no reacciona con las áreas enmascaradas.

10 De forma adicional o alternativa, se pueden usar técnicas de diseño químico, tales como la irradiación selectiva, la impresión de chorro de tinta o la serigrafía (cuando el compuesto precursor de carbeno se usa como medio de impresión) para controlar exactamente las partes de la superficie del sustrato que se exponen al compuesto precursor de carbeno (y por lo tanto al carbeno intermedio reactivo) y, por lo tanto, las partes de la superficie que se funcionalizan.

15 Por ejemplo, mediante la impresión de chorro de tinta de una solución del compuesto precursor de carbeno sobre la superficie del sustrato solamente en ciertos lugares, la superficie se puede funcionalizar con el carbeno intermedio reactivo solamente en ciertos lugares. La superficie adhesiva resultante tendrá por lo tanto un diseño bidimensional específico, de modo que un adherendo se adhiera solamente sobre ese diseño.

20 Tales técnicas de diseño químico y técnicas de activación selectiva se pueden realizar más de una vez y/o en combinación la una con la otra, conduciendo a la formación de un diseño complejo de modificación de la superficie.

25 En una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, la etapa (a) comprende poner en contacto el sustrato con dicho precursor de carbeno usando diseño químico. De forma adicional o alternativa, el proceso de la presente invención para la producción del sustrato que tiene una superficie adhesiva comprende de forma adicional el enmascaramiento del sustrato antes de poner en contacto dicho sustrato con dicho precursor de carbeno.

En una realización del proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, el proceso comprende de forma adicional la etapa de poner en contacto la superficie adhesiva de dicho sustrato, o una parte de la misma, con un adherendo, en condiciones que causen la adhesión de dicho sustrato a dicho adherendo.

30 Típicamente, el adherendo comprende un polímero, un material inorgánico, una célula biológica o un tejido biológico. Cuando el adherendo comprende un polímero, el polímero es típicamente un polímero natural o sintético que incluye, pero no se limita a, celulosa, poliglicósido, polipéptidos, poliacrilatos, poliacrílicos, poliamidas, poliimidias, policarbonatos, poliésteres, resinas epoxi, poliéteres, policetonas, poliolefinas, cauchos, poliestirenos, politetrafluoroetileno, polisulfonas, poliuretanos, polivinilos y sus copolímeros. En una realización, el adherendo se
35 selecciona entre poliésteres, poliacrilatos, poliolefinas, poliamidas, polisulfonas y resinas epoxi. Típicamente el adherendo es un homopolímero o un copolímero de etileno, propileno, estireno, PET (tereftalato de polietileno) o EPDM (monómero de etileno propileno dieno). El polímero puede ser un homopolímero o un copolímero, por ejemplo un copolímero en bloque. De esta manera puede derivar a partir de unidades monoméricas que son las mismas o diferentes. El polímero se puede modificar, por ejemplo, mediante la mezcla con otro material orgánico o inorgánico.
40 El adherendo puede comprender de esta manera tanto un polímero como un material inorgánico, por ejemplo una mezcla de un polímero y un material inorgánico tal como una carga inorgánica. El adherendo pueden comprender, por ejemplo, una mezcla de uno o más de los polímeros mencionados anteriormente y uno o más de los materiales inorgánicos mencionados anteriormente.

En una realización, el adherendo es, o comprende, una resina termoplástica o una resina termoestable.

45 El adherendo puede ser, o comprender, un material inorgánico que incluye, pero no se limita a, un metal, una aleación metálica, o una sal metálica, óxido de silicio, vidrios, óxido de aluminio, óxido de titanio, y formas alotrópicas del carbono tales como diamante, carbono de tipo diamante, grafito, fullerenos y nanotubos.

50 En una realización el adherendo es un metal o una aleación de un metal, cuyo metal es cualquier metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo. Típicamente, el metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo o la aleación se selecciona entre: Al, Cu, Pb, Au, Ag, Pt, Pd y Sn. El metal también puede incluir elementos del grupo IV (grupo 14), por ejemplo Ge y Si. La metalización de superficies poliméricas es de relevancia en placas de circuitos impresos y tecnología electrónica. De esta manera, la adhesión de tales metales o aleaciones a materiales de sustrato puede ser de utilidad en la industria electrónica, por ejemplo en la fabricación de placas de circuitos impresos.

55 Típicamente, el adherendo es, o comprende, una nanopartícula o una micropartícula. Más típicamente, el sustrato es, o comprende, un material de alto peso molecular que es una nanopartícula o una micropartícula.

De esta manera, en una realización el adherendo es, o comprende, C₆₀. En otra realización el adherendo es, o comprende, un nanotubo. Típicamente, el nanotubo es un nanotubo de carbono. Sin embargo, el nanotubo puede comprender átomos distintos a los de carbono.

5 En una realización el adherendo es, o comprende, un pigmento. El pigmento puede ser cualquier agente colorante hecho a partir de una sustancia natural o sintética.

Típicamente, el adherendo es, o comprende, una nanopartícula o una micropartícula, cuya nanopartícula o micropartícula es, o comprende, un pigmento.

En una realización, el adherendo es, o comprende, un tejido.

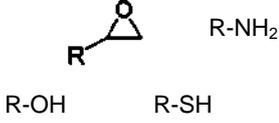
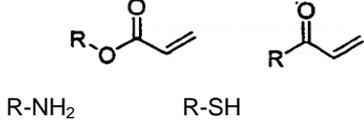
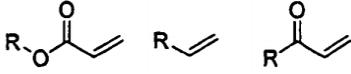
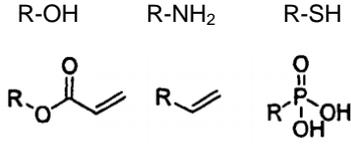
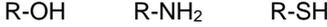
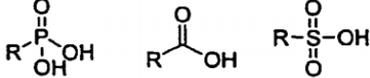
En otra realización, el adherendo es, o comprende, papel.

10 El adherendo puede comprender dos cualesquiera o más de los materiales listados anteriormente.

El adherendo se puede presentar en cualquier forma física adecuada. De esta manera, el adherendo puede estar en forma de una película, una capa, una hoja o una placa. De forma alternativa, el adherendo puede estar en forma de polvo, o en forma de microgránulos, perlas, partículas, nanopartículas o micropartículas. Los microgránulos, perlas o partículas pueden ser partículas macroscópicas, es decir visibles a simple vista, o partículas microscópicas. De esta manera, las partículas podrían ser micropartículas o nanopartículas.

15 Como se ha mencionado anteriormente, ciertos tipos de grupos funcionales adhesivos son capaces de interactuar con ciertos tipos de adherendos. De esta manera, mediante la selección de un grupo funcional adhesivo adecuado, el sustrato se puede adherir según se desee a un adherendo determinado (por ejemplo a cualquiera de los adherendos mencionados anteriormente). Generalmente, un grupo funcional adhesivo adecuado es el que es capaz de una interacción física con el adherendo (por ejemplo debido a la atracción electrostática entre el grupo funcional adhesivo y el adherendo) o es capaz de formar un enlace químico con el adherendo (por ejemplo un enlace covalente, un enlace iónico, un enlace de hidrógeno u otro enlace no covalente). Típicamente, un grupo funcional adhesivo adecuado es estructuralmente similar a uno o más de los restos químicos presentes en el adherendo propiamente dicho. Por ejemplo, los grupos funcionales epoxi o alcohol podría ser adecuados para la adhesión de un sustrato a un adherendo de resina epoxi, un acrilato u otros grupos cetona α,β -insaturada, o los grupos funcionales amina podrían ser adecuados para la adhesión de un sustrato a un adherendo de poliacrilato. La Tabla 1 que se muestra a continuación enumera diversos adherendos y, para cada adherendo, algunos ejemplos de grupos funcionales adhesivos adecuados que se podría esperar que ayuden a la adhesión al adherendo.

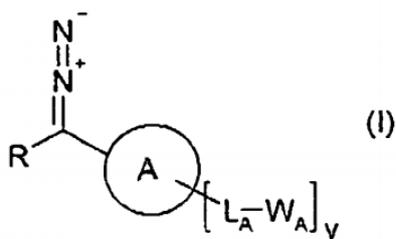
Tabla 1

Adherendo	Ejemplos de grupos funcionales adhesivos adecuados
Resina Epoxi	
Poliacrilato	
Poliestirilo	
Poliolefina	
Poliuretano	
Metal, sal metálica, célula biológica, tejido biológico	 <p data-bbox="831 1285 1310 1339">y sales de los mismos, por ejemplo sales de calcio</p> 
Poliéster	
Poliamida	
Policarbonato	
Poliimida	

5 Mediante la selección de un grupo funcional adhesivo adecuado, el sustrato se puede adherir según se desee a un adherendo determinado. De esta manera, el proceso de la presente invención para la producción de un sustrato que posee una superficie adhesiva se puede usar para conseguir una mejora de la adhesión en un polímero, papel, tejido y otros materiales compuestos, híbridos y laminados.

El proceso también se puede usar para la modificación de resinas termoplásticas y termoestables.

La presente invención proporciona de forma adicional un compuesto precursor de carbeno de la siguiente fórmula (I):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

5 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileo C₁₋₂₀ que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

10 W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en el que W_A es:

15 - un grupo seleccionado entre: -L²-SH, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo o heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con -L²-OH, -L²-NH₂ o -L²-SH, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquileo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileo C₁₋₆- o -alquileo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno:

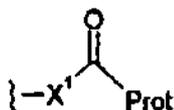
- un grupo que comprende una pluralidad de restos -OH, -NH₂ o -SH;

- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

20 - un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂;

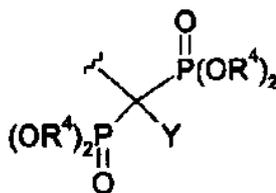
- un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



25 en la que X¹ es un enlace sencillo, C(R'')(R'''), N(R'') u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

30 - un grupo que comprende -P(=O)(OR⁴)₂

o

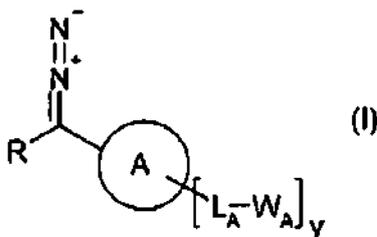


en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 ;

R se selecciona entre el hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3_3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente; con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A .

Típicamente, R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3_3 , en el que cada R' se seleccionan independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R no sea CF_3 .

Los compuestos precursores de diazo carbeno de fórmula (I) se pueden preparar mediante la oxidación del correspondiente al compuesto de hidrazona. Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

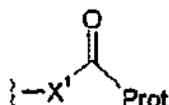
L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es $N(R'')$, O, ó S y en los que alq es un alquileno C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, en la que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en el que W_A es:

- un grupo seleccionado entre: $-L^2-SH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$ o $-L^2-SH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno:

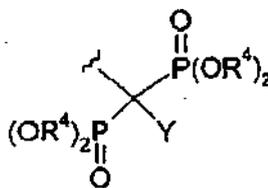
- un grupo que comprende una pluralidad de restos -OH, $-NH_2$ o -SH;

- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;
- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;
- un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂;



en la que X¹ es un enlace sencillo, C(R'')(R'''), N(R'') u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

- un grupo que comprende -P(=O)(OR⁴)₂
- o

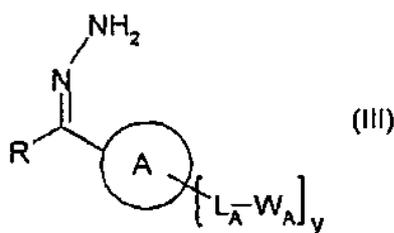


en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂;

R se selecciona entre el hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente;

con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-W_B, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A, y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A,

cuyo proceso comprende la oxidación de un compuesto de la siguiente fórmula (III):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

5 W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en la que W_A es:

10 - un grupo seleccionado entre: $-L^2-SH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo, y heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$ o $-L^2-SH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileo C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileo C_{1-6} o -alquileo C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno;

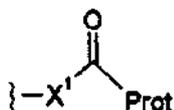
- un grupo que comprende una pluralidad de restos $-OH$, $-NH_2$ o $-SH$;

- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

15 - un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

- un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y $C(O)NH_2$;

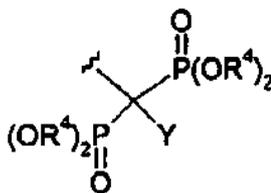
- un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



20 en la que X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

25 - un grupo que comprende $-P(=O)(OR^4)_2$

o



en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 ;

30 R se selecciona entre hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilamilino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente;

35 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ;

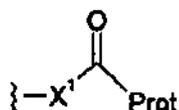
para producir un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I).

Se puede usar cualquier oxidante adecuado. Los oxidantes adecuados incluyen óxidos metálicos, tales como óxido mercúrico, peróxido de níquel, o peróxido de hidrógeno o cloro (lejía). Típicamente, el oxidante es óxido mercúrico. Más típicamente, esta oxidación se conduce en presencia de una base, por ejemplo un hidróxido metálico y sulfato sódico. El hidróxido metálico es típicamente un hidróxido de un metal alcalino, por ejemplo hidróxido potásico.

5 Generalmente se usa una solución saturada del hidróxido metálico. El disolvente usado para el hidróxido metálico es de forma adecuada un disolvente polar prótico tal como un alcohol, por ejemplo etanol. El disolvente usado para la solución del compuesto de fórmula (III) es de forma adecuada un disolvente polar aprótico, por ejemplo tetrahidrofurano (THF) o un éter.

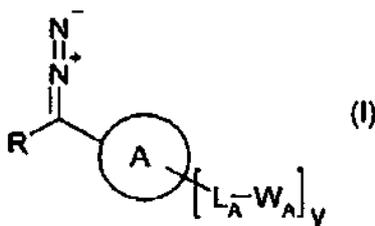
10 Típicamente, R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R no sea CF₃.

15 Un compuesto de fórmula (I) en la que W_A o W_B contiene un grupo seleccionado entre -OH y -NH(R'') se puede derivar de forma adicional para producir un compuesto de fórmula (I) en la que W_A o W_B comprende el siguiente grupo:



en el que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂; y X¹ es N(R'') u O, en el que R'' se selecciona entre H, alquilo C₁₋₆ y arilo.

20 Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

25 y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileno C₁₋₂₀ que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

30 W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo;

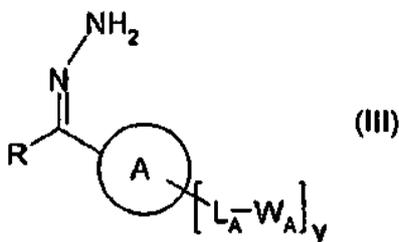
35 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, con la condición de que R sea distinto de CF₃;

40 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxi, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-W_B, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A, y W_B es como se

ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A

en el que bien W_A o bien W_B comprende un grupo seleccionado entre -OH y -NH(R''), en el que R'' se selecciona entre H, alquilo C_{1-6} y arilo,

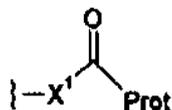
cuyo proceso comprende la oxidación de un compuesto de fórmula (III)



5

en la que R, A, L_A , W_A , e y son como se han definido anteriormente para el compuesto de fórmula (I), para producir dicho compuesto precursor de carbeno de fórmula (I);

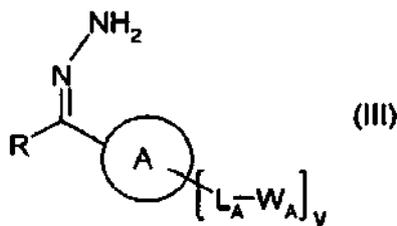
10 y el proceso comprende de forma adicional la reacción de dicho -OH o -NH(R'') con Hal-C(O)-Prot, en el que Hal es un grupo saliente adecuado y Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2,2,1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado, para producir un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) en la que bien W_A o bien W_B comprende un grupo funcional que tiene la estructura:



15 en la que X^1 es N(R'') u O, y en la que R'' y Prot son como se han definido anteriormente. Típicamente, Hal es un grupo halo, por ejemplo Cl, Br o I. De forma alternativa, Hal puede ser cualquier otro grupo saliente adecuado que, para la reacción de dicho -OH o -NH(R'') con Hal-C(O)-Prot, es funcionalmente equivalente a un grupo halo tal como Cl, Br o I. Cuando X^1 es O, un grupo saliente adecuado incluye cualquier grupo saliente que proporciona un éster activo.

20 Típicamente, la reacción se realiza en presencia de una base. Típicamente, la base es una base de Lewis, por ejemplo una alquilamina tal como trietilamina. La reacción se realiza típicamente a una temperatura inferior a la temperatura ambiente, por ejemplo a aproximadamente 0 °C. El disolvente usado para la reacción es típicamente un disolvente aprótico, tal como un hidrocarburo. Típicamente, se usa tolueno como disolvente.

25 los compuestos de hidrazona de fórmula (III) se pueden preparar mediante el tratamiento del correspondiente compuesto de cetona con hidrazina en presencia de calor y un disolvente. Por lo tanto, la presente invención proporciona un proceso para la producción de un compuesto de fórmula (III):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

5 W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en el que W_A es:

10 - un grupo seleccionado entre: $-L^2-SH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo, y heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$ o $-L^2-SH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileo C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileo C_{1-6} o -alquileo C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno;

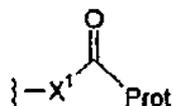
- un grupo que comprende una pluralidad de restos $-OH$, $-NH_2$ o $-SH$;

- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

15 - un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

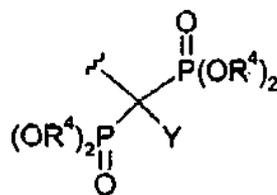
- un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y $C(O)NH_2$;

- un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



20 en la que X^1 es un enlace sencillo, C(R")(R""), N(R") u O, en la que R" y R"" se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

25 - un grupo que comprende $-P(=O)(OR^4)_2$ o

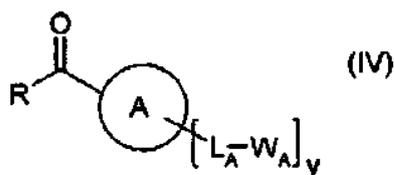


en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 ;

30 R se selecciona entre hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3_3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno en el que R" es como se ha definido anteriormente;

35 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxí, halo, carboxí, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ;

el proceso que comprende el tratamiento de un compuesto de fórmula (IV) con hidrazina en presencia de calor:

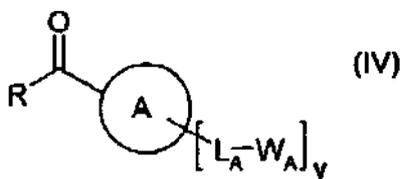


en la que R, A, L_A, W_A, e y son como se han definido anteriormente.

Típicamente, la hidrazina se usa en forma de hidrato de hidrazina. Típicamente, el compuesto de fórmula (IV) se trata con hidrazina en presencia de calor y un disolvente. Se puede emplear cualquier disolvente adecuado, por ejemplo un disolvente polar prótico tal como un alcohol. Típicamente, el disolvente es metanol o etanol. La reacción se realiza con calentamiento, típicamente a la temperatura de reflujo del disolvente utilizado. Por ejemplo, cuando el disolvente es etanol la reacción se realiza de forma adecuada a una temperatura de 78 °C o superior, por ejemplo a una temperatura de 80 °C.

Típicamente, R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR'₃, en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R no sea CF₃.

Los compuestos de cetona de fórmula (IV):



en la que R, A, L_A, W_A, e y son como se han definido anteriormente, se pueden preparar a partir de materiales de partida disponibles en el mercado usando procedimientos sintéticos conocidos.

Por ejemplo, muchos compuestos de fórmula (IV) se pueden preparar por analogía con las síntesis esbozadas en los Ejemplos para los compuestos de cetona 4-hidroximetilbenzofenona (3), 4-(aliloximetil)benzofenona (9) y éster de dietilo del ácido 4-(Benzoil bencil)fosfónico (14). Cada uno de dichos compuestos se sintetizó partiendo de 4-metilbenzofenona (1), que está disponible en el mercado. Dicho compuesto se bromó para producir 4-bromometilbenzofenona (2), que se convirtió posteriormente bien en 4-hidroximetilbenzofenona (3) (por tratamiento de 2 con una solución acuosa de una base) o bien en el éster de dietilo del ácido 4-(Benzoil bencil)fosfónico (14) (por tratamiento de 2 con fosfato de trietilo). La 4-(aliloximetil)benzofenona (9) se sintetizó por tratamiento de 4-hidroximetilbenzofenona (3) con hidruro sódico y bromuro de alilo.

Se pueden sintetizar muchos otros compuestos de cetona de fórmula (IV) en la que A es fenilo y R es fenilo sustituido o no sustituido partiendo de benzofenona (que está disponible en el mercado) o a partir de un derivado sustituido de la benzofenona. Muchos derivados sustituidos de la benzofenona están disponibles en el mercado y/o se sintetizan fácilmente utilizando métodos conocidos. Ejemplos de compuestos de benzofenona sustituidos disponibles en el mercado son 2-hidroxibenzofenona, 4-hidroxibenzofenona, 3-bromobenzofenona, 4-bromobenzofenona, 2-cianobenzofenona, 4-cianobenzofenona, 2-aminobenzofenona, 3-nitrobenzofenona, 4-nitrobenzofenona, y 2-etilbenzofenona. De esta manera, los compuestos de fórmula (IV) en la que A es fenilo y R es un grupo fenilo sustituido se pueden sintetizar partiendo del correspondiente compuesto de benzofenona sustituido. De forma alternativa, el sistema benzofenona (sustituido) se podría sintetizar usando aproximaciones sintéticas estándar, por ejemplo, mediante reacciones de Friedel-Crafts o variantes y equivalentes de las mismas, o mediante la adición de un carbanión aromático equivalente a un aldehído seguido de oxidación, o mediante la oxidación de un diarilmetano sustituido adecuado.

El uno o más grupos -L_A-W_A se pueden introducir por analogía con las síntesis de los compuestos 3, 9 y 14 en los Ejemplos, o mediante cualquier otro procedimiento sintético adecuado. Por ejemplo, se pueden introducir uno o más grupos salientes adecuados en la posición o posiciones de un compuesto de benzofenona o de benzofenona sustituida en las que se desee la sustitución de -L_A-W_A. El grupo saliente puede ser un grupo halo, por ejemplo bromo. El grupo saliente se puede introducir directamente en el anillo de fenilo del compuesto de benzofenona (por ejemplo, como en la 4-bromobenzofenona) o en un sustituyente del anillo fenilo, tal como un grupo alquilo (por ejemplo, como en la 4-metilbenzofenona). Tras la introducción de uno o más grupos salientes, el grupo o grupos salientes se pueden sustituir por uno o más grupos -L_A-W_A. De esta manera, por ejemplo, un grupo saliente bromo

se podría sustituir por un grupo hidroxilo o por un grupo éster de ácido fosfónico. De forma alternativa, se pueden introducir uno o más grupos funcionales en la posición o posiciones de un compuesto de benzofenona o de benzofenona sustituida en las que se deseen el grupo o grupos $-L_A-W_A$. A continuación el grupo o grupos funcionales se pueden convertir en el grupo o grupos $-L_A-W_A$. Por ejemplo, un sustituyente aldehído en un anillo fenilo se puede tratar con un iluro de fósforo (reacción de Wittig) para producir un grupo estirilo.

Quando R es arilo o heteroarilo y se desean uno o más grupos $-L_B-W_B$, estos grupos se pueden introducir por analogía con los métodos sintéticos usados para introducir los uno o más grupos $-L_A-W_A$.

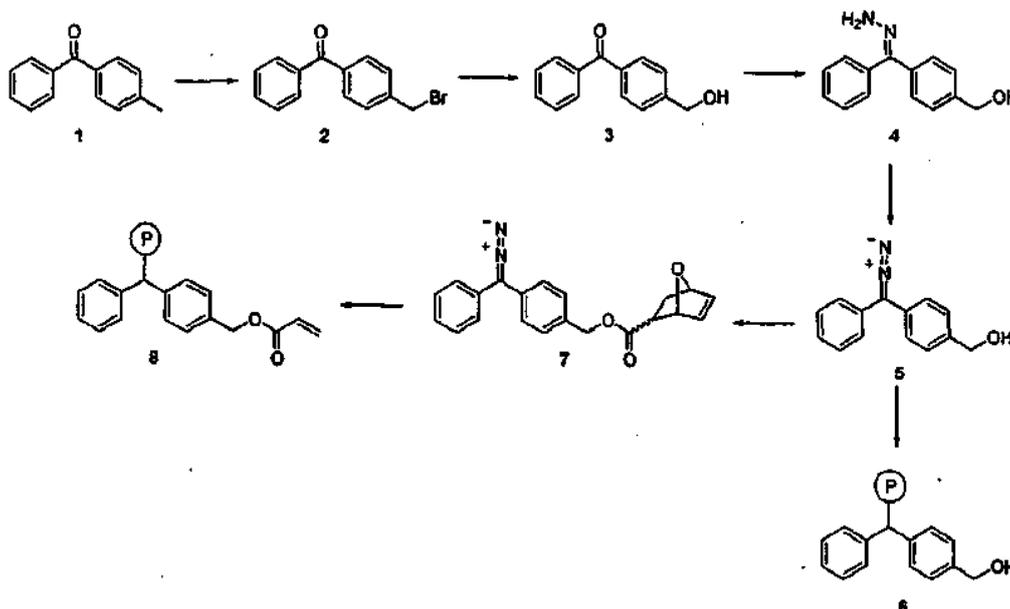
Los compuestos de fórmula (IV) en la que A o R es heteroarilo se pueden sintetizar partiendo de compuestos de cetona que incluyen un anillo heteroarilo. Muchos compuestos de cetona que incluyen un anillo heteroarilo están disponibles en el mercado y/o se sintetizan fácilmente. Ejemplos de tales compuestos disponibles en el mercado son 2-benzoilpiridina, di-2-piridil cetona y 2-benzoiltiofeno.

Los compuestos de cetona de fórmula (IV) en la que R es distinto de arilo o heteroarilo se pueden sintetizar partiendo de la cetona apropiada $R^B C(=O)R^A$, en la que R^A es arilo o heteroarilo y R^B se selecciona entre hidrógeno, alcoxi C_{1-10} , arilo, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3_3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo. Ejemplos de tales cetonas disponibles en el mercado incluyen benzaldehído, 2,2-Dimetilpropiofenona (es decir *tert*-butil fenil cetona) y 2,2,2-trifluoro-acetofenona.

La presente invención se ilustra de forma adicional en Ejemplos que siguen a continuación:

20 Ejemplos

Se prepararon [4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol (5) y éster de 4-(diazofenilmetil)-bencilo del ácido 7-Oxabiciclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxílico (7) se funcionalizaron y los polímeros como se muestra en el Esquema 1.



Esquema 1

25 Ejemplo de referencia 1: Preparación de 4-Bromometilbenzofenona (2)

Una mezcla en agitación de 4-metilbenzofenona (1) (15,0 g, 76 mmol) y N-bromosuccinimida (14,2 g, 80 mmol) en cloroformo (100 ml) se calentó a reflujo durante 18 h con una bombilla de 100 W alumbrando a 2 cm del matraz. La mezcla de reacción se enfrió, se lavó con agua y se concentró al vacío. El sólido resultante se lavó con éter dietílico para proporcionar **2** (15,1 g, 72%) en forma de un sólido de color blanco; δ_H ($CDCl_3$) 4,55 (2H, s, CH_2Br), 7,46-7,84 (9H, m, Ar-H).

Ejemplo de referencia 2: Preparación de 4-Hidroximetil benzofenona (3)

A una suspensión de **2** (6,0 g, 22 mmol) en una mezcla de 1,4-dioxano (60 ml) y agua (60 ml) se añadió carbonato de calcio (10,8 g, 110 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 18 h, se concentró al vacío y el residuo se

repartió entre DCM y agua. La fase orgánica se recogió, se secó sobre MgSO_4 , se concentró al vacío y a continuación se recrystalizó en éter dietílico para proporcionar **3** (4,1 g, 89%) en forma de un sólido de color blanco; P.F. 59-61 °C (Lit 61-64 °C); δ_{H} (CDCl_3) 3,14 (s, 1H, CH_2OH), 4,75 (s, 2H, CH_2OH), 7,41-7,49 (m, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 7,54-7,58 (m, 1H, 4'-H), 7,72-7,76 (m, 4H, 2-, 2'-, 6-, 6'-H) ppm; δ_{C} (CDCl_3) 64,4 (CH_2OH), 126,4 (3'-, 5'-C), 128,3 (3-, 5-C), 130,0, 130,4 (2-, 2'-, 6-, 6'-C), 132,5 (4'-C), 136,4, 137,5 (1-, 1'-C), 140,0 (4-C), 196,9 ($\text{Ar}_2\text{C}=\text{O}$) ppm; ν_{max} (película fina) 3406, 3058, 2921, 1655, 1279 cm^{-1} ; m/z (ES^-) 211 ($[\text{M}-\text{H}]$ 100%), 183(45%).

Ejemplo 1: Preparación de [4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol (5)

Hidrazona de la 4-Hidroximetilbenzofenona (4)

Se preparó 4-Bromometilbenzofenona (2) como se ha descrito en el Ejemplo de Referencia 1. Se convirtió 4-Bromometilbenzofenona (2) en 4-Hidroximetilbenzofenona (3) como se ha descrito en el Ejemplo de Referencia 2. A una solución de **3** (2,5 g, 12 mmol) en etanol (20 ml) se añadió hidrato de hidrazina (2,9 g 59 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 24 h y a continuación se concentró al vacío. El residuo se repartió entre DCM y agua y se recogió la fase orgánica y se concentró para producir **4** (2,6 g, 98%) en forma de una mezcla de los isómeros cis y trans y en forma de un semisólido de color amarillo; δ_{H} (CDCl_3) 2,84, 3,09 (2 x s a, 1H, OH), 4,51, 4,61 (2 x s, 2H, CH_2OH), 5,32 (s a, 2H, NNH_2), 7,13-7,17 (m, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 7,30-7,43 (m, 5H, 2-, 2'-, 4'-, 6-, 6'-H) ppm; δ_{C} (CDCl_3) 64,4, 64,6 (2 x CH_2OH), 126,4, 126,6, 127,7, 128,0, 128,1, 128,6, 128,8, 128,9, 129,3 (Ar-C), 131,8, 132,7 (2 x 1'-C), 137,5, 138,2 (2 x 1-C), 141,0, 141,8 (2 x 4'-C), 149,2 (C=N) ppm; ν_{max} (película fina) 3384, 2870, 1583, 1444, 1412, 1015 cm^{-1} ; encontrado (ES^+) 227,1180, $\text{C}_{14}\text{H}_{15}\text{N}_2\text{O}$ requiere 227,1179.

[4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol (5)

A una mezcla de óxido de mercurio (II) (2,9 g, 13 mmol), sulfato sódico (2,2 g, 15 mmol) e hidróxido potásico saturado en etanol (4 ml) se añadió una solución de **4** (2,6 g, 11 mmol) en THF seco (20 ml). La mezcla se agitó en la oscuridad durante 2 h y a continuación se filtró a través de una capa de celita. La concentración del filtrado al vacío proporcionó **5** (2,4 g, 100%) en forma de un aceite de color rojo oscuro; δ_{H} (CDCl_3) 4,69 (s, 2H, CH_2OH), 7,29-7,31 (m, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 7,39-7,41 (m, 5H, 2-, 2'-, 4'-, 6-, 6'-H) ppm; δ_{C} (CDCl_3) 64,8 (CH_2OH), 125,1, 125,2 (3-, 3'-, 5-, 5'-C), 125,6 (4'-C), 127,9, 129,1 (2-, 2'-, 6-, 6'-C), 128,9, 129,4 (1-, 1'-C), 138,2 (4-C) ppm; ν_{max} (película fina) 3346, 2872, 2038, 1511, 1493 cm^{-1} ; m/z (FI^+) 224 ($[\text{M}^4]$, 100%); encontrado (FI^+) 224,0949, $\text{C}_{14}\text{H}_{12}\text{N}_2\text{O}$ requiere 224,0950.

Ejemplo 2: Preparación de hidroxil polímero (6)

Se preparó [4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol (5) como se ha descrito en el Ejemplo 1. Una solución de **5** en THF se revistió sobre el polímero y se calentó a 120 °C durante 10 min, y a continuación se lavó con acetona para producir el polímero funcionalizado con hidroxilo **6**.

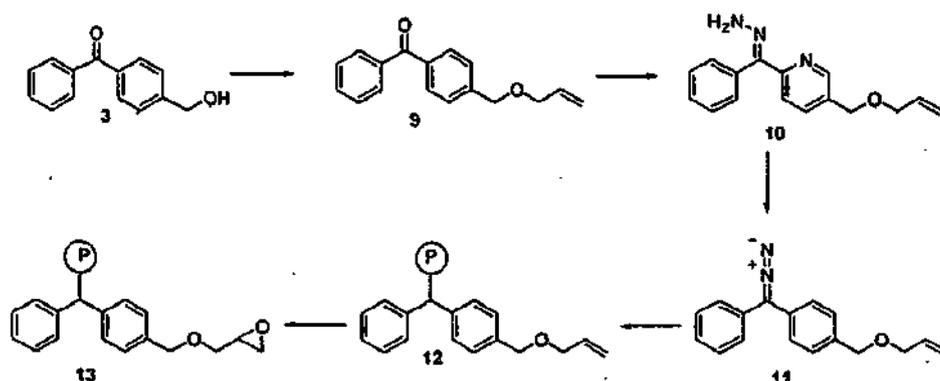
Ejemplo 3: Preparación del éster de 4-(diazofenilmetil)-bencilo del ácido 7-Oxa-biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxílico (7)

Se preparó [4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol (5) como se ha descrito en el Ejemplo 1. A una solución de **5** (5 g, 22 mmol) en tolueno seco (50 ml) y trietilamina seca (6,7 g, 66 mmol) a 0 °C se añadió una solución de cloruro de 7-oxabicyclo [2,2,1]heptano-2-carbonilo (7,0 g, 44 mmol) en tolueno seco. La mezcla se agitó a 0 °C durante 2 h y a continuación se inactivó con carbonato sódico acuoso saturado (50 ml). La fase orgánica se separó y se secó sobre MgSO_4 para producir **7** en forma de una solución en tolueno de color rojo.

Ejemplo 4: Preparación de polímero de acrilato (8)

Se preparó éster de 4-(diazofenilmetil)-bencilo del ácido 7-Oxa-biciclo[2,2,1]hept-5-eno-2-carboxílico (7) como se ha descrito en el Ejemplo 3. Una solución de **7** en tolueno se revistió sobre el polímero y se calentó a 120 °C durante 15 min, y a continuación se lavó con acetona para producir el polímero funcionalizado con acrilato **8**.

Se preparó 1-(aliloximetil)-4-(diazofenilmetil)benceno (11) y se funcionalizaron los polímeros como se muestra en el Esquema 2.



Esquema 2

Ejemplo 5: Preparación de 1-(aliloximetil)-4-(diazofenil)metil)benceno (11)

4-(Aliloximetil)benzofenona (9)

5 Se preparó 4-Bromometilbenzofenona (2) como se ha descrito en el Ejemplo de Referencia 1. Se convirtió 4-Bromometilbenzofenona (2) en 4-Hidroxilmetilbenzofenona (3) como se ha descrito en el Ejemplo de Referencia 2. A una solución de **3** (0,5 g, 3,4 mmol) en THF seco (10 ml) se añadió hidruro sódico (0,3 g, dispersión al 60% en aceite mineral, 6,7 mmol). La mezcla se agitó durante 5 min, y a continuación se añadió bromuro de alilo (0,8 g, 6,7 mmol). La mezcla se agitó durante 18 h y a continuación se inactivó con agua y se concentró al vacío. El residuo se repartió
 10 entre DCM y agua, se recogió la fase orgánica, se secó sobre MgSO₄ y se concentró. Se retiró una impureza aceite mineral usando un tapón de sílice eluyendo con gasolina y a continuación con acetato de etilo para producir **9** (0,6 g, 92%) en forma de un aceite de color amarillo; δ_{H} (CDCl₃) 4,08 (dt, 2H, $J = 1,4, 5,5$ Hz, OCH₂CH=CH₂), 4,60 (s, 2H, ArCH₂O), 5,24 (ddt, 1H, $J = 1,4, 3,2, 10,3$ Hz, OCH₂CH=CHH), 5,34 (ddt, 1H, $J = 1,4, 3,2, 17,3$ Hz, OCH₂CH=CHH), 5,88-6,08 (m, 1H, OCH₂CH=CHH), 7,42-7,50 (m, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 7,54-7,62 (m, 1H, 4'-H), 7,78-7,82 (m, 4H, 2-, 2'-, 6-, 6'-H) ppm; δ_{C} (CDCl₃) 71,4, 71,3 (ArCH₂O), 117,3 (OCH₂CH=CH₂), 127,0, 128,1 (3-, 3'-, 5-, 5'-C), 129,8, 130,1 (2-, 2'-, 6-, 6'-C), 132,2 (4'-C), 134,3 (OCH₂CH=CH₂), 136,6, 137,5 (1-, 1'-C), 143,1 (4-C), 196,2 (C=O) ppm; ν_{max} (película fina) 3061, 2855, 1658, 1609, 1447, 1412, 1278, 1089, 924 cm⁻¹; m/z (EI⁺) 252 ([M]⁺, 85%), 222 (100%); encontrado 252,1158, C₁₇H₁₆O₂ requiere 252,1150.

[(4-(Aliloximetil)fenil)(fenil)metileno]hidrazina (10)

20 A una solución de **9** (1,09 g, 4,3 mmol) en metanol (10 ml) se añadió hidrato de hidrazina (1,08 g 20 mmol). La mezcla se calentó a reflujo durante 48 h y a continuación se concentró al vacío. El residuo se repartió entre DCM y agua, se recogió la fase orgánica y se concentró para producir **10** (1,10 g, 98%) en forma de una mezcla de los isómeros cis y trans y en forma de un aceite de color amarillo; δ_{H} (CDCl₃) 4,03, 4,13 (2 x dt, 2H, $J = 1,4, 5,6$ Hz, OCH₂CH=CH₂), 4,52, 4,60 (2 x s, 2H, ArCH₂O), 5,20, 5,27 (ddd, 1H, $J = 1,4, 3,0, 10,4$ Hz, OCH₂CH=CHH), 5,32, 5,37 (ddd, 1H, $J = 1,4, 3,2, 17,3$ Hz, OCH₂CH=CHH), 5,45 (s a, 2H, NNH₂), 5,91-6,06 (m, 1H, OCH₂CH=CH₂), 7,28-7,31 (m, 4H, 3-, 3'-, 5-, 5'-H), 7,46-7,55 (m, 5H, 2-, 2'-, 4'-, 6-, 6'-H) ppm; δ_{C} (CDCl₃) 70,1, 71,5, 71,7 (ArCH₂O), 117,0, 117,3 (OCH₂CH=CH₂), 126,3, 126,4, 127,4, 128,0, 128,5, 128,7, 129,3 (Ar-C), 134,4, 134,6 (2 x OCH₂CH=CH₂), 137,7, 138,1, 139,1 (Ar-C), 148,7 (C=N) ppm; ν_{max} (película fina) 3404, 3289, 3057, 2855, 1612, 1444, 1411, 1277, 1083 cm⁻¹; m/z (ES⁺) 267 ([M+H]⁺, 100%); encontrado (ESI⁺) 267,1492, C₁₇H₁₉N₂O requiere 267,1492.

1-(aliloximetil)-4-(diazofenil)metil)benceno (11)

A una mezcla de óxido de mercurio (II) (3,1 g, 14 mmol), sulfato sódico (2,4 g, 16 mmol) e hidróxido potásico saturado en etanol (3 ml) se añadió una solución de **10** (3,2 g, 12 mmol) en THF seco (20 ml). La mezcla se agitó en la oscuridad durante 2 h y a continuación se filtró a través de una capa de celita. La concentración del filtrado al vacío proporcionó **11** (3,1 g, 100%) en forma de un aceite de color rojo oscuro; δ_{H} (CDCl₃) 3,90-3,94 (m, 2H, OCH₂CH=CH₂), 4,38 (s, 2H, ArCH₂O), 5,05-5,26 (m, 2H, OCH₂CH=CH₂), 5,74-5,94 (m, 1H, OCH₂CH=CH₂), 7,12-7,36 (m, 9H, Ar-H) ppm; δ_{C} 71,0, 71,6 (OCH₂CH=CH₂, ArCH₂O), 117,0 (OCH₂CH=CH₂), 124,9, 125,0, 125,4, 128,5, 129,0 (Ar-C), 129,8, 130,1 (1-, 1'-C), 134,5 (OCH₂CH=CH₂), 135,6 (4-C) ppm; ν_{max} (película fina) 3029, 2855, 2038, 1596, 1512, 1494, 1085 cm⁻¹; m/z (FI⁺) 264 ([M]⁺, 70%), 252 (100%), 196 (35%); encontrado (FI⁺) 264,1250, C₁₇H₁₆N₂O requiere 264,1263.

Ejemplo 6: Preparación de polímero de olefina (12)

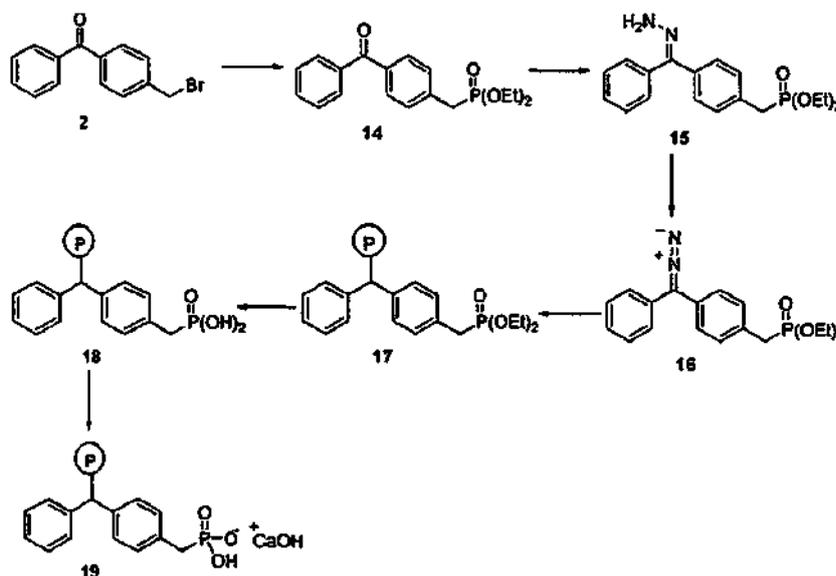
Se preparó 1-(aliloximetil)-4-(diazofenil)metil)benceno (11) como se ha descrito en el Ejemplo 5. Una solución de **11**

en THF se revistió sobre el polímero y se calentó a 120 °C durante 15 min, y a continuación se lavó con acetona para producir el polímero funcionalizado con olefina **12**.

Ejemplo 7: Preparación de polímero de epóxido (**13**)

5 Se preparó el polímero funcionalizado con olefina **12** como se ha descrito en el Ejemplo 6. A un matraz que contiene el polímero funcionalizado con olefina **12** se añadió una solución de ácido meta-cloroperbenzoico en DCM. El polímero se impregnó durante 20 h y a continuación se filtró y se lavó con DCM y agua para producir el polímero funcionalizado con epóxido **13**.

Se preparó éster de dietilo del ácido [4-(Diazo-fenil-metil)-bencil]fosfónico (**16**) y se funcionalizaron los polímeros como se muestra en el Esquema 3.



10

Esquema 3

Ejemplo 8: Preparación de éster de dietilo del ácido [4-(Diazo-fenil-metil)-bencil]fosfónico (**16**)

Éster de dietilo del ácido 4-(Benzoil bencil)fosfónico (**14**).

15 Se preparó 4-Bromometilbenzofenona (**2**) como se ha descrito en el Ejemplo de Referencia 1. Una solución de **2** (7,8 g, 28 mmol) en fosfito de trietilo (20 ml) se calentó a reflujo durante 4 h y a continuación se concentró el vacío. El residuo se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice eluyendo con un 65% de acetato de etilo: gasolina para producir **14** (8,1 g, 86%) en forma de un aceite de color amarillo pálido; δ_H (CDCl₃) 1,24 (6H, dt, $J_{H-N} = 7,1$ Hz, $J_{H-P} = 3,6$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 3,22 (2H, d, $J_{H-P} = 22,1$ Hz, ArCH₂P), 4,04 (4H, c, $J_{H-H, H-P} = 7,1$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 7,47-7,78 (9H, m, Ar-H) ppm; δ_C (CDCl₃) 16,4 (d, $J_{C-P} = 4,9$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 33,9 (d, $J_{C-P} = 137,5$ Hz, ArCH₂P), 62,3 (d, $J_{C-P} = 7,0$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 128,3 y 129,7 (3-, 5-, 3'-, 5'-C), 130,3 y 132,3 (2-, 6-, 2'-, 6'-C), 132,4 (4'-C), 136,1 y 136,7 (1-, 1'-C), 137,5 (4-C), 196,2 (Ar₂CO) ppm; δ_P (CDCl₃) 26,47 ppm; ν_{max} (película fina) 2984 (C-H_{st}), 1657 (C=O_{st}), 1278 (P=O_{st}), 1026 (P-O_{st}) cm⁻¹; m/z (ES⁺) 333 ([M+H]⁺ 5%), 355 ([M+Na]⁺ 10%), 391 ([M+NH₄+MeCN]⁺ 100%), 687 ([M₂+Na]⁺ 30%).

Éster de dietilo del ácido [4-(Hidrazono-fenil-metil)-bencil]fosfónico (**15**)

A una solución de **14** (2,2 g, 6,6 mmol) en metanol (20 ml) se añadió hidrato de hidrazina (10 ml). La mezcla se calentó a reflujo durante 6 h y a continuación se concentró en vacío. El residuo se repartió entre DCM y agua y se recogió la fase orgánica y se concentró para producir **15** (2,3 g, 100%) en forma de una mezcla de los isómeros cis y trans y en forma de un aceite de color amarillo; δ_H (CDCl₃) 1,23 (6H, dt, $J_{H-H} = 7,1$ Hz, $J_{H-P} = 3,0$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 1,27 (6H, dt, $J_{H-H} = 7,1$ Hz, $J_{H-P} = 3,0$ Hz, 2 x CH₂CH₃'), 3,12 (2H, d, $J_{H-P} = 17,6$ Hz, ArCH₂P), 3,23 (2H, d, $J_{H-P} = 17,6$ Hz, ArCH₂P'), 4,08 (4H, m, 2 x CH₂CH₃), 5,44 (2H, s a, NH₂), 7,47-7,78 (9H, m, Ar-H) ppm; δ_C (CDCl₃) 16,3 (d, $J_{C-P} = 6,0$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 16,4 (d, $J_{C-P} = 6,2$ Hz, 2 x CH₂CH₃'), 33,4 (d, $J_{C-P} = 137,9$ Hz, ArCH₂P), 33,4 (d, $J_{C-P} = 138,9$ Hz, ArCH₂P'), 62,1 (m, 2 x CH₂CH₃), 126,4-138,4 (Ar-C), 148,3 y 148,4 (Ar₂CNNH₂) ppm; δ_P (CDCl₃) 26,04, 26,26 ppm; ν_{max} (película fina) 3387 (N-H_{st}), 2983 (C-H_{st}), 1611 (C=N_{st}), 1234 (P=O_{st}), 1023 (P-O_{st}) cm⁻¹; m/z (ES⁺) 347,16 ([M+H]⁺ 60%), 26919 ([M+Na]⁺ 60%), 405,28 ([M+NH₄+MeCN]⁺ 100%); encontrado (ES⁺) 347,1541, C₁₈H₂₄N₂O₃P

35

requiere 347,1525.

Éster de dietilo del ácido [4-(Diazo-fenil-metil)-bencil]fosfónico (16)

A una mezcla de óxido de mercurio (II) (0,21 g, 0,97 mmol), sulfato sódico (0,16 g, 1,1 mmol) e hidróxido potásico saturado en etanol (0,2 ml) se añadió una solución de **15** (0,28 g, 0,81 mmol) en THF seco (20 ml). La mezcla se agitó en la oscuridad durante 1 h y a continuación se filtró a través de un filtro de celita. La concentración del filtrado al vacío proporcionó **16** (0,25 g, 89%) en forma de un aceite de color rojo oscuro; δ_H (CDCl₃) 1,28 (6H, d, $J_{H-H} = 7,1$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 3,16 (2H, d, $J_{H-P} = 21,7$ Hz, ArCH₂P), 3,98-4,13 (4H, m, 2 x CH₂CH₃), 7,15-7,43 (9H, m, Ar-H) ppm; δ_C (CDCl₃) 16,4 (d, $J_{C-P} = 6,0$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 33,3 (d, $J_{C-P} = 138,2$ Hz, ArCH₂P), 62,1 (d, $J_{C-P} = 6,8$ Hz, 2 x CH₂CH₃), 125,1, 125,2, 125,2, 125,6, 129,1 (Ar-C), 129,4 (4-C), 130,4 y 130,5 (1-, 1'-C) ppm; δ_P (CDCl₃) 26,37 ppm; ν_{max} (película fina) 2982 (C-H_{st}), 2039 (C=N=N_{st}), 1248 (P=O_{st}), 1027 (P-O_{st}) cm⁻¹; m/z (ES⁺) 403 ([M+NH₄+MeCN]⁺ 100%); encontrado (FI⁺) 344,1778, C₁₈H₂₁N₂O₃P requiere 344,1290.

Ejemplo 9: Preparación de polímero de éster de fosfonato (17)

Se preparó éster de dietilo del ácido [4-(Diazo-fenil-metil)-bencil]fosfónico (16) como se ha descrito en el Ejemplo 8. Una solución de **16** en DCM se revistió sobre el polímero y se calentó a 100 °C durante 10 min, y a continuación se lavó con DCM para producir el polímero funcionalizado **17**.

Ejemplo 10: Preparación de polímero de ácido fosfónico (18)

Se preparó el polímero de éster de fosfonato (17) como se ha descrito en el Ejemplo 9. A un matraz que contiene el polímero de éster de fosfonato **17** se añadió ácido clorhídrico 1 M. La mezcla se agitó durante 18 h, se filtró y el polímero se lavó con agua para producir el ácido fosfónico polimérico **18**.

Ejemplo 11: Preparación de polímero de sal de calcio de ácido fosfónico (19)

Se sumergió el ácido fosfónico polimérico **18** en una solución acuosa de hidróxido de calcio durante 6 h, y a continuación se lavó con agua para producir el polímero de sal de calcio de ácido fosfónico **19**.

Ejemplo 12: Revestimiento y Adhesión de 6 y 8

A una muestra de polímero tratado (6 u 8) se añadió el revestimiento necesario. Se colocó en la parte superior una segunda lámina de polímero no funcionalizado y el laminado se aplanó usando un rodillo. El material compuesto se curó (usando calor y/o luz), se separaron las láminas y se ensayó el revestimiento para la adhesión usando un ensayo de cinta adhesiva y un ensayo de cinta adhesiva de trama cruzada.

Tabla 2: Resultados del Ensayo de cinta adhesiva y del ensayo de trama cruzada para 6 y 8

Ensayo	Sistema	Revestimiento	Condiciones	Ensayo de cinta adhesiva	Ensayo de trama cruzada
1	6	Laromer 5000	Cura UV, a continuación 5 min a 140 °C	Aprobado	Aprobado
2	6	Mezcla de revestimiento catiónico 1	Cura UV	Aprobado	Aprobado
3	8	Mezcla de revestimiento de acrilato 2	Cura UV	Aprobado	Fallo

Los dos últimos ensayos (Ensayos 2 y 3) se repitieron sobre un material de blanco, y en ambos casos el resultado fue un fallo. En base a la experiencia, el primer ensayo (Ensayo 1) también habría fallado si se hubiera repetido usando un material de blanco.

Descripción del Ensayo de cinta adhesiva:

Se adhirió una tira de cinta adhesiva a los polímeros tratados. En cada caso se aseguró la cinta adhesiva mediante lijado con una herramienta de filo suave, y a continuación la tira se arrancó rápidamente. Un "aprobado" ocurre cuando la parte superior de la capa laminada permanece sujeta.

Descripción del Ensayo de trama cruzada:

Se arañaron con una cuchilla afilada los polímeros tratados con una serie de marcas en forma de "X", y a continuación se adhirió una tira de cinta adhesiva. En cada caso se aseguró la cinta adhesiva mediante lijado con una herramienta de filo suave, y a continuación la tira se arrancó rápidamente. Un "aprobado" ocurre cuando la parte superior de la capa laminada permanece sujeta.

- 5 Se proporciona una descripción completa del Ensayo de cinta adhesiva y del Ensayo de trama cruzada en ASTM D3359, que describe un método estándar para la aplicación y realización de estos ensayos.

Ejemplo 13: Biocompatibilidad contra una línea celular MG63 de osteosarcoma humano

Estudio de proliferación AlamarBlue™:

- 10 Se sembraron las células con 5×10^3 células por 10 x 10 mm de membrana y se mantuvieron en cultivo durante un período de dos semanas. Dentro de este período de cultivo *in vitro*, se realizó el ensayo de AlamarBlue™ en los puntos de tiempo del día 5, día 8 y día 13. El estudio se realizó sobre una membrana de polímero Hybond-N sin modificar (control), así como sobre una membrana Hybond-N funcionalizada con ácido fosfónico (18) y sobre una membrana Hybond-N funcionalizada con sal de calcio de ácido fosfónico (19). Los resultados se muestran en la Figura 1, en la que el control se indica por "C", y en la siguiente Tabla 3. La membrana Hybond-N funcionalizada con ácido fosfónico (18) se preparó como se ha descrito en los Ejemplos 9 y 10, usando una membrana Hybond-N como polímero. La membrana Hybond-N funcionalizada con sal de calcio de ácido fosfónico (19) se preparó como se ha descrito en los Ejemplos 9, 10 y 11 usando una membrana Hybond-N como polímero.

Tabla 3: Resultados del estudio de proliferación AlamarBlue™ sobre el polímero Hybond-N sin modificar (control) y sobre el polímero Hybond-N modificado (18 y 19)

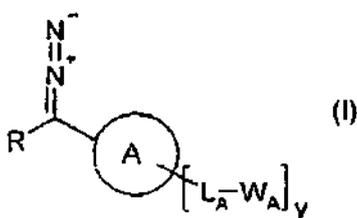
Tiempo/días	Control (valor medio de URF)	18/ (valor medio de URF)	19/ (valor medio de URF)
5	1233,64	496,07	557,38
8	1962,44	1092,87	1961,33
13	3042,34	3288,06	3896,38

20

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para la producción de un sustrato que tiene una superficie adhesiva, cuyo proceso comprende:

- 5 (a) poner el contacto un sustrato con un precursor de carbeno, cuyo precursor de carbeno es un compuesto de la siguiente fórmula (I):



en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

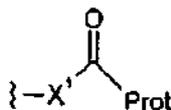
- 10 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

- 15 W_A es un grupo que comprende: un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo;

- 20 un "grupo funcional adhesivo" es OH; SH; NH_2 ; un grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático; un grupo epóxido; o un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, cuyo grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y $C(O)NH_2$;

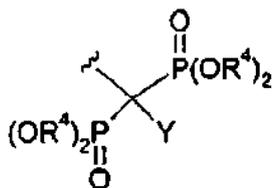
un "grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo" es

- 25 - un grupo OH;
- un grupo que tiene la estructura $-NH(R'')$, en la que R'' se selecciona entre H, alquilo C_{1-6} y arilo;
- 30 - un grupo que comprende un doble enlace carbono-carbono alifático;
- un grupo que tiene la siguiente estructura:



- 30 en la que X' es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O, en la que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

- un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, cuyo precursor es $P(=O)(OR^4)_2$ o bien



en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 ;

R se selecciona entre hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^1_3 , en el que cada R^1 se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente;

con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ; y

(b) bien:

(i) cuando W_A o W_B comprende un grupo funcional adhesivo, generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, proporcionando de esa manera dicho sustrato que tiene una superficie adhesiva;

o bien

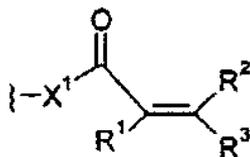
(ii) cuando W_A o W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, y (c) convertir dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo proporcionando de esa manera dicho sustrato que tiene una superficie adhesiva.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que bien W_A o bien W_B comprende un grupo funcional adhesivo.

3. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2 en el que bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, cuyo grupo que es un precursor se selecciona entre -OH y $-NH(R'')$, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo,

en el que la etapa (c) del proceso comprende la reacción de dicho -OH o $-NH(R'')$ con $Hal-C(O)C(R^1)=CR^2R^3$, en el que Hal es un grupo saliente adecuado y R^1 , R^2 y R^3 , que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, alquiltio C_{1-10} y ariltio,

convirtiendo de ese modo dicho -OH o $-NH(R'')$ en un grupo funcional adhesivo que tiene la siguiente estructura:

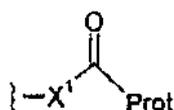


en la que X^1 es O ó $N(R'')$.

4. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 en el que bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, cuyo grupo que es un precursor contiene un doble enlace carbono-carbono alifático, en el que la etapa (c) del proceso comprende la oxidación de dicho doble enlace carbono-carbono alifático para formar un grupo epóxido, convirtiendo de ese modo dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo epóxido.

5. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo y en el que la etapa (b), de generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, se combina con la etapa (c), de convertir dicho grupo que es un precursor en un grupo funcional adhesivo.

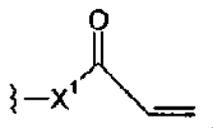
6. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que bien W_A o bien W_B comprende un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo que tiene la siguiente estructura:



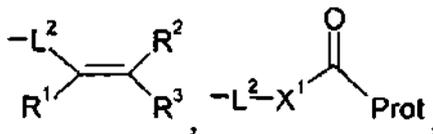
en la que:

X^1 y Prot son como se han definido en la reivindicación 1; y

10 dicho grupo funcional adhesivo, en el que se convierte el grupo que es un precursor, tienen la siguiente estructura:

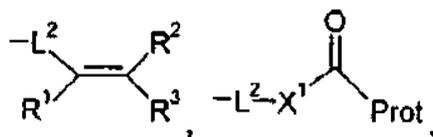


7. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que W_A y W_B se seleccionan independientemente entre:



15 $-\text{L}^2\text{-OH}$, $-\text{L}^2\text{-NH}_2$, $-\text{L}^2\text{-SH}$, $-\text{L}^2\text{-M}$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo,

en los que en dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están cada uno sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre:



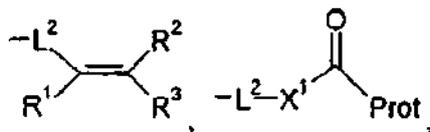
20 $-\text{L}^2\text{-OH}$, $-\text{L}^2\text{-NH}_2$, $-\text{L}^2\text{-SH}$ y $-\text{L}^2\text{-M}$, y en los que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $\text{N(R}^n\text{)}$, O, S o arileno, en el que R^n es como se ha definido en la reivindicación 1;

X^1 es un enlace sencillo, $\text{C(R}^n\text{)(R}^m\text{)}$, $\text{N(R}^n\text{)}$ u O, en los que R^n es como se ha definido en la reivindicación 1 y R^m es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-\text{CH}=\text{CH}_2$, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

25 L^2 es un enlace sencillo, alquileno C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileno C_{1-6} - o -alquileno C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $\text{N(R}^n\text{)}$, O, S o arileno, en el que R^n es como se ha definido en la reivindicación 1, con la condición de que cuando L^2 es un enlace sencillo

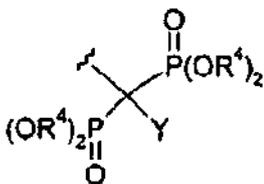
los grupos



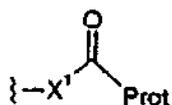
-L²-OH, -L²-NH₂ y -L¹-SH pueden no estar unidos directamente a X;

R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀ y ariltio; y

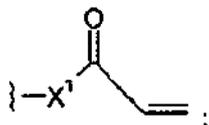
M se selecciona entre un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica, y un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica; en el que el grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica es un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂; y en el que dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es P(=O)(OR⁴)₂ o bien:



en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂; con la condición de que cuando W_A o W_B comprenda el grupo:

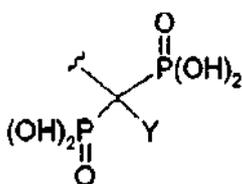


la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo en la siguiente estructura:



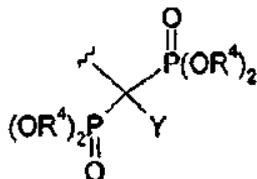
y

con la condición de que cuando W_A o W_B comprenda dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo que es un precursor en el correspondiente grupo ácido fosfónico que tiene la estructura -P(=O)(OH)₂ o:

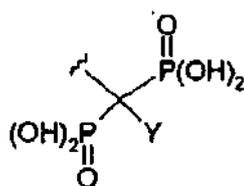


en la que Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂.

8. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 7 en el que W_A o W_B comprende dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, cuyo grupo es $P(=O)(OR^4)_2$ o bien:



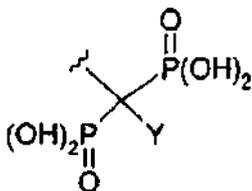
5 y la etapa (c) del proceso comprende la conversión de dicho grupo que es un precursor en el correspondiente grupo ácido fosfónico que tiene la estructura $-P(=O)(OH)_2$ o:



en la que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 .

9. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 que comprende de forma adicional la etapa de:

10 (d) convertir dicho grupo ácido fosfónico que tiene la estructura $-P(=O)(OH)_2$ o:



en la que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 , en una sal de dicho grupo ácido fosfónico.

10. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 en el que dicho grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica se selecciona entre:

- (i) $-C(=O)OH$;
- (ii) $-CY(COOH)_2$;
- (iii) $-S(=O)_2OH$;
- (iv) $-CY[S(=O)_2OH]_2$;
- (v) $-C(=O)NH_2$;
- (vi) $-CY[C(=O)NH_2]_2$;
- (vii) $-S(=O)_2NH_2$; y
- (viii) $-CY(S(=O)_2NH_2)_2$,

en el que Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 .

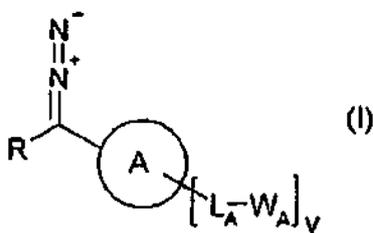
25 11. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 10 en el que dicho grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es un grupo que tiene la estructura $-C(=O)OH$;

$-CY(COOH)_2$; $-S(=O)_2OH$ o $-CY[S(=O)_2OH]_2$, en las que Y es como se ha definido en la reivindicación 10, y el

proceso adicional que comprende la etapa de la conversión de dicho grupo en una sal de dicho grupo.

12. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 o la reivindicación 11 en el que la sal es una sal de calcio.

13. Un compuesto precursor de carbeno de la siguiente fórmula (I):



5 en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

10 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C₁₋₂₀ que ésta opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en el que W_A es:

15 - un grupo seleccionado entre: -L²-SH, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo, y heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con -L²-OH, -L²-NH₂ o -L²-SH, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquileo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileo C₁₋₆- o -alquileo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno;

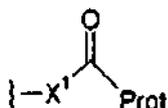
20 - un grupo que comprende una pluralidad de restos -OH, -NH₂ o -SH;

- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

25 - un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂;

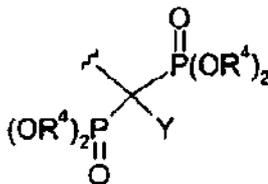
- un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



30 en la que X¹ es un enlace sencillo, C(R")(R""), N(R") u O, en la que R" y R"" se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

- un grupo que comprende -P(=O)(OR⁴)₂

o

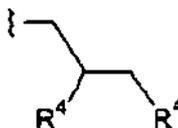


en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, -OH, -SH o NH_2 ;

5 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3 , en el que cada R^3 se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R sea distinto de CF_3 ;

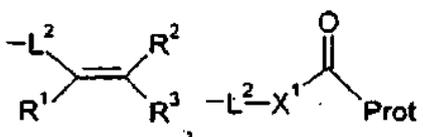
10 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A .

15 14. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 13 en el que dicho grupo que comprende una pluralidad de restos -OH, $-NH_2$ o -SH es un poliol, un politiol, un grupo que contiene una pluralidad de grupos amino, o un grupo de la siguiente estructura:



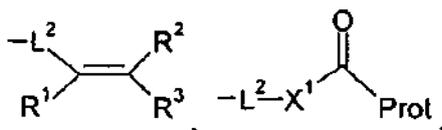
en la que cada R^4 , que puede ser el mismo o diferente, es OH, NH_2 o SH.

20 15. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 14 en el que W_A y W_B se seleccionan independientemente entre:



$-L^2-SH$, L^2-M , alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo,

en los que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están cada uno sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre:

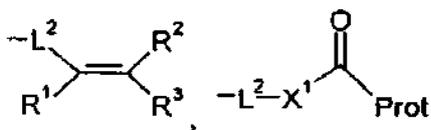


25 $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$, $-L^2-SH$ y $-L^2-M$, y en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, en el que R'' es como se ha definido en la reivindicación 13;

X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O, en el que R'' es como se ha definido en la reivindicación 13 y R''' es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

30 Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

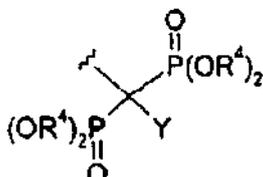
L² es un enlace sencillo, alquileo C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileo C₁₋₆- o -alquileo C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno, en el que Rⁿ es como se ha definido en la reivindicación 1, con la condición de que cuando L² es un enlace sencillo los grupos



5 y -L²-SH pueden no estar unidos directamente a X;

R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀ y ariltio; y

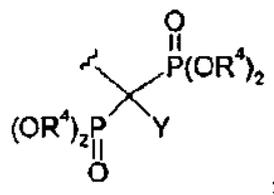
10 M se selecciona entre un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica, y un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, en el que M es un grupo que comprende uno o más que cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida y C(O)NH₂, o en el que M es -P(=O)(OR⁴)₂ o



15 en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂.

16. Un compuesto de acuerdo con la reivindicación 15 en el que M se selecciona entre:

- (a) -P(=O)(OR⁴)₂;
- (b)



- 20 (c) -C(=O)OH;
- (d) -CY(COOH)₂;
- (e) -S(=O)₂OH;
- (f) -CY[S(-O)₂OH]₂;
- (g) -C(=O)NH₂;
- 25 (h) -CY[C(=O)NH₂]₂;
- (i) -S(=O)₂NH₂; y
- (j) -CY[S(=O)₂NH₂]₂,

en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂.

17. Un proceso para la producción de un sustrato que tiene una superficie funcionalizada,
30 cuyo proceso comprende:

(a) poner en contacto el sustrato con un precursor de carbeno, cuyo precursor de carbeno es un compuesto como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16; y

(b) generar un carbeno intermedio reactivo a partir del precursor de carbeno de modo que reaccione con el sustrato para funcionalizar la superficie, produciendo de esa manera dicho sustrato que tiene una superficie funcionalizada.

5

18. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 7 o un compuesto de acuerdo con la reivindicación 13 o la reivindicación 15 en los que el compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) se selecciona entre:

10

[4-(Diazo(fenil)metil)fenil]metanol, éster de 4-(diazofenilmetil)bencilo del ácido 7-oxa-biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2-carboxílico, 1-(aliloximetil)-4-(diazofenilmetil)benceno y éster de dietilo del ácido [4-(Diazofenilmetil)bencil]fosfónico.

19. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, 17 y 18 en el que el sustrato comprende un polímero, un material inorgánico, un pigmento, una nanopartícula, una micropartícula, tejido, papel, una resina termoplástica o una resina termoestable.

15

20. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y 17 a 19 cuyo proceso comprende de forma adicional:

poner en contacto la superficie adhesiva de dicho sustrato, o una parte de la misma, con un adherendo, en condiciones que causen la adhesión de dicho sustrato a dicho adherendo.

20

21. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 20 en el que el adherendo comprende un polímero, un material inorgánico, un pigmento, una nanopartícula, una micropartícula, un tejido, papel, una resina termoplástica o una resina termoestable, una célula biológica o un tejido biológico.

25

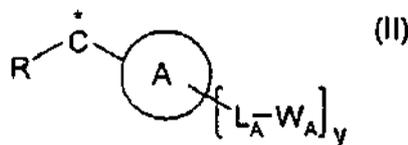
22. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 19 o la reivindicación 21 en el que el polímero se selecciona entre poliolefinas, poliésteres, resinas epoxi, poliacrilatos, poliacrílicos, poliamidas, poliimidas, poliestirénicos, politetrafluoroetileno, poliglicósidos, polipéptidos, policarbonatos, poliéteres, policetonas, cauchos, polisulfonas, poliuretanos, polivinilos, celulosa y copolímeros en bloque, y en el que la nanopartícula es C₆₀ o un nanotubo.

23. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 19 o la reivindicación 21 en el que el material inorgánico se selecciona entre óxido de silicio, óxido de aluminio, óxido de titanio, vidrio, una forma alotrópica de carbono, una sal metálica, un metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo, o una aleación de un metal distinto de un metal alcalino o de un metal alcalinotérreo.

30

24. Un sustrato que se puede obtener mediante el proceso de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y 17 a 23, con la condición de que R en dicho compuesto precursor de carbeno de fórmula (I) no sea CF₃.

25. Un sustrato que tiene una superficie funcionalizada, cuya superficie está funcionalizada con uno o más grupos de la siguiente fórmula (II):



35 en la que:

* es el punto de unión del grupo de fórmula (II) al sustrato;

A es un anillo arilo o heteroarilo;

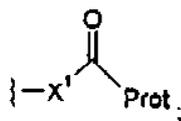
y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

40

L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C₁₋₂₀ que ésta opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional seleccionado entre: OH, NH₂, SH, M, un grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático, un grupo que contiene un grupo epóxido, y un grupo que tiene la

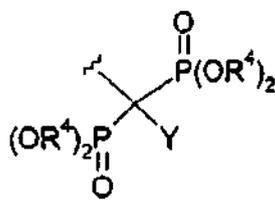
siguiente estructura:



X¹ es un enlace sencillo, C(Rⁿ)(R^m), N(Rⁿ) u O, en los que Rⁿ es como se ha definido anteriormente y R^m es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

- 5 Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2-1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

- 10 M es un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica, o M es un grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica; en el que el grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica, o a una sal metálica es un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂; y en el que dicho grupo que es un precursor de un grupo que es capaz de adherirse a un metal, a una aleación metálica o a una sal metálica es -P(=O)(OR⁴)₂ o bien:



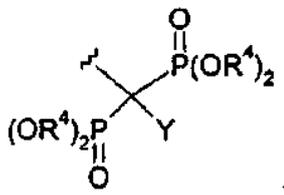
- 15 en el que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o -NH₂;

- 20 R se selecciona entre el hidrógeno, arilo, heteroarilo, alcoxi C₁₋₁₀, ariloxi, dialquil(C₁₋₁₀)amino, alquilamino, diarilamino, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio y CR³, en el que cada R¹ se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C₃₋₇, heterociclilo C₅₋₇ y alquilo C₁₋₆, cuyo alquilo C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(Rⁿ), O, S o arileno en el que Rⁿ es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R sea distinto que CF₃;

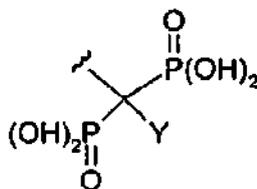
- 25 y con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-W_B, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A, y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A.

26. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 25 en el que M se selecciona entre:

- (i) -P(=O)(OR⁴)₂;
- (ii) -P(=O)(OH)₂ o una sal del mismo;
- 30 (iii)



(iv)



o una sal del mismo;

(v) -C(=O)OH o una sal del mismo;

5 (vi) -CY(COOH)₂ o una sal del mismo;

(vii) -S(=O)₂OH o una sal del mismo;

(viii) -CY[S(=O)₂OH]₂ o una sal del mismo;

(ix) -C(=O)NH₂;

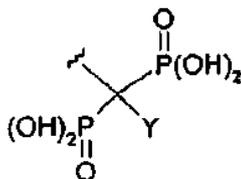
(x) -CY[C(=O)NH₂]₂;

10 (xi) -S(=O)₂NH₂; y

(xii) -CY[S(=O)₂NH₂]₂

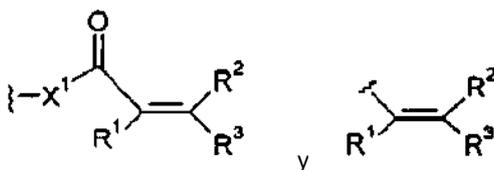
en los que R⁴ es alquilo C₁₋₆ o arilo; e Y es H, alquilo C₁₋₆, arilo, -OH, -SH o NH₂.

27. Un sustrato de acuerdo con la reivindicación 26 en el que M es una sal de calcio de un grupo que tiene cualquiera de las siguientes estructuras: -P(=O)(OH)₂, -C(=O)OH, -CY(COOH)₂, -S(=O)₂OH, -CY[S(=O)₂OH]₂ y:



15

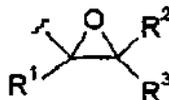
28. Un sustrato de acuerdo con las reivindicaciones 25 a 27 en el que dicho grupo que contiene un doble enlace carbono-carbono alifático se selecciona entre:



20

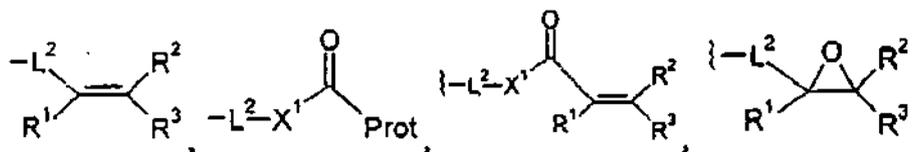
en los que R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀ y ariltio; y X¹ es un enlace sencillo, O, N(R'') o C(R'')(R'''), en los que R'' y R''' son como se han definido en la reivindicación 25.

29. Un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 28 en el que dicho grupo que contiene un grupo epóxido tiene la siguiente estructura:



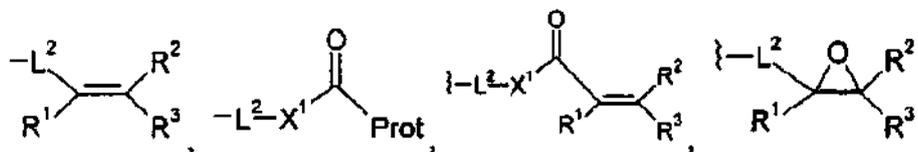
en la que R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀ y ariltio.

- 5 30. Un sustrato de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 25 a 29 en el que W_A y W_B se seleccionan independientemente entre:



-L²-OH, -L²-NH₂, -L²-SH, -L²-M, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo,

- 10 en los que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están cada uno sustituidos con uno o más grupos seleccionados entre:



-L²-OH, -L²-NH₂, -L²-SH y -L²-M, y en los que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(R^{''}), O, S o arileno, en el que R^{''} es como se ha definido en la reivindicación 25;

X¹ es un enlace sencillo, C(R^{''})(R^{'''}), N(R^{''}) u O, en los que R^{''} y R^{'''} son como se han definido en la reivindicación 25;

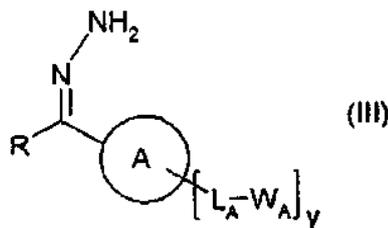
- 15 Prot es grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado;

L² es un enlace sencillo, alquileno C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileno C₁₋₆- o -alquileno C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R^{''}), O, S o arileno en el que R^{''} es como se ha definido en la reivindicación 25;

- 20 R¹, R² y R³, que pueden ser los mismos o diferentes, se seleccionan cada uno entre H, alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, alquiltio C₁₋₁₀ y ariltio; y

M es como se ha definido en cualquiera de las reivindicaciones 25 a 27.

31. Un proceso para la producción de un compuesto de fórmula (III):



25

en la que:

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

5 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, -X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R"), O, ó S y en los que alq es un alquileo C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en la que W_A es:

10 - un grupo seleccionado entre: $-L^2-SH$, alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo, y heteroarilo, en el que dichos alquilo C_{1-20} , cicloalquilo C_{3-20} , heterociclilo C_{3-20} , arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con $-L^2-OH$, $-L^2-NH_2$ o $-L^2-SH$, en el que dicho alquilo C_{1-20} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno, en el que R" es H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en el que L^2 es un enlace sencillo, alquileo C_{1-6} , arileno, -arileno-alquileo C_{1-6} - o -alquileo C_{1-6} -arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno;

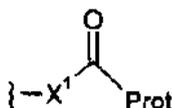
- un grupo que comprende una pluralidad de restos $-OH$, $-NH_2$ o $-SH$;

15 - un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

- un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y $C(O)NH_2$;

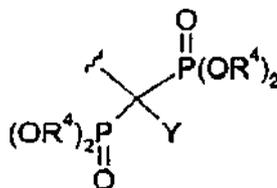
20 - un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



25 en la que X^1 es un enlace sencillo, $C(R'')(R''')$, $N(R'')$ u O, en los que R" y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C_{1-6} o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo $-CH=CH_2$, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado; o

- un grupo que comprende $-P(=O)(OR^4)_2$

o



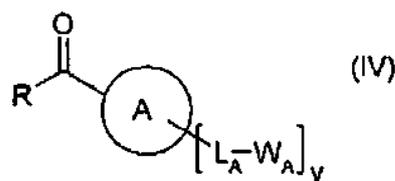
en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 ;

30 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR^3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por N(R"), O, S o arileno en el que R" es como se ha definido anteriormente, con la condición de que R sea distinto de CF_3 ;

35 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxi, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ;

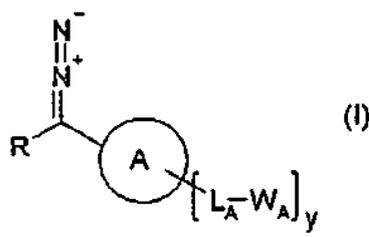
40

el proceso que comprende el tratamiento de un compuesto de fórmula (IV) con hidrazina en presencia de calor:



en la que R, A, L_A, W_A, e y son como se han definido anteriormente.

32. Un proceso para la producción de un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I):



5

en la que

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

10 L_A es un enlace sencillo, -alq-, -arileno-, -alq-arileno-, -X-alq-, -X-alq-X-, X-arileno-, X-arileno-X-, -X-alq-arileno-, -alq-X-arileno-, -alq-arileno-X-, -X-alq-X-arileno-, -alq-X-arileno-X- o -X-alq-X-arileno-X-, en los que X es N(R''), O, ó S y en los que alq es un alquileno C₁₋₂₀ que ésta opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo, en la que W_A es:

15 - un grupo seleccionado entre: -L²-SH, alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo, y heteroarilo, en el que dichos alquilo C₁₋₂₀, cicloalquilo C₃₋₂₀, heterociclilo C₃₋₂₀, arilo y heteroarilo están sustituidos cada uno con -L²-OH, -L²-NH₂ o -L²-SH, en el que dicho alquilo C₁₋₂₀ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en el que L² es un enlace sencillo, alquileno C₁₋₆, arileno, -arileno-alquileno C₁₋₆- o -alquileno C₁₋₆-arileno-, en el que cada uno de dichos grupos alquileno C₁₋₆ está opcionalmente interrumpido por N(R''), O, S o arileno;

20

- un grupo que comprende una pluralidad de restos -OH, -NH₂ o -SH;

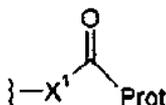
- un grupo que comprende al menos un doble enlace carbono-carbono alifático;

- un grupo que comprende al menos un grupo epóxido;

25

- un grupo que comprende uno o más de cualquiera de los siguientes grupos: un grupo ácido fosfónico o una sal del mismo, un grupo ácido sulfónico o una sal del mismo, un grupo ácido carboxílico o una sal del mismo, un grupo sulfonamida, y C(O)NH₂;

- un grupo que comprende al menos un grupo que tiene la estructura:



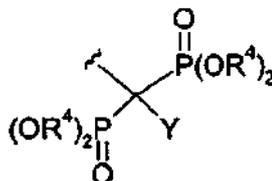
30

en la que X¹ es un enlace sencillo, C(R'')(R'''), N(R'') u O, en los que R'' y R''' se seleccionan independientemente entre H, alquilo C₁₋₆ o arilo, y en la que Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en la que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-

dioxigenado; o

- un grupo que comprende $-P(=O)(OR^4)_2$

o



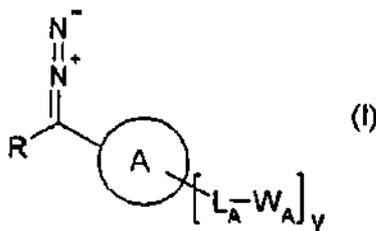
5 en el que R^4 es alquilo C_{1-6} o arilo; e Y es H, alquilo C_{1-6} , arilo, $-OH$, $-SH$ o NH_2 ;

R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR'_3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo, con la condición de que R sea distinto de CF_3 ;

10 con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C_{1-6} , arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C_{1-10} , dialquil(C_{1-10})amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C_{1-6} , ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C_{1-10} , ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y $-L_B-W_B$, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A , y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A ,

cuyo proceso comprende la oxidación de un compuesto de fórmula (III) como se ha definido en la reivindicación 31 para producir un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I).

33. Un proceso para la producción de un compuesto precursor de carbeno de fórmula (I):



20 en la que

A es un anillo arilo o heteroarilo;

y es 1, 2, 3, 4 ó 5;

25 L_A es un enlace sencillo, $-alq-$, $-arileno-$, $-alq-arileno-$, $-X-alq-$, $-X-alq-X-$, $-X-arileno-$, $X-arileno-X-$, $-X-alq-arileno-$, $-alq-X-arileno-$, $-alq-arileno-X-$, $-X-alq-X-arileno-$, $-alq-X-arileno-X-$ o $-X-alq-X-arileno-X-$, en los que X es $N(R'')$, O, ó S y en los que alq es un alquileno C_{1-20} que ésta opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno, en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo;

W_A es un grupo que comprende un grupo funcional adhesivo o un grupo que es un precursor de un grupo funcional adhesivo;

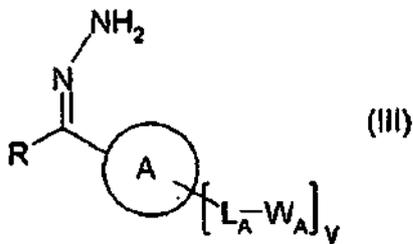
30 R se selecciona entre arilo, heteroarilo, alcoxi C_{1-10} , ariloxi, dialquil(C_{1-10})amino, alquilarilamino, diarilamino, alquiltio C_{1-10} , ariltio y CR'_3 , en el que cada R' se selecciona independientemente entre un átomo de halógeno, arilo, heteroarilo, cicloalquilo C_{3-7} , heterociclilo C_{5-7} y alquilo C_{1-6} , cuyo alquilo C_{1-6} está opcionalmente interrumpido por $N(R'')$, O, S o arileno en el que R'' es H, alquilo C_{1-6} o arilo, con la condición de que R sea distinto de CF_3 ;

con la condición de que cuando R sea arilo o heteroarilo, dicho arilo o heteroarilo puede estar sin sustituir o

5 sustituido con uno, dos, tres, cuatro o cinco grupos, cuyos grupos se seleccionan independientemente entre alquilo C₁₋₆, arilo, ciano, amino, ceto, alquilamino C₁₋₁₀, dialquil(C₁₋₁₀)amino, arilamino, diarilamino, arilalquilamino, amido, hidroxilo, halo, carboxi, éster, alcoxi C₁₋₆, ariloxi, haloalquilo, tiol, alquiltio C₁₋₁₀, ariltio, ácido sulfónico, sulfonilo y -L_B-W_B, en el que L_B es como se ha definido anteriormente para L_A y es el mismo o diferente que L_A, y W_B es como se ha definido anteriormente para W_A y es el mismo o diferente que W_A,

en la que bien W_A o bien W_B comprende un grupo seleccionado entre -OH y -NH(R''), en el que R'' es H, alquilo C₁₋₆ o arilo,

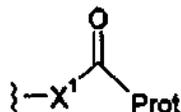
cuyo proceso comprende la oxidación de un compuesto de fórmula (III)



10 en la que R, A, L_A, W_A, e y son como se han definido anteriormente para el compuesto de fórmula (I), para producir dicho compuesto precursor de carbeno de fórmula (I);

y en el que el proceso comprende forma adicional la reacción de dicho -OH o -NH(R'') con Hal-C(O)-Prot, en el que Hal es un grupo saliente adecuado y Prot es un grupo protector que es un precursor de un grupo -CH=CH₂, en el que Prot se selecciona entre 7-oxabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo, un grupo organometálico, y un sustrato 1,2-dioxigenado,

15 para producir un compuesto de fórmula (I) en la que bien W_A o bien W_B comprende un grupo funcional que tiene la siguiente estructura:



en la que X¹ es N(R'') u O, y en la que R'' y Prot son como se han definido anteriormente.

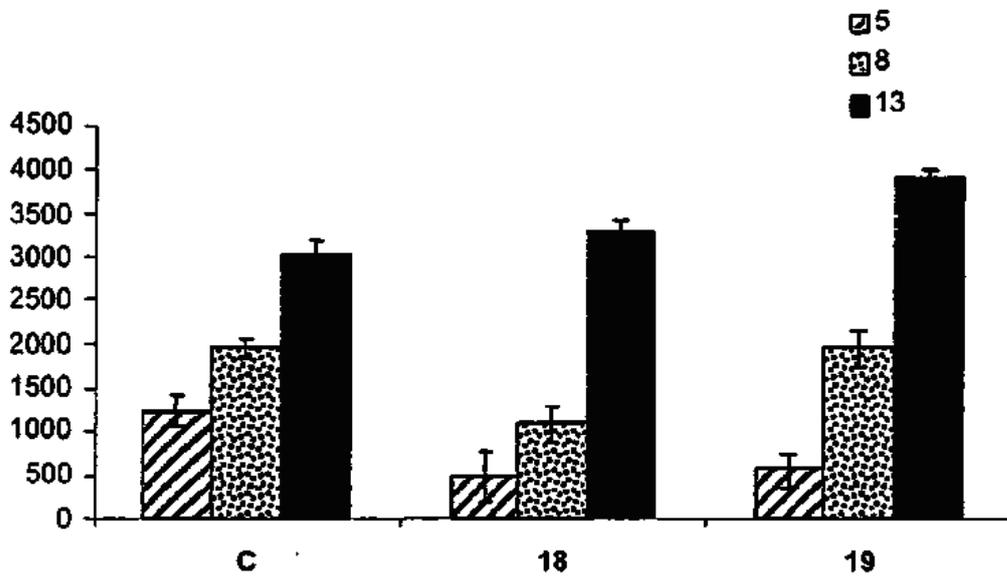


Figura 1