



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 389**

51 Int. Cl.:  
**G02B 5/23** (2006.01) **G03C 1/73** (2006.01)  
**C09K 9/02** (2006.01) **C07D 311/92** (2006.01)  
**C07D 409/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06844796 .0**  
96 Fecha de presentación : **05.12.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1963896**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **03.09.2008**

54 Título: **Materiales fotocromicos que tienen sustituyentes aceptores de electrones.**

30 Prioridad: **21.12.2005 US 314141**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**19.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**19.05.2010**

73 Titular/es: **TRANSITIONS OPTICAL, Inc.**  
**9251 Belcher Road**  
**Pinellas Park, Florida 33782, US**

72 Inventor/es: **Chopra, Anu;**  
**Kim, Beon-Kyu y**  
**Van Gemert, Barry**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 339 389 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

Materiales fotocromicos que tienen sustituyentes aceptores de electrones.

5 **Antecedentes**

10 Diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación se refieren a materiales fotocromicos que comprenden naftopiranos indeno-condensados con sustituyentes que comprenden uno o más grupos aceptores de electrones. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, los naftopiranos indeno-condensados también pueden comprender sustituyentes que comprenden grupos donadores de electrones y/o grupos aceptores de electrones situados en la posición para de un anillo de fenilo unido a la posición 3 del naftopirano indeno-condensado. Los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación también pueden mostrar mayores velocidades de decoloración en comparación con naftopiranos indeno-condensados similares sin los sustituyentes aceptores de electrones. Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se refieren a composiciones y artículos fotocromicos, tales como elementos ópticos, que incorporan los mismos.

15 Muchos materiales fotocromicos convencionales, tales como, por ejemplo, naftopiranos fotocromicos, pueden experimentar una transformación de una primera forma o estado a una segunda forma o estado como respuesta a la absorción de radiación electromagnética. Por ejemplo, muchos materiales fotocromicos térmicamente reversibles convencionales son capaces de transformarse entre una forma en un primer estado básico “transparente” o “blanqueado” y una segunda forma en un estado activado “coloreado” en respuesta a la absorción de ciertas longitudes de onda de radiación electromagnética (o “radiación actínica”). Como se usa en el presente documento con respecto a materiales, artículos y composiciones fotocromicas, los términos “transparente” y “blanqueado” significan que el material, artículo o composición fotocromica sustancialmente no tiene color, es decir, sustancialmente no absorbe radiación electromagnética dentro de la región visible del espectro electromagnético (420 nm - 700 nm). Como se usa en el presente documento, la expresión “radiación actínica” se refiere a la radiación electromagnética que es capaz de provocar que un material fotocromico se transforme de una primera forma o estado a una segunda forma o estado. Después, el material fotocromico puede volver a la forma de estado básico transparente como respuesta a la energía térmica en ausencia de radiación actínica. Los artículos y composiciones fotocromicas que contienen uno o más materiales fotocromicos, por ejemplo, lentes fotocromicas para aplicaciones para gafas, generalmente presentan estados ópticamente transparentes y coloreados que corresponden al material o materiales fotocromicos que contienen. Por lo tanto, por ejemplo, las lentes para gafas que contienen materiales fotocromicos pueden transformarse de un estado transparente a un estado coloreado tras la exposición a radiación actínica, tal como a ciertas longitudes de onda encontradas en la luz del sol, y pueden volver de nuevo al estado transparente en ausencia de dicha radiación tras la absorción de energía térmica.

20 25 30 35 Cuando se utilizan en artículos y composiciones fotocromicas, los materiales fotocromicos convencionales típicamente se incorporan en una matriz polimérica hospedadora por embebido, mezcla y/o unión. Como alternativa, el material fotocromico puede embeberse en un artículo o recubrimiento preformado. Como se usa en el presente documento, la expresión “composición fotocromica” se refiere a un material fotocromico junto con uno o más materiales distintos, que pueden ser o no un material fotocromico diferente.

40 45 50 55 Para muchas aplicaciones fotocromicas, en general es deseable tener un material fotocromico que pueda volver rápidamente de la forma de estado activado coloreado a la forma de estado básico transparente, mientras que mantenga características aceptables tales como densidad de color. Por ejemplo, en aplicaciones para gafas fotocromicas, las lentes ópticas que comprenden materiales fotocromicos se transforman de un estado ópticamente transparente a un estado coloreado cuando el usuario se mueve desde una región de radiación actínica baja, tal como en el interior, a una región de radiación actínica alta, tal como a la luz del sol directa. A medida que las lentes se colorean, menos radiación electromagnética desde las regiones visible y/o ultravioleta del espectro electromagnético se transmite a través de las lentes a los ojos del usuario. En otras palabras, se absorbe más radiación electromagnética por la lente en el estado coloreado que en el estado ópticamente transparente. Cuando el usuario se mueve posteriormente de la región de radiación actínica alta de vuelta a la región de radiación actínica baja, el material fotocromico en las gafas vuelve de la forma de estado activado coloreado a la forma de estado básico transparente como respuesta a la energía térmica. Si esta transformación de coloreado a transparente tarda varios minutos o más, la visión del usuario puede ser menos que óptima durante este tiempo debido al efecto combinado de la menor luz ambiental y la transmisión reducida de luz visible a través de las lentes coloreadas.

60 65 Por consiguiente, para ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso desarrollar materiales fotocromicos que puedan tener una transición más rápida de la forma coloreada a la forma transparente, en comparación con los materiales fotocromicos convencionales. Como se usa en el presente documento, la expresión “velocidad de decoloración” es una medición de la velocidad a la que el material fotocromico se transforma desde el estado coloreado activado al estado transparente desactivado. La velocidad de decoloración para un material fotocromico puede medirse, por ejemplo, activando un material fotocromico hasta la saturación en condiciones controladas en una matriz dada, midiendo su absorbancia en estado estacionario activado (es decir, densidad óptica saturada) y después determinando la cantidad de tiempo que tarda la absorbancia del material fotocromico en disminuir a la mitad del valor de absorbancia en estado estacionario activado. Midiéndola de esta manera, la velocidad de decoloración se designa mediante  $T_{1/2}$ , con unidades de segundos.

Además, como se ha mencionado anteriormente, típicamente la transformación entre la forma de estado básico y la forma de estado activado requiere que el material fotocromico se exponga a ciertas longitudes de onda de radiación actínica. Para muchos materiales fotocromicos convencionales, las longitudes de onda de la radiación actínica que

pueden provocar esta transformación típicamente varían de 320 nanómetros (“nm”) a 390 nm. Por consiguiente, materiales fotocromicos convencionales pueden no ser óptimos para usarlos en aplicaciones que están protegidas de una cantidad sustancial de radiación actínica en el intervalo de 320 nm a 390 nm. Por lo tanto, para algunas aplicaciones, puede ser ventajoso desarrollar materiales fotocromicos que puedan tener un espectro de absorción de la forma de estado básico para radiación electromagnética que esté desplazado batocromicamente. Como se usa en el presente documento, la expresión “desplazado batocromicamente” significa que tiene un espectro de absorción para radiación electromagnética que está desplazado a valores de longitud de onda mayores. Por lo tanto, un material fotocromico que tiene un espectro de absorción de la forma de estado básico desplazado batocromicamente requerirá una absorción de la radiación actínica que tenga una longitud de onda mayor para la transición desde la forma de estado básico a la forma de estado activado.

Por ejemplo, las lentes para aplicaciones de gafas que están hechas usando materiales fotocromicos convencionales pueden no alcanzar su forma de estado activado totalmente coloreado cuando se usan en un automóvil. Esto se debe a que una gran parte de la radiación electromagnética en el intervalo de 320 nm a 390 nm puede absorberse por el parabrisas del automóvil antes de que pueda absorberse por el material o materiales fotocromicos de las lentes. En ciertas aplicaciones, tales como las que implican el uso de materiales fotocromicos por detrás del parabrisas, puede ser ventajoso que el espectro de absorción de la forma de estado básico del material fotocromico esté desplazado batocromicamente de manera que el material fotocromico pueda absorber una radiación electromagnética suficiente que tenga una longitud de onda mayor de 390 nm para permitir que el material fotocromico se transforme desde la forma de estado básico hasta la forma de estado activado.

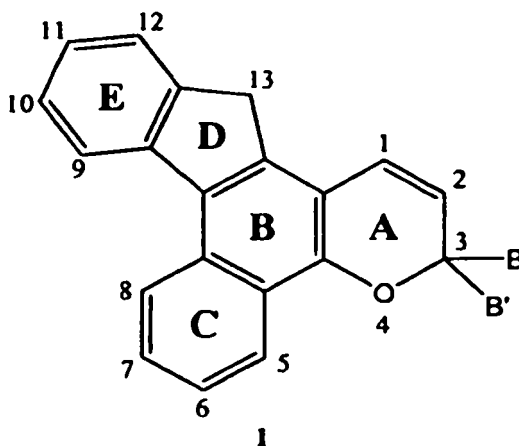
El espectro de absorción de un material fotocromico en la forma de estado activado corresponderá al color del medio o artículo que contiene el material fotocromico, por ejemplo, el color de la lente de las gafas, cuando se expone a radiación actínica. Como se absorben las longitudes de onda específicas dentro de la región visible de radiación electromagnética por un material fotocromico en la forma de estado activado, las longitudes de onda dentro de la región visible que se transmiten (es decir, que no se absorben) corresponden al color del material fotocromico en la forma de estado activado. Por ejemplo, la absorción de longitudes de onda de luz de aproximadamente 500 nm a aproximadamente 520 nm en la región visible del espectro electromagnético da como resultado un material fotocromico que presenta un color “rojizo”, es decir, absorbe la radiación visible desde la longitud de onda corta o extremo azul del espectro visible y transmite radiación desde la longitud de onda más larga o extremo rojo del espectro visible. A la inversa, la absorción de longitudes de onda de luz de aproximadamente 580 nm a aproximadamente 610 nm en la región visible del espectro electromagnético da como resultado un material fotocromico que presenta un color “azul”, es decir, absorbe radiación visible de la longitud de onda más larga o extremo rojo del espectro visible y transmite radiación desde la longitud de onda más corta o extremo azul del espectro visible.

Muchos compuestos fotocromicos actuales tienen espectros de absorción en estado activado que absorben la luz visible hacia el extremo azul del espectro visible y que presentan un color rojizo en la forma activada. Si el material fotocromico tiene un espectro de absorción en estado activado que está desplazado batocromicamente, es decir, desplazado para absorber luz que tiene una longitud de onda mayor, el material fotocromico presentará un color más azul que el material fotocromico actual. Para ciertas aplicaciones, puede ser deseable tener un material fotocromico que tenga un espectro de absorción de la forma activada desplazado batocromicamente para radiación actínica y que por lo tanto pueda presentar un color más azul.

### Breve resumen

La presente invención se refiere a un material fotocromico que comprende:

(a) un naftopirano indeno-condensado que tiene la siguiente fórmula I:



en la que la sustitución en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado no comprende hidroxilo; y

(I) (b) un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado, o

(II) (b) un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C del naftopirano indeno-condensado;

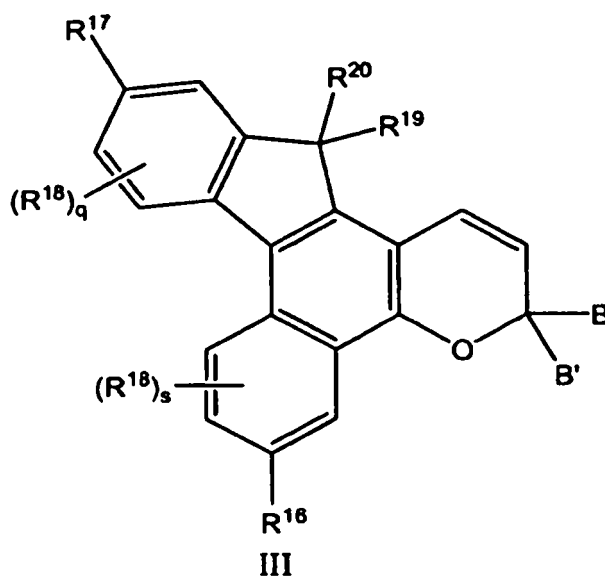
y

(c) un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado.

De acuerdo con otra realización de la presente invención, el material fotocromico de acuerdo con (I) comprende adicionalmente:

- un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, donde el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones son iguales o diferentes.

Otras realizaciones no limitantes adicionales de la presente divulgación se refieren a un material fotocromico que tiene la estructura mostrada en la figura III:



en la que R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup>, R<sup>20</sup>, B y B' representan grupos como los que se describen más adelante en el presente documento y se muestran en las reivindicaciones.

Otras realizaciones adicionales no limitantes se refieren a composiciones fotocromicas, artículos fotocromicos, tales como elementos ópticos, y procedimientos para prepararlos, donde las composiciones fotocromicas y los artículos fotocromicos comprenden un material fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

### Breve descripción de los dibujos

Las diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden entenderse mejor cuando se leen junto con las siguientes Figuras.

Las Figuras 1A, 1B, 1C, 1D, 1E y 1F ilustran los espectros de absorción activada e inactivada dentro de la región visible del espectro electromagnético de diversas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos de la presente divulgación (los espectros de las Figuras 1E y 1F se registran a la mitad de la concentración). La Figura 1G ilustra el espectro de absorción activada e inactivada dentro de la región visible de un compuesto fotocromico convencional.

Las Figuras 2A, 2B, 2C, 2D, 2E y 2F ilustran los espectros de absorción activada e inactivada dentro de la región ultravioleta del espectro electromagnético para diversas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos de la presente divulgación (los espectros de las Figuras 2E y 2F se registran a la mitad de la concentración). La Figura 2G ilustra el espectro de absorción activada e inactivada dentro de la región ultravioleta de un compuesto fotocromico convencional.

La Figura 3 ilustra un diagrama esquemático de un esquema de reacción para preparar un intermedio en la síntesis de los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

La Figura 4 ilustra un diagrama esquemático de un esquema de reacción para preparar materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

### Descripción detallada

Como se usan en esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, los artículos “un”, “una”, “el” y “la” incluyen referentes plurales a menos que se limite expresa e inequívocamente un referente.

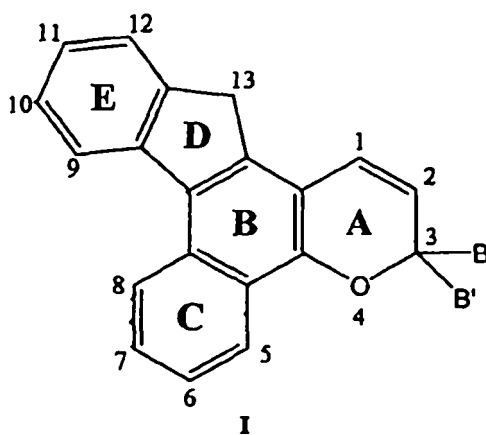
Además, para los propósitos de esta memoria descriptiva, a menos que se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción, y otras propiedades o parámetros usados en la memoria descriptiva debe entenderse que están modificados en todos los casos por el término “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique otra cosa, debe entenderse que los parámetros numéricos mostrados en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones. Al menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, los parámetros numéricos deben leerse en vista del número de dígitos significativos indicados y la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

Además, aunque los intervalos y parámetros numéricos que muestran el amplio alcance de la invención son aproximaciones que se han analizado anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de Ejemplos se indican de la forma más precisa posible. Debe entenderse, sin embargo, que dichos valores numéricos contienen intrínsecamente ciertos errores producidos por el equipo de medición y/o la técnica de medición.

Los compuestos y materiales fotocromicos de acuerdo con las diversas realizaciones no limitantes de la invención se analizarán ahora. Como se usa en el presente documento, el término “fotocromico” significa que tiene un espectro de absorción al menos para la radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica. Como se usa en el presente documento, el término “radiación actínica” se refiere a radiación electromagnética que puede provocar que un material fotocromico se transforme de una primera forma o estado a una segunda forma o estado. Además, como se usa en el presente documento, el término “material fotocromico” significa cualquier sustancia que está adaptada para mostrar propiedades fotocromicas, es decir, adaptada para tener un espectro de absorción al menos para radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica. Como se usa en el presente documento, el término “composición fotocromica” se refiere a un material fotocromico junto con uno o más materiales diferentes, que pueden ser o no materiales fotocromicos.

Como se usa en el presente documento, el término “naftopirano indeno-condensado” se define como un compuesto fotocromico que tiene una estructura de anillo que comprende un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se muestra a continuación en (I). Los naftopiranos indeno-condensados son ejemplos de naftopiranos fotocromicos. Como se usa en el presente documento, el término “naftopiranos fotocromicos” se refiere a naftopiranos que son capaces de transformarse entre una primera “forma cerrada” y una segunda “forma abierta” en respuesta a la absorción de radiación actínica. Como se usa en el presente documento, el término “forma cerrada” corresponde a la forma de estado básico inactivada del naftopirano indeno-condensado y el término “forma abierta” corresponde a la forma de estado activado del naftopirano indeno-condensado.

Como se usan en el presente documento, los términos “posición 3”, “posición 6”, “posición 11”, “posición 13” y así sucesivamente se refieren a la posición 3, 6, 11 y 13, respectivamente, de los átomos del anillo del núcleo de naftopirano indeno-condensado, como se ilustra por las posiciones numeradas a continuación en (I). Además, los anillos de la estructura de naftopirano indeno-condensado pueden representarse por una letra de A a E, de tal forma que cada anillo puede referenciarse por su letra correspondiente. Por lo tanto, por ejemplo, como se usan en el presente documento, los términos “anillo C” o “anillo C del naftopirano indeno-condensado” corresponden al anillo inferior de la subestructura de naftilo del naftopirano indeno-condensado, como se representa por el anillo marcado como “C” en la estructura (I) que se muestra a continuación. Como se usa en el presente documento, la expresión “unido a un carbono del anillo C” significa unido a un carbono en al menos una de la posición 5, la posición 6, la posición 7 o la posición 8, de acuerdo con la numeración mostrada en la estructura (I).



De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los grupos B y B' unidos al carbono de la posición 3 del naftopirano indeno-condensado son parte del núcleo de naftopirano fotocromico indeno-condensado ilustrado anteriormente en (I). Sin pretender limitarse por ninguna teoría particular, se cree que los grupos B y B' pueden ayudar a estabilizar la forma abierta activada de la estructura de naftopirano indeno-condensado estando junto con el sistema pi de la forma abierta de la estructura de naftopirano indeno-condensado. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los grupos B y B' pueden ser cualquier estructura que tenga al menos un enlace pi capaz de estar junto con el sistema pi de la forma abierta de la estructura de naftopirano indeno-condensado del núcleo, por ejemplo, pero sin limitación, un anillo de arilo sustituido o sin sustituir (por ejemplo, un anillo de fenilo o un anillo de naftilo sustituido o sin sustituir), estructuras de anillos heteroaromáticos sustituidos o sin sustituir, u otra estructura como se muestra más adelante en el presente documento. Como se mostrará con más detalle a continuación, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes en las que los grupos B y/o B' comprenden un fenilo sustituido, la posición orto, meta, y/o para del anillo de fenilo del grupo B y/o B' puede estar sustituida con grupo tal como, por ejemplo, un grupo fluoro y/o un grupo donador de electrones.

Diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación proporcionan un material fotocromico que comprende: un naftopirano indeno-condensado, y un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado, donde la sustitución en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado no comprende hidroxilo. El material fotocromico de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes tiene una velocidad de decoloración más rápida que un material fotocromico comparable sin un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado. Como se usan en el presente documento, los términos "grupo" o "grupos" se refieren a una ordenación de uno o más átomos. Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo aceptor de electrones" puede definirse como un grupo que extrae densidad electrónica de un sistema pi, tal como, por ejemplo, el sistema pi de la estructura del núcleo de naftopirano indeno-condensado. Además, un "grupo aceptor de electrones", como se usa en el presente documento, puede definirse como un grupo que tiene un valor  $\sigma_p$  de Hammett positivo, cuando el grupo unido a un carbono que participa en un sistema pi aromático, tal como el sistema pi aromático del núcleo de naftopirano indeno-condensado. Como se usa en el presente documento, el término "valor  $\sigma_p$  de Hammett" es una medición de la influencia electrónica, como una influencia donadora o aceptora de electrones, de un sustituyente unido a un carbono que participa en un sistema pi aromático que se transmite a través del sistema de electrones pi polimerizables, tal como, por ejemplo, un sistema de electrones pi aromáticos. El valor  $\sigma_p$  de Hammett es una medición relativa que compara la influencia electrónica del sustituyente en la posición para de un anillo de fenilo con la influencia electrónica de un hidrógeno sustituido en la posición para. Típicamente, para sustituyentes aromáticos en general, un valor  $\sigma_p$  de Hammett negativo es indicativo de un grupo o sustituyente que tiene una influencia donadora de electrones sobre un sistema de electrones pi (es decir, un grupo donador de electrones) y un valor  $\sigma_p$  de Hammett positivo es indicativo de un grupo o sustituyente que tiene una influencia aceptora de electrones en un sistema de electrones pi (es decir, un grupo aceptor de electrones).

Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo donador de electrones" puede definirse como un grupo que dona densidad electrónica en un sistema pi, tal como, por ejemplo, de la estructura del núcleo de naftopirano indeno-condensado. Los ejemplos de un "grupo donador de electrones" pueden incluir un átomo unido directamente al sistema pi del material fotocromico, cuando el átomo tiene al menos un par de electrones que son capaces de deslocalizarse en el sistema pi de la estructura de anillo aromático, y/o el grupo puede donar densidad electrónica en el sistema pi por un efecto inductivo, tal como, por ejemplo, un sustituyente alquilo. Además, un "grupo donador de electrones", como se usa en el presente documento, puede definirse como un grupo que tiene un valor  $\sigma_p$  de Hammett negativo, cuando el grupo está unido a un carbono que participa en un sistema pi aromático.

Los grupos aceptores de electrones adecuados para el uso en relación con diversas realizaciones no limitantes del material fotocromico descrito en el presente documento pueden tener un valor  $\sigma_p$  de Hammett que varía de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75. Los grupos aceptores de electrones adecuados pueden comprender, por ejemplo y sin limitación: halógeno, tal como fluoro ( $\sigma_p = 0,06$ ), cloro ( $\sigma_p = 0,23$ ) y bromo ( $\sigma_p = 0,23$ ); perfluoroalquilo (por ejemplo,  $-\text{CF}_3$ ,  $\sigma_p = 0,54$ ) o perfluoroalcoxi (por ejemplo,  $-\text{OCF}_3$ ,  $\sigma_p = 0,35$ ), donde la porción perfluoroalquilo del perfluoroalquilo o el perfluoroalcoxi puede comprender, por ejemplo, trifluorometilo u otras porciones perfluoroalquilo que tienen la fórmula  $\text{C}_n\text{F}_{2n+1}$ , en la que "n" es un número entero de 1 a 10; ciano ( $\sigma_p = 0,66$ );  $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$  (por ejemplo,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\sigma_p = 0,31$ );  $-\text{SO}_2\text{X}$  (por ejemplo,  $-\text{SO}_2\text{CH}_3$ ,  $\sigma_p = 0,68$ ); o  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ , en los que X es hidrógeno ( $-\text{CHO}$ ,  $\sigma_p = 0,22$ ), alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  (por ejemplo,  $-\text{C}(=\text{O})\text{CH}_3$ ,  $\sigma_p = 0,50$ ),  $-\text{OR}^1$  ( $\sigma_p \approx 0,4$ ) o  $-\text{NR}^2\text{R}^3$  (por ejemplo,  $-\text{C}(=\text{O})\text{NH}_2$ ,  $\sigma_p = 0,36$ ), en los que cada uno de  $\text{R}^0$ ,  $\text{R}^1$ ,  $\text{R}^2$ , y  $\text{R}^3$  puede ser independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , cicloalquilo  $\text{C}_5-\text{C}_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, en los que los sustituyentes fenilo pueden ser alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  o alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_6$ . Otros sustituyentes aceptores de electrones adecuados que tienen valores  $\sigma_p$  de Hammett en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 0,75 se muestran en la "Sección 9 Relaciones Fisicoquímicas" en Lange's Handbook of Chemistry, 15ª ed. J.A. Dean, editor, McGraw Hill, 1999, págs. 9,1-9,8. Se apreciará por los expertos en la materia que el subíndice "p", cuando se usa con respecto al valor  $\sigma$  de Hammett, se refiere al valor  $\sigma_p$  de Hammett medido cuando el grupo está situado en la posición para de un anillo de fenilo de un sistema modelo, tal como un sistema modelo de ácido benzoico para-sustituido.

Como se usa en el presente documento, el término "polialquilen glicol" significa un sustituyente que tiene la estructura general de  $[\text{O}-(\text{C}_a\text{H}_{2a})]_b-\text{OR}$ , en la que cada uno de "a" y "b" es independientemente un número entero de 1 a 10, y "R" puede ser H, alquilo, un sustituyente reactivo o un segundo material fotocromico. Pueden encontrarse

## ES 2 339 389 T3

ejemplos no limitantes de polialquilen glicoles adecuados en la Patente de Estados Unidos N° 6.113.814, columna 3, líneas 30-64. Pueden encontrarse ejemplos no limitantes de sustituyentes reactivos en el documento U.S. A1-2006 226400, párrafos [0033]-[0040].

5 De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado puede ser un grupo aceptor de electrones como se ha descrito y expuesto anteriormente.

10 Se ha reconocido por los inventores que cierta sustitución en la posición 13 puede tener efecto sobre la fatiga del material fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "fatiga" se refiere a la degradación con el tiempo de las características fotocromicas del material fotocromico. Por ejemplo, la densidad óptica saturada y/o la valoración del rendimiento de un material fotocromico pueden degradarse con el tiempo debido a la fatiga. Como se usa en el presente documento, la expresión "densidad óptica saturada", abreviada "DO sat.", es una medición de la absorbancia en estado estacionario (es decir, densidad óptica) del material fotocromico en condiciones convencionales  
15 como se define en los Ejemplos. Como se usa en el presente documento, el término "valoración del rendimiento" o "VR" es una medición del rendimiento de un material fotocromico y se calcula por la ecuación:

$$\text{Valoración del Rendimiento} = ((\text{DO sat.})/T_{1/2}) \times 10.000$$

20

En general, según se fatiga un material fotocromico, el material fotocromico puede desarrollar un color, por ejemplo, un color amarillo, en la forma de estado básico. Dicha fatiga de un material fotocromico puede hacer que un artículo fotocromico que incorpora el material fotocromico desarrolle un color amarillento indeseable cuando el material fotocromico está en forma de estado básico, "transparente"; y/o puede dar como resultado un artículo fotocromico que tenga un color más débil (es decir, menos intenso) en la forma coloreada en estado activado. Se ha observado por los inventores que ciertos patrones de sustitución pueden conducir a una mayor fatiga en el material fotocromico, es decir, el carácter fotocromico, o la vida media del material puede reducirse y aparecer el amarilleamiento. Por ejemplo, los inventores han observado que la sustitución de un grupo hidroxilo en la posición 13 de ciertos naftopiranos indeno-condensados puede conducir a una mayor fatiga. Aunque sin pretender unirse a ninguna teoría particular, los inventores contemplan que este aumento en la fatiga del material fotocromico puede deberse a la eliminación, oxidación u otras rutas de degradación.

30

Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos desvelados en el presente documento pueden comprender un naftopirano indeno-condensado en el que la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, la sustitución en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado puede comprender una sustitución de dialquilo geminal, por ejemplo, aunque sin limitación del presente documento, una sustitución de dimetilo geminal. Como se usa en el presente documento, la expresión "sustitución geminal" significa que dos grupos, que pueden ser iguales o diferentes, se sustituyen en el mismo carbono de la estructura, por ejemplo, en la posición 13 de un naftopirano indeno-condensado. Por ejemplo, la sustitución de dialquilo geminal significa que dos grupos alquilo, tales como grupos alquilo que tienen 1-6 átomos de carbono, están sustituidos en el mismo átomo de carbono.

35

40

A lo largo de la presente divulgación, el término "velocidades de decoloración" representa un valor de velocidad cinética que puede expresarse midiendo el valor  $T_{1/2}$  del material fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "velocidad de decoloración" es una medición de la velocidad a la que el material fotocromico se transforma de un estado coloreado activado al estado transparente inactivado. La velocidad de decoloración para un material fotocromico puede medirse, por ejemplo, activando un material fotocromico hasta la saturación en condiciones controladas en una matriz dada, midiendo su absorbancia en estado estacionario activado (es decir, densidad óptica saturada) y después determinando la cantidad de tiempo que tarda la absorbancia del material fotocromico en disminuir a la mitad del valor de absorbancia en estado estacionario activado. Medida de esta manera, la velocidad de decoloración se designa por  $T_{1/2}$ , con unidades de segundos. Por lo tanto, cuando se dice que la velocidad de decoloración es "más rápida", el compuesto fotocromico cambia del estado activado coloreado al estado básico transparente a mayor velocidad. La mayor velocidad de decoloración puede indicarse, por ejemplo, por una disminución en el valor de la medición  $T_{1/2}$  para el material fotocromico. Es decir, según se hace más rápida la velocidad de decoloración, menor será el tiempo que tarda la absorbancia en disminuir a la mitad del valor de la absorbancia activada inicial. En los siguientes Ejemplos se muestran procedimientos de medición más detallados para determinar los valores  $T_{1/2}$  para materiales fotocromicos, desvelados en el presente documento.

45

50

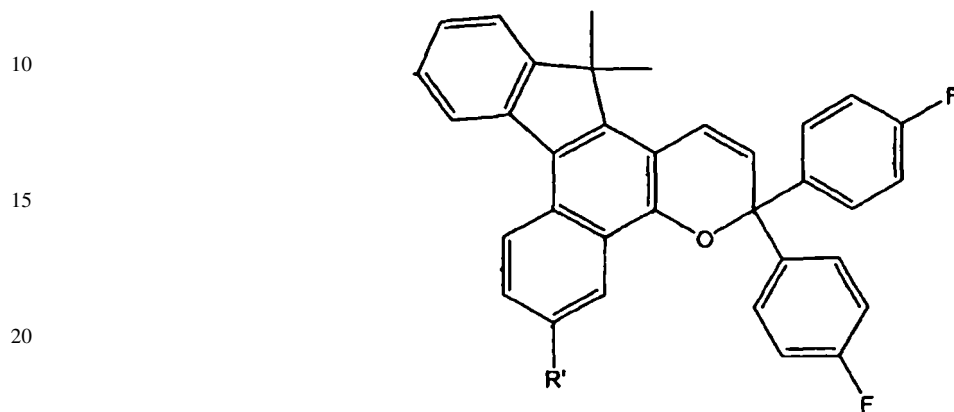
55

Se apreciará por los expertos en la materia que la velocidad de decoloración del material fotocromico puede depender del medio en el que se incorpora el material fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "incorporado", cuando se usa con respecto a un material fotocromico en un medio, significa física y/o químicamente combinado con. En la presente divulgación, todos los datos de rendimiento fotocromico, incluyendo los valores de decoloración, se representan por los valores  $T_{1/2}$ , y los valores de desplazamiento batocromico, descritos en el presente documento, se miden usando un protocolo convencional que implica la incorporación del material fotocromico en un chip de ensayo de polímeros que comprende un polímero de metacrilato, a menos que se indique específicamente otra cosa. El ensayo de rendimiento fotocromico y el protocolo convencional para la formación del chip de ensayo de polímeros, que incorpora los materiales fotocromicos de las diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, se describen con más detalle en la sección de Ejemplos de la presente divulgación. Un experto en la

60

65

5 materia reconocerá que aunque los valores exactos para las velocidades de decoloración y otros datos de rendimiento fotocromico, tales como, por ejemplo, datos de desplazamiento batocromico, pueden variar dependiendo del medio de incorporacion, los datos de rendimiento fotocromico desvelados en el presente documento pueden ser ilustrativos de las velocidades relativas y desplazamientos que se esperan para el material fotocromico cuando se incorpora en otros medios.



Estructura (A)

1a R' = COOCH<sub>3</sub>

1b R' = H

2 R' = CN

25

30

35

40

Con respecto a la Estructura (A) y de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los materiales fotocromicos que tienen un grupo aceptor de electrones en la posicion 6 del naftopirano indeno-condensado pueden tener una velocidad de decoloracion que es mayor que la de un naftopirano indeno-condensado comparable sin un grupo aceptor de electrones en la posicion 6 del mismo. Por ejemplo y con respecto a la Estructura (A), compuesto 1a, en una realizacion especifica no limitante del material fotocromico, R' es un grupo aceptor de electrones en la posicion 6 del naftopirano indeno-condensado que comprende un grupo metoxicarbonilo (es decir, -C(=O)-X, en el que X es -OR' con R<sup>1</sup> = CH<sub>3</sub>) y el material fotocromico tiene una velocidad de decoloracion T<sub>1/2</sub> de 130 segundos. Por el contrario y con respecto a la Estructura (A), compuesto 1b, un material fotocromico comparable que comprende un naftopirano indeno-condensado que tiene R' como un hidrogeno en la posicion 6 (es decir, sin el grupo aceptor de electrones en la posicion 6) tiene una velocidad de decoloracion T<sub>1/2</sub> de 395 segundos. Ademas, el naftopirano indeno-condensado de este ejemplo especifico no limitante tambien tiene grupos B y B' en la posicion 3, comprendiendo cada uno 4-fluorofenilo, y la sustitucion en la posicion 13 del naftopirano indeno-condensado es dimetilo geminal.

45

50

Ahora, con respecto a la Estructura (A); el compuesto 2, en otro ejemplo especifico no limitante, un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado que tiene R' como un grupo ciano en la posicion 6 tiene una velocidad de decoloracion T<sub>1/2</sub> de 52 segundos, al contrario que el naftopirano indeno-condensado similar que carece de un grupo aceptor de electrones en la posicion 6 (es decir, Estructura (A), compuesto 1b) que tiene un T<sub>1/2</sub> de 395 segundos. Ademas, el naftopirano indeno-condensado de este ejemplo especifico no limitante tambien tiene grupos B y B' en la posicion 3, comprendiendo cada uno 4-fluorofenilo, y la sustitucion en la posicion 13 del naftopirano indeno-condensado es dimetilo geminal.

55

60

Ademas de velocidades de decoloracion mayores, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden tener una valoracion de rendimiento mayor en comparacion con un material fotocromico similar que comprende un naftopirano indeno-condensado y un primer grupo aceptor de electrones, y, en ciertas realizaciones, un segundo grupo aceptor de electrones, como se describe en el presente documento. Las valoraciones de rendimiento tipicamente varian de 1 a 100, prefiriendose generalmente las valoraciones de rendimiento mas elevadas. Haciendo referencia de nuevo a los materiales fotocromicos de la Estructura (A), los compuestos 1a y 2, los naftopiranos indeno-condensados que tienen un grupo metoxicarbonilo (compuesto 1a) o ciano (compuesto 2) unido a la posicion 6 del mismo tienen valoraciones de rendimiento de 62 y 94, respectivamente, mientras que la valoracion de rendimiento para el naftopirano indeno-condensado no sustituido en la posicion 6 comparable (es decir, Estructura (A), compuesto 1b), es de 28.

65

Ademas, el material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado que tiene un grupo aceptor de electrones en la posicion 6 puede tener una longitud de onda de absorcion maxima que esta desplazada batocromicamente en al menos 10 nm en comparacion con la longitud de onda de absorcion maxima de un naftopirano indeno-condensado comparable sin un grupo aceptor de electrones en la posicion 6 del mismo. Por ejemplo, con respecto a la Estructura (A), los compuestos 1a y 2 tienen longitudes de onda de absorcion má-

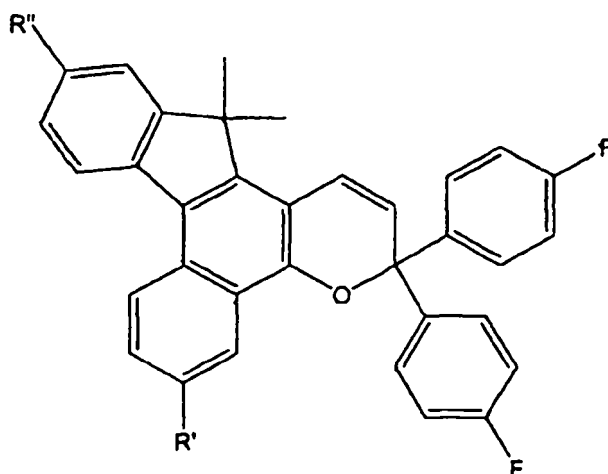


## ES 2 339 389 T3

xima de 543 nm y 551 nm, respectivamente, mientras que la longitud de onda de absorbancia máxima para el naftopirano indeno-condensado no sustituido en la posición 6 comparable (Estructura (A), compuesto 1b, es de 533 nm.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, además del primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado, el material fotocromático puede comprender además un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, mientras que la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo. De acuerdo con las diversas realizaciones no limitantes, el segundo grupo aceptor de electrones puede comprender, por ejemplo y sin limitación: halógeno, tal como fluoro, cloro y bromo; perfluoroalquilo o perfluoroalcoxi, donde la porción perfluoroalquilo puede comprender, por ejemplo, trifluorometilo, y otros sustituyentes de perfluoroalquilo que tienen la fórmula  $C_nF_{2n+1}$ ; ciano;  $-OC(=O)R^4$ ;  $-SO_2X$ ; o  $-C(=O)-X$ , en los que X es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^5$  o  $-NR^6R^7$ , en los que cada uno de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo disustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde los sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ . El primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones pueden ser iguales o diferentes.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, cada uno del primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones del "material fotocromático" puede ser independientemente: fluoro, cloro, bromo, ciano o  $-C(=O)-OR^8$ , en el que  $R^8$  es alquilo  $C_1-C_6$ , alquilen glicol o polialquilen glicol.



Estructura (B)

1b	$R' \text{ y } R'' = H$
3a	$R' \text{ y } R'' = F$
3b	$R' \text{ y } R'' = Cl$
3c	$R' \text{ y } R'' = CN$
3d	$R' \text{ y } R'' = COOCH_3$

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los materiales fotocromáticos que comprenden un naftopirano indeno-condensado que tiene un primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones, como se describe y reivindica en el presente documento, pueden tener una velocidad de decoloración mayor que un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer y segundo grupo aceptor de electrones. Por ejemplo y con respecto a la Estructura (B), el compuesto 3a, en una realización específica no limitante del material fotocromático,  $R'$  es un primer grupo fluoro aceptor de electrones y  $R''$  es un segundo grupo fluoro aceptor de electrones y el material fotocromático tiene un valor de velocidad de decoloración  $T_{1/2}$  de 199 segundos. Por el contrario y con respecto a la Estructura (B), el compuesto 1b, un material fotocromático comparable que comprende un naftopirano indeno-condensado que tiene  $R'$  como un hidrógeno y  $R''$  como un hidrógeno (es decir, sin un primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones) tiene un valor de velocidad de decoloración  $T_{1/2}$  de 395 segundos. Además, con respecto a la Estructura (B), los compuestos 3b, 3c y 3d correspondientes a naftopiranos indeno-condensado, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes de los materiales fotocromáticos, que tienen un primer y un segundo grupo aceptor de electrones que comprende grupos cloro, grupos ciano y grupos metoxicarbonilo, respectivamente, tienen valores de velocidades de decoloración  $T_{1/2}$  de 121 segundos, 30 segundos y 71 segundos, respectivamente.

Además, los materiales fotocromáticos que comprenden un naftopirano indeno-condensado que tiene un primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones, como se describe y reivindica en el presen-

te documento, pueden tener una mayor valoración de rendimiento y una longitud de absorbanza máxima que está desplazada batocrómicamente en comparación con un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer y segundo grupo aceptor de electrones. Por ejemplo y con respecto a la Estructura (B), los compuestos 3a, 3b, 3c y 3d tienen valoraciones de rendimiento de 45, 54, 76 y 66, respectivamente, y valores de longitud de onda de absorbanza máxima de 545 nm, 547 nm, 545 nm y 541 nm, respectivamente. Por el contrario y con respecto a la Estructura (B), el compuesto 1b, un material fotocromico comparable que comprende un naftopirano indeno-condensado que tiene R' como un hidrógeno y R'' como un hidrógeno (es decir, sin un primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones) tiene una valoración de rendimiento de 28 y un valor de longitud de onda de absorbanza máxima de 533 nm.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, la presente divulgación proporciona un material fotocromico que comprende: un naftopirano indeno-condensado; un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C del naftopirano indeno-condensado; y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, donde la sustitución en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado no comprende un grupo hidroxilo. De acuerdo con estas realizaciones no limitantes, el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones sobre el material fotocromico pueden ser iguales o diferentes. Además, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes en las que el material fotocromico comprende un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo, el material fotocromico puede tener una velocidad de decoloración mayor que un material fotocromico comparable sin un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo.

Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un material fotocromico que comprende: un naftopirano indeno-condensado; un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado; un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado; y sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado, donde el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones pueden ser iguales o diferentes. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, el material fotocromico que tiene un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11, y sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado puede tener una velocidad de decoloración mayor y una valoración de rendimiento mayor que un material fotocromico comparable que tiene sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado sin un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado.

Otras realizaciones adicionales no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un material fotocromico que comprende: un naftopirano indeno-condensado; un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado; y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, con la condición de que si el primer grupo aceptor de electrones es un grupo fluoro, entonces el segundo grupo aceptor de electrones no sea un grupo fluoro. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, el material fotocromico que tiene un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado, y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, donde el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones no son los dos grupos fluoro, puede tener una velocidad de decoloración mayor que un material fotocromico comparable sin un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado, y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, donde el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones no son los dos grupos fluoro.

De acuerdo con cualquiera de las diversas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos descritos anteriormente, el primer grupo aceptor de electrones puede ser halógeno, tal como fluoro, cloro y bromo; perfluoroalquilo o perfluoroalcoxi, donde la porción perfluoroalquilo puede comprender, por ejemplo, trifluorometilo, y otra porción perfluoroalcoxi que tiene la fórmula  $C_nF_{2n+1}$ ; ciano;  $-OC(=O)R^0$ ;  $-SO_2X$ ; o  $-C(=O)-X$ , en los que X es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^1$  o  $-NR^2R^3$ , en los que cada uno de  $R^0$ ,  $R^1$ ,  $R^2$  y  $R^3$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde los sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ .

Además, de acuerdo con cualquiera de las diversas realizaciones no limitantes del material fotocromico que comprende un primer y un segundo grupo aceptor de electrones descritos anteriormente, el segundo grupo aceptor de electrones, que puede ser igual o diferente del primer grupo aceptor de electrones, puede ser halógeno, tal como fluoro, cloro y bromo; perfluoroalquilo o perfluoroalcoxi, donde la porción perfluoroalquilo puede comprender, por ejemplo, trifluorometilo, y otra porción perfluoroalquilo que tiene la fórmula  $C_nF_{2n+1}$ ; ciano;  $-OC(=O)R^4$ ;  $=SO_2X$ ; o  $-C(=O)-X$ , en los que X es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^5$  o  $-NR^6R^7$ , en los que cada uno de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde los sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ . En otras realizaciones no limitantes, cada uno del primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones es independientemente, igual o diferente, fluoro, cloro, bromo, ciano o  $-C(=O)-OR^8$ , en el que  $R^8$  es alquilo  $C_1-C_6$ , alquilen glicol o polialquilen glicol.

Los materiales fotocromicos de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes descritas en el presente documento que comprenden un naftopirano indeno-condensado y un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones, pueden tener al menos uno de (i) un espectro de absorción en forma cerrada para radiación electromagnética donde la mayor longitud de onda de absorbancia está desplazada batocrómicamente en comparación con el espectro de absorción de forma cerrada para radiación electro-  
5 magnética de un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones; y (ii) un espectro de absorción de forma abierta para radiación electromagnética que está desplazada batocrómicamente en comparación con un espectro de absorción de forma abierta para radiación electromagnética o un material fotocromico  
10 que comprende un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones. Como se usa en el presente documento, la expresión “desplazado batocrómicamente” significa que tiene un espectro de absorción para radiación electromagnética que está desplazado a valores de longitud de onda mayores.

Por ejemplo, con respecto a las Figuras 1A-1F, los espectros de absorción muestran tanto espectros de absorción inactivados como activados dentro de la región visible del espectro electromagnético para naftopiranos indeno-condensados que tienen un primer grupo aceptor de electrones en la posición 6 de los mismos y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones en la posición 11 de los mismos de acuerdo con diversas rea-  
20 lizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. El espectro de absorción de la Figura 1G muestra los espectros de absorción dentro de la región visible para un material fotocromico comparable que comprende un naftopirano indeno-condensado sin un primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones. Como puede observarse en los espectros de absorción de las Figs. 1A-1F, los espectros de absorción de forma activada abierta para los materiales fotocromicos de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación están desplazados batocrómicamente - es decir, los espectros de absorción de las formas activadas están desplazados hacia  
25 longitudes de onda mayores - en comparación con el espectro de absorción activada de la Fig. 1G.

Como se ha analizado anteriormente, un desplazamiento batocrómico del espectro de absorción de forma activada para la luz visible para los materiales fotocromicos de la presente divulgación proporciona materiales fotocromicos (y por consiguiente artículos y dispositivos fotocromicos, etc.) que tienen un color más azul en comparación con  
30 materiales fotocromicos convencionales (es decir, el material fotocromico absorbe la luz visible de una longitud de onda mayor “más roja” y transmite la luz de una longitud de onda más corta “más azul”). Por lo tanto, las formulaciones que comprenden los materiales fotocromicos resultantes de la presente divulgación pueden tener un color más neutro en la forma activada.

Además, ahora con respecto a las Figuras 2A-2F, los espectros de absorción muestran los espectros de absorción inactivada y activada dentro de la región ultravioleta del espectro electromagnético para naftopiranos indeno-condensados que tienen un primer grupo aceptor de electrones en la posición 6 de los mismos y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones en la posición 11 de los mismos de acuerdo con diversas rea-  
40 lizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. El espectro de absorción 2G muestra los espectros de absorción dentro de la región ultravioleta para un material fotocromico comparable que comprende un naftopirano indeno-condensado sin un primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones. Como puede observarse en los espectros de absorción de las Figs. 2A-2F, los espectros de absorción de forma cerrada inactivada para el material fotocromico de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación están desplazados batocrómicamente - es decir, los espectros de absorción de las formas inactivadas están desplazados hacia  
45 longitudes de onda mayores - en comparación con el espectro de absorción activado de la Fig. 2G.

Como espectro de absorción para la forma inactivada de las Figuras 2A-2F tiene una mayor absorción en el intervalo de 390 nm a 420 nm en comparación con el espectro de absorción de la forma inactivada del material fotocromico comparable de la Fig. 2G, se contempla que los materiales fotocromicos a partir de los cuales se obtuvieron los es-  
50 pectros de absorción de las Figs. 2A-2F puedan emplearse ventajosamente en aplicaciones en las que se protege o bloquea una cantidad sustancial de radiación electromagnética en el intervalo de 390 nm a 420 nm, por ejemplo, en aplicaciones que implican el uso tras un parabrisas.

Los materiales fotocromicos de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes descritas en el presente documento que comprenden un naftopirano indeno-condensado y un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones, un segundo grupo aceptor de electrones, pueden tener un espectro de absorción de forma abierta para radiación electromagnética que está desplazado batocrómicamente en al menos aproximadamente 8 nm en compara-  
55 ción con un espectro de absorción de forma abierta para radiación electromagnética de un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas rea-  
60 lizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos desvelados en el presente documento, el espectro de absorción en forma abierta para radiación electromagnética está desplazado batocrómicamente en aproximadamente 8 nm a aproximadamente 35 nm en comparación con el material fotocromico de comparación.

Además, los materiales fotocromicos de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento que comprenden un naftopirano indeno-condensado y un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones, pueden tener un espectro de absorción en forma cerrada para radiación electromagnética que está desplazado batocrómicamente en al menos 5 nm en com-  
65

paración con el espectro de absorción de forma cerrada para radiación electromagnética de un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones.

5 Como se ha analizado anteriormente, la velocidad de decoloración de los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente invención que comprenden un naftopirano indeno-condensado y un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones, que comprenden además un segundo grupo aceptor de electrones, por ejemplo, un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo; un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C del mismo y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo; un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo; un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, y sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del mismo; o un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones no son los dos grupos fluoro; puede tener velocidades de decoloración mayores, como se representa por  $T_{1/2}$ , medidas en un chip de polimetacrilato, en comparación con un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado sin un primer grupo aceptor de electrones y, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones. Además, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento en las que el material fotocromico comprende un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones, la velocidad de decoloración del material fotocromico puede ser al menos 45 segundos más rápida que el material fotocromico comparable sin el primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, el segundo grupo aceptor de electrones. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, la velocidad de decoloración del material fotocromico puede ser de aproximadamente 45 segundos a aproximadamente 675 segundos más rápida que el material fotocromico comparable sin el primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, el segundo grupo aceptor de electrones.

30 Los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, que comprenden un naftopirano indeno-condensado, un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones, un segundo grupo aceptor de electrones pueden tener velocidades de decoloración mayores mostrando al mismo tiempo valoraciones de rendimiento aceptables, como se ha definido en el presente documento. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de acuerdo con la presente divulgación pueden tener valoraciones de rendimiento de más de aproximadamente 45. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, las valoraciones de rendimiento de los materiales fotocromicos de acuerdo con la presente divulgación pueden ser de aproximadamente 45 a aproximadamente 95.

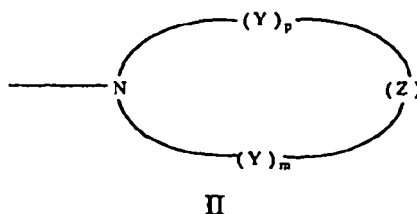
40 De acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos descritos en el presente documento, los materiales fotocromicos pueden comprender además grupos B y B' unidos a la posición 3 del naftopirano indeno-condensado donde cada uno de los grupos B y B' es independientemente fenilo, fenilo mono-sustituido o fenilo di-sustituido, donde el sustituyente sobre el fenilo es independientemente un grupo donador de electrones o un tercer grupo aceptor de electrones.

45 De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, cada uno de los grupos B y B' puede ser independientemente fenilo o fenilo 4-sustituido, donde el sustituyente en la posición 4 del fenilo 4-sustituido puede ser un grupo donador de electrones, un grupo fluoro o un tercer grupo aceptor de electrones, como se define más adelante. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en las que el material fotocromico puede comprender un grupo B y/o B' donde el sustituyente en la posición 4 del fenilo de al menos uno de los grupos B y B' es un grupo fluoro o un grupo donador de electrones, el grupo donador de electrones puede ser al menos uno de alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^9$  y  $-NR^{10}R^{11}$ , en los que cada uno de  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido o fenilo di-sustituido, y donde los sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ . Como alternativa o además, el material fotocromico puede comprender un grupo B y/o B' en el que el sustituyente en la posición 4 del fenilo de al menos uno de los grupos B y B' es un tercer grupo aceptor de electrones. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, el tercer grupo aceptor de electrones puede seleccionarse entre cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano, nitro,  $-OC(=O)Z'$ ,  $-SO_2X'$  o  $-C(=O)-X'$ , en los que cada uno de  $Z'$  y  $X'$  puede ser independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^{12}$  o  $-NR^{13}R^{14}$ , en los que cada uno de  $R^{12}$ ,  $R^{13}$  y  $R^{14}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ .

60 Como se ha analizado anteriormente, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender un grupo B y/o B' que es un fenilo 4-sustituido. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el grupo B puede comprender un fenilo 4-sustituido en el que el sustituyente comprende un grupo donador de electrones y el grupo B' puede comprender un fenilo 4-sustituido en el que el sustituyente comprende un tercer grupo aceptor de electrones. De acuerdo con otras realizaciones, aunque sin limitar el presente documento, el grupo B puede ser un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' puede ser un fenilo 4-sustituido, donde el sustituyente en la posición 4 es  $-NR^{10}R^{11}$ . De acuerdo con estas realizaciones no limitantes, cada uno de  $R^{10}$  y  $R^{11}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido o

## ES 2 339 389 T3

fenilo di-sustituído, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> se toman junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica II:



en la que cada -Y- se elige independientemente cada vez que está presente -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>15</sup>)-, -C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>15</sup>)(arilo)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>15</sup>)- o -N(arilo)-, en los que cada R<sup>15</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, "m" es un número entero 1, 2 ó 3, y "p" es un número entero 0, 1, 2 ó 3 y cuando p es 0, Z es -Y-.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el grupo B es un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' puede ser 4-morfolinofenilo, 4-piperidinofenilo, 4-(piperidino sustituido)fenilo, 4-pirrolidinofenilo, 4-(pirrolidino sustituido)fenilo, 4-piperizinofenilo o 4-(piperizino sustituido)fenilo, donde la sustitución puede comprender alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), tal como, pero sin limitación, hidroximetilo. Otras realizaciones y divulgaciones en las que el grupo B puede ser un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' puede ser un fenilo 4-sustituído, donde el sustituyente en la posición 4 es -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, se muestran en el documento EP-A-1 966 180.

Como se ha analizado previamente, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos que comprenden un naftopirano indeno-condensado, por ejemplo, un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo; o un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C del mismo y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo, los materiales fotocromicos pueden comprender además sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado. En ciertas realizaciones no limitantes, la sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 puede comprender sustitución de dimetilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en las que el material fotocromico comprende un naftopirano indeno-condensado, un primer grupo fluoro aceptor de electrones en la posición 6 del mismo, y un segundo grupo fluoro aceptor de electrones en la posición 11 del mismo, mientras que la sustitución en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado no comprende hidroxilo, el material fotocromico puede tener una velocidad de decoloración T<sub>1/2</sub>, medida en un chip de polimetacrilato, al menos 50 segundos mayor que un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado comparable sin un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el material fotocromico puede tener una velocidad de decoloración T<sub>1/2</sub>, medida en un chip de polimetacrilato, de aproximadamente 50 segundos a aproximadamente 200 segundos mayor que un material fotocromico que comprende un naftopirano indeno-condensado comparable sin el primer grupo aceptor de electrones y un segundo grupo aceptor de electrones.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación comprenden: un naftopirano indeno-condensado, un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones; por ejemplo, un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo; un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C del mismo y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, donde la sustitución en la posición 13 no comprende hidroxilo; o un naftopirano indeno-condensado que incluye un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo, un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo, y sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del mismo, el primer grupo aceptor de electrones puede ser un grupo fluoro situado en la posición 6 del naftopirano indeno-condensado y el segundo grupo aceptor de electrones puede ser un grupo fluoro. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, en las que el material fotocromico comprende un naftopirano indeno-condensado, un primer grupo aceptor de electrones en la posición 6 del mismo, y un segundo grupo aceptor de electrones en la posición 11 del mismo, si el primer grupo aceptor de electrones es un grupo fluoro, entonces el segundo grupo aceptor de electrones no es un grupo fluoro.

Otras realizaciones adicionales no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un material fotocromico que tiene una estructura representada esquemáticamente por la siguiente estructura III.

5

10

15

20

25

30

35

40

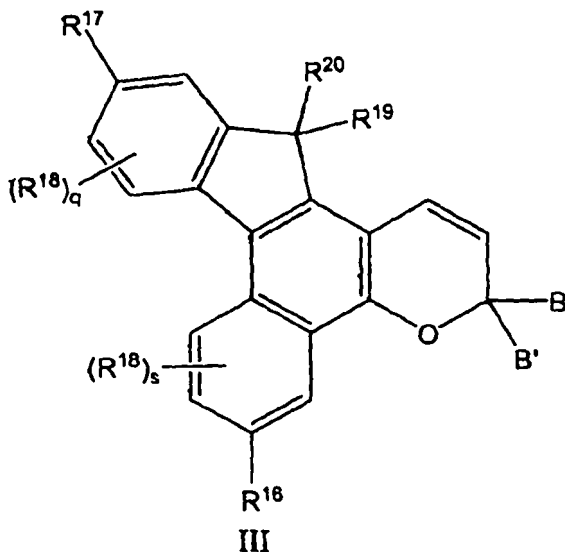
45

50

55

60

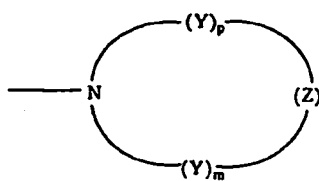
65



Con respecto a la estructura III, R<sup>16</sup> puede ser, por ejemplo, fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano, -OC(=O)R<sup>21</sup>, -SO<sub>2</sub>X o -C(=O)-X, en los que X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -OR<sup>22</sup> o -NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, en los que cada uno de R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> y R<sup>24</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

R<sup>17</sup> puede ser, por ejemplo: hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano, -OC(=O)R<sup>25</sup>, -SO<sub>2</sub>X o -C(O)-X, en los que X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -OR<sup>26</sup> o -NR<sup>27</sup>R<sup>28</sup>, en los que cada uno de R<sup>25</sup>, R<sup>26</sup>, R<sup>27</sup> y R<sup>28</sup> puede elegirse independientemente cada vez que está presente entre: hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

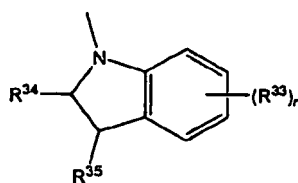
Además, de acuerdo con la estructura III, "s" puede ser un número entero que varía de 0 a 3, "q" puede ser un número entero que varía de 0 a 3, y cada R<sup>18</sup> puede ser independientemente, cada vez que está presente: hidrógeno; fluoro; cloro; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; fenilo sustituido o sin sustituir; -OR<sup>29</sup> o -OC(=O)R<sup>29</sup>, en los que R<sup>29</sup> puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> mono-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), y dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente situado en la posición para, donde el sustituyente puede ser: un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>]<sub>k</sub>-, en los que "t" es el número entero 2, 3, 4, 5 ó 6 y "k" es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado con un grupo arilo en otro material fotocromico; -N(R<sup>30</sup>)R<sup>31</sup>, en el que cada uno de R<sup>30</sup> y R<sup>31</sup> puede ser independientemente, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, bi-cicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, tricicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), donde dicho grupo arilo puede ser fenilo o naftilo, o R<sup>30</sup> y R<sup>31</sup> pueden tomarse junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o un anillo hetero-tricicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica IVA:



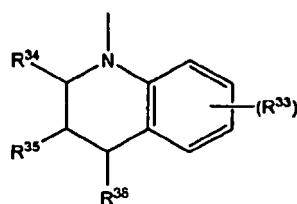
**IVA**

en la que cada -Y- puede elegirse independientemente cada vez que está presente -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>32</sup>)-, -C(R<sup>32</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>32</sup>)(arilo)-, y Z puede ser -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>32</sup>)- o -N(arilo)-,

en el que cada  $R^{32}$  puede ser independientemente alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo ( $C_1-C_6$ ), pudiendo ser cada arilo independientemente fenilo o naftilo, "m" es un número entero 1, 2 ó 3, y "p" es un número entero 0, 1, 2 ó 3 con la condición de que si p es 0, Z sea -Y-; un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IVB o IVC:

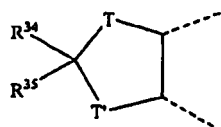


IVB

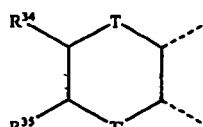


IVC

en las que cada uno de  $R^{34}$ ,  $R^{35}$  y  $R^{36}$  puede ser independientemente, por ejemplo: hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilo o naftilo, o los grupos  $R^{34}$  y  $R^{35}$  juntos pueden formar un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y cada  $R^{33}$  puede elegirse independientemente cada vez que está presente alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , fluoro o cloro y "r" es un número entero 0, 1, 2 ó 3; y amina espirobicíclica  $C_4-C_{18}$  sin sustituir, mono- o di-sustituida, o amina espirotríciclica  $C_4-C_{18}$  sin sustituir, mono- o di-sustituida, donde dichos sustituyentes pueden ser independientemente, por ejemplo, arilo, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$  o fenilalquilo ( $C_1-C_6$ ); o un grupo  $R^{18}$  en la posición 6 del naftopirano indeno-condensado y un grupo  $R^{18}$  en la posición 7 del naftopirano indeno-condensado juntos pueden formar un grupo representado por una de IVD o IVE:



IVD



IVE

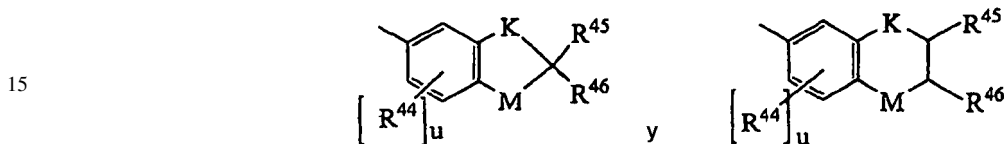
en las que cada uno de T y T' puede ser independientemente, por ejemplo, oxígeno o el grupo  $-NR^{30}$ -, en el que  $R^{30}$ ,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  pueden ser como se ha indicado anteriormente.

Además, con respecto a la estructura III, cada uno de  $R^{19}$  y  $R^{20}$  puede ser independientemente, por ejemplo: hidrógeno; alquilo  $C_1-C_6$ ; cicloalquilo  $C_3-C_7$ ; alilo; fenilo sustituido o sin sustituir; bencilo sustituido o sin sustituir; cloro; fluoro; el grupo  $-C(=O)W$ , en el que W puede ser hidrógeno, hidroxilo, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , los grupos arilo sin sustituir, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi mono- o di-sustituido con (alcoxi  $C_1-C_6$ ), fenoxi mono- o di-sustituido con alcoxi ( $C_1-C_6$ ), amino, monoalquilamino ( $C_1-C_6$ ), dialquilamino ( $C_1-C_6$ ), fenilamino, fenilamino mono- o di-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ) o fenilamino mono- o di-sustituido con (alcoxi  $C_1-C_6$ );  $-OR^{37}$ , en el que  $R^{37}$  puede ser, por ejemplo, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) mono-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilamino ( $C_1-C_3$ ) mono-sustituido con alcoxi ( $C_1-C_6$ ), alcoxi  $C_1-C_6$ -alquilo ( $C_2-C_4$ ), cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  mono-sustituido con alquilo ( $C_1-C_4$ ), cloroalquilo  $C_1-C_6$ , fluoroalquilo  $C_1-C_6$ , alilo, o el grupo  $-CH(R^{38})Y^{38}$ , en el que  $R^{38}$  puede ser, por ejemplo, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$  e  $Y^{38}$  puede ser CN,  $CF_3$  o  $COOR^{39}$ , en el que  $R^{39}$  puede ser, por ejemplo, hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$ , o  $R^{37}$  es el grupo  $-C(=O)W'$ , en el que  $W'$  puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , los grupos arilo sin sustituir, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi mono- o di-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ), fenoxi mono- o di-sustituido con alcoxi ( $C_1-C_6$ ), amino, monoalquilamino ( $C_1-C_6$ ), dialquilamino ( $C_1-C_6$ ), fenilamino, fenilamino mono- o di-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ), o fenilamino mono- o di-sustituido con alcoxi ( $C_1-C_6$ ), donde cada uno de dichos sustituyentes del grupo fenilo o naftilo puede ser independientemente alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ; o un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente situado en la posición para, donde el sustituyente puede ser, por ejemplo: un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo,  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_t-$  o  $-[O-(CH_2)_t]_k-$ , en los que "t" es un número entero 2, 3, 4, 5 ó 6 y "k" es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado con un grupo arilo en otro material fotocromico; o  $R^{19}$  y  $R^{20}$  juntos pueden formar un grupo oxo, un grupo espiro-carbocíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo espiro-heterocíclico que contiene de 1 a 2 átomos de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo espirocarbono, estando dichos grupos espiro-carbocíclico y espiro-heterocíclico anillados con 0, 1 ó 2 anillos de benceno.

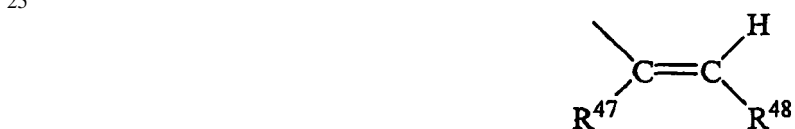
Aún con respecto a la estructura III, cada uno de B y B' puede ser independientemente, por ejemplo: un grupo fenilo o arilo sin sustituir, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, mono- o di-sustituido elegido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, donde cada uno de los sustituyentes fenilo, arilo y heteroaromático puede ser independientemente, por ejemplo: hidroxilo, un grupo  $-C(=O)R^{40}$ , en el que  $R^{40}$  puede ser, por ejemplo,  $-OR^{41}$ ,  $-N(R^{42})R^{43}$ , piperidino o morfolino, en los que  $R^{41}$  puede ser, por ejemplo, alilo, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilo, fenilo mono-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilo mono-sustituido con alcoxi ( $C_1-C_6$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) mono-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) mono-sustituido

## ES 2 339 389 T3

con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, pudiendo ser dicho sustituyente halo cloro o fluoro, cada uno de R<sup>42</sup> y R<sup>43</sup> puede ser independientemente, por ejemplo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes fenilo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un grupo sin sustituir o mono-sustituido elegido entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o halógeno; un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente situado en la posición para, donde el sustituyente es: un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>]-, en los que "t" es un número entero 2, 3, 4, 5 ó 6 y "k" es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado con un grupo arilo en otro material fotocromático; un grupo representado por uno de:



en el que K puede ser -CH<sub>2</sub>- o -O-, y M puede ser -O- o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M es nitrógeno sustituido, K sea -CH<sub>2</sub>-, los sustituyentes de nitrógeno sustituido pueden ser hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o acilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, cada R<sup>44</sup> puede elegirse independientemente cada vez que está presente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo y halógeno, cada uno de R<sup>45</sup> y R<sup>46</sup> puede ser independientemente, por ejemplo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y "u" es un número entero que varía de 0 a 2; o un grupo representado por:



en el que R<sup>47</sup> puede ser, por ejemplo, hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y R<sup>48</sup> puede ser, por ejemplo, un grupo sin sustituir, mono-, o di-sustituido elegido entre naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, donde los sustituyentes son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o halógeno; o B y B' tomados juntos pueden formar uno de un fluoren-9-ilindeno, fluoren-9-ilindeno mono- o di-sustituido, pudiendo elegirse cada uno de dichos sustituyentes fluoren-9-ilindeno independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y halógeno.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, el material fotocromático de estructura III muestra una velocidad de decoloración mayor que un material fotocromático comparable sin un grupo R<sup>16</sup> unido en la posición 6 del mismo.

En ciertas realizaciones no limitantes de estructura III, B es 4-fluorofenilo y B' comprende un fenilo 4-sustituido, donde el sustituyente en la posición 4 puede ser -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, en el que cada uno de R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> puede ser independientemente, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido o fenilo di-sustituido, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> pueden tomarse junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica II:



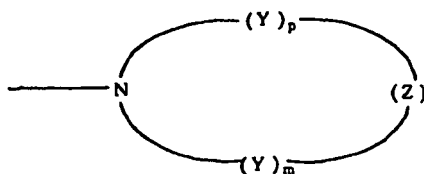
en la que cada -Y- puede elegirse independientemente cada vez que está presente -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>15</sup>)-, -C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>15</sup>)(arilo)-, y Z puede ser -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>15</sup>)- o -N(arilo)-, en los que cada R<sup>15</sup> puede ser independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), pudiendo ser cada arilo independientemente fenilo o naftilo, "m" es un número entero 1, 2 ó 3, y "p" es un número entero 0, 1, 2 ó 3 y cuando p es 0, Z es -Y-. De acuerdo con otra realización no limitante del material fotocromático, B' comprende 4-morfolinofenilo, 4-piperidinofenilo, 4-(piperidino sustituido)fenilo, 4-pirrolidinofenilo, 4-(pirrolidino sustituido)fenilo, 4-piperizinofenilo o 4-(piperizino sustituido)fenilo, donde la sustitución puede comprender alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), tal como, pero sin limitación, hidroximetilo.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes en las que el material fotocromático se representa por la estructura III, R<sup>16</sup> puede ser fluoro, R<sup>17</sup> puede ser fluoro, y cada uno de R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> puede ser independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En ciertas realizaciones no limitantes, B puede ser 4-fluorofenilo y B' puede comprender un fenilo 4-sustituido, donde



## ES 2 339 389 T3

el sustituyente en la posición 4 es  $-NR^{10}R^{11}$ , en el que cada uno de  $R^{10}$  y  $R^{11}$  puede ser independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido o fenilo di-sustituido, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ , o  $R^{10}$  y  $R^{11}$  se toman junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica II:



II

en la que cada  $-Y-$  puede elegirse independientemente cada vez que está presente  $-CH_2-$ ,  $-CH(R^{15})-$ ,  $-C(R^{15})_2-$ ,  $-CH(\text{arilo})-$ ,  $-C(\text{arilo})_2-$  y  $-C(R^{15})(\text{arilo})-$ , y  $Z$  puede ser  $-Y-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(R^{15})-$  o  $-N(\text{arilo})-$ , en los que cada  $R^{15}$  puede ser independientemente alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo ( $C_1-C_6$ ), cada arilo puede ser independientemente fenilo o naftilo, “ $m$ ” es un número entero 1, 2 ó 3, y “ $p$ ” es un número entero 0, 1, 2 ó 3 y cuando  $p$  es 0,  $Z$  es  $-Y-$ . De acuerdo con otra realización no limitante del material fotocromático,  $B'$  comprende 4-morfolinofenilo, 4-piperidinofenilo, 4-(piperidino sustituido)fenilo, 4-pirrolidinofenilo, 4-(pirrolidino sustituido)fenilo, 4-piperizino fenilo o 4-(piperizino sustituido)fenilo, donde la sustitución puede comprender alquilo ( $C_1-C_6$ ) o hidroxialquilo ( $C_1-C_6$ ), tal como, pero sin limitación, hidroximetilo.

Algunas otras realizaciones no limitantes de los materiales fotocromáticos de la presente divulgación pueden representarse por su nombre químico, determinado, al menos en parte, por el sistema de nomenclatura IUPAC. Los materiales fotocromáticos contemplados por la presente divulgación incluyen:

- (a) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (f) 3-(4-metilfenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (g) 3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (i) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (j) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (k) 3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (l) 3-(4-metoxifenil)-3-(5-metil-tiofen-2-il)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (m) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (n) 3,3-di(4-fluorofenil)-6-ciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (o) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (p) 3,3-difenil-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

- (q) 3,3-di(4-fluorofenil)-6-metoxicarbonil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (r) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 (s) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (t) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6-bromo-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (u) 3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6-bromo-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- 10 (v) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Los procedimientos no limitantes para fabricar los materiales fotocromicos de diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación se analizarán ahora haciendo referencia a las Figuras 3 y 4. La Figura 3 ilustra un esquema de reacción para fabricar compuestos de 7H-benzo[C]fluoren-5-ol que tienen grupos aceptores de electrones sustituidos en ellos. Después, los compuestos de 7H-benzo[C]fluoren-5-ol sustituidos pueden hacerse reaccionar adicionalmente, como se representa en la Figura 4, para formar materiales fotocromicos que comprenden un 3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en los que el naftopirano indeno-condensado tiene un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo y, como se representa en las Figuras, un segundo grupo aceptor de electrones unido en la posición 11 del mismo. Se apreciará que estos esquemas de reacción se presentan únicamente con fines de ilustración, y no pretenden ser limitantes del presente documento. Otros ejemplos de procedimientos para fabricar los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se exponen en los Ejemplos.

25 Ahora, con respecto a la Figura 3, la benzofenona 4 sustituida con un primer grupo aceptor de electrones ("EWG<sup>1</sup>") en la posición 4 del primer anillo de fenilo y un segundo grupo aceptor de electrones ("EWG<sup>2</sup>") en la posición 4' del segundo anillo de fenilo experimenta una condensación de Stobbe con succinato de dimetilo para dar el ácido carboxílico 5, en forma de una mezcla de isómeros de doble enlace (cuando EWG<sup>1</sup> no es el mismo que EWG<sup>2</sup>). El primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones de la benzofenona 4 pueden ser iguales o diferentes y pueden tener las estructuras que se han mostrado anteriormente en el presente documento y en las reivindicaciones. El ácido carboxílico 5 se hace reaccionar con anhídrido acético a temperatura elevada para producir el naftaleno sustituido 6, en el que R\* es acetato. El acetato se hidroliza para dar el naftol 7 (R\* = H). El éster de naftol 7 se hace reaccionar con exceso de bromuro de metil magnesio para dar el diol 8 con tratamiento acuoso. El diol 8 se cicla con un ácido sulfónico, tal como, por ejemplo, ácido metano sulfónico o ácido dodecilbenceno sulfónico ("DBSA"), para dar el 7H-benzo[C]fluoren-5-ol sustituido 9.

Ahora, con respecto a la Figura 4, el 7H-benzo[C]fluoren-5-ol sustituido 9 puede hacerse reaccionar con el 2-propin-1-ol 10, en el que la posición 1 del 2-propin-1-ol está sustituida con grupos B y B' como se muestra en el presente documento. Los procedimientos no limitantes para sintetizar 2-propin-1-oles sustituidos, adecuados para el uso en la síntesis de diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, se describen, por ejemplo, en la Patente de Estados Unidos N° 5.458.814 en la col. 4, línea 11 a col. 5, línea 9 y en la etapa 1 de los Ejemplos 1, 4-6, 11, 12 y 13 y en la Patente de Estados Unidos N° 5.645.767 en la col. 5, línea 12 a col. 6, línea 30. La condensación de 9 y 10 se cataliza con un ácido sulfónico, tal como, por ejemplo, DBSA, y produce un 3H,13H-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano 11, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, que tiene un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del mismo y un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del mismo. Un experto en la materia reconocerá que pueden hacerse diversas modificaciones de los reactivos y/o condiciones de reacción en los esquemas de reacción indicados en las Figs. 3 y 4 para producir las diversas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos que comprenden naftopiranos indeno-condensados sustituidos, como se muestra y reivindica en el presente documento, y que dichas modificaciones están dentro del alcance de la invención de la presente divulgación.

Los materiales fotocromicos de la presente divulgación, por ejemplo materiales fotocromicos que comprenden un naftopirano indeno-condensado y un primer grupo aceptor de electrones y, en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo aceptor de electrones, como se muestra en el presente documento, pueden usarse en las aplicaciones en las que pueden emplearse materiales fotocromicos, tales como elementos ópticos, por ejemplo, un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, un elemento de celdas de cristal líquido activas o un elemento de celdas de cristal líquido pasivas. Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa relativo a o asociado con la luz y/o la visión. Como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" significa relativo a o asociado con el ojo y la visión. Como se usa en el presente documento, el término "visualización" significa la representación de información visible o legible por una máquina en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Los ejemplos no limitantes de elementos de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, tales como marcas de seguridad. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una apertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a su través. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen parabrisas para aviones y automóviles, transparencias para automóviles y aviones, por ejemplo, techos solares, luces laterales y luces traseras, filtros, contraventanas e inversores ópticos. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja de forma especular una gran fracción de luz incidente. Como se usa en el presente documento, el término "celda de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ordenarse. Un ejemplo no limitante de un elemento de celda de celda líquido es un visualizador de cristal líquido.

## ES 2 339 389 T3

En ciertas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación pueden usarse en un elemento oftálmico, tal como lentes correctivas, incluyendo lentes de visión sencilla o lentes de visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas o no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), lentes no correctivas, una lente de aumento, una lente protectora, un visor, gafas protectoras, y una lente para un instrumento óptico, tal como una lente para una cámara o telescopio. En otras realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación pueden usarse en películas y láminas plásticas, tejidos y recubrimientos.

Además, se contempla que cada uno de los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede usarse solo, junto con otros materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, o junto con un material fotocromico convencional complementario apropiado. Por ejemplo, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden usarse junto con materiales fotocromicos convencionales que tienen una absorción activada máxima dentro del intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 nanómetros. Además, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden usarse junto con un material fotocromico o polimerizable convencional complementario compatibilizado, tal como, por ejemplo, los que se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 6.113.814 (en la col. 2, línea 39 a col. 8, línea 41) y 6.555.028 (en la col. 2, línea 65 a col. 12, línea 56).

Como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, las composiciones fotocromicas pueden contener una mezcla de materiales fotocromicos. Por ejemplo, aunque sin limitar el presente documento, pueden usarse mezclas de materiales fotocromicos para conseguir ciertos colores activados tales como un gris casi neutro o un marrón casi neutro. Véase, por ejemplo, la Patente de Estados Unidos N° 5.645.767, col. 12, línea 66 a col. 13, línea 19, que describe los parámetros que definen los colores gris y pardo neutros.

Diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan una composición fotocromica que comprende un material orgánico, siendo dicho material orgánico al menos uno de un material polimérico, un material oligomérico y un material monomérico, y un material fotocromico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes de los expuestos anteriormente incorporado en al menos una parte del material orgánico. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el material fotocromico puede incorporarse en una parte del material orgánico con al menos uno de mezclado y unión del material fotocromico con el material orgánico o un precursor del mismo. Como se usa en el presente documento con respecto a la incorporación de materiales fotocromicos en un material orgánico, los términos “mezcla” y “mezclado” significan que el material fotocromico se entremezcla o entrelaza con al menos una parte del material orgánico, pero no se une al material orgánico. Además, como se usa en el presente documento con respecto a la incorporación de materiales fotocromicos en un material orgánico, los términos “mezcla” o “mezclado” significan que el material fotocromico está unido a una parte del material orgánico o un precursor del mismo.

Como se ha analizado anteriormente, las composiciones fotocromicas de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede comprender un material orgánico elegido entre un material polimérico, un material oligomérico y/o un material monomérico. Los ejemplos de materiales poliméricos que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen, sin limitación: polímeros de monómeros de bis(carbonato de alilo); monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; monómeros de bis-metacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de fenol bismetacrilato etoxilado; monómeros de acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado, tales como monómeros de trimetilol propano triacrilato etoxilado; monómeros de acrilato de uretano; monómeros de vinilbenceno; y estireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polímeros de monómeros de acrilato y/o metacrilato polifuncional, por ejemplo, mono-, di- o multi-funcional; poli(metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), tales como poli(metacrilato de metilo); dimetacrilato de poli(oxialquilenos); poli(metacrilatos de fenol alcoxilado); acetato de celulosa; triacetato de celulosa; acetato propionato de celulosa; acetato butirato de celulosa; poli(acetato de vinilo); poli(alcohol vinílico); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilindeno); poliuretanos; poliuretanos; policarbonatos termoplásticos; poliésteres; poli(tereftalato de etileno); poliestireno; poli( $\alpha$ -metilestireno); copolímeros de estireno y metacrilato de metilo; copolímeros de estireno y acrilonitrilo; polivinilbutiral; y polímeros de dialilindeno pentaeritritol, particularmente copolímeros con monómeros de poli(ol alil carbonato), por ejemplo, dietilenglicol bis(alil carbonato), y monómeros de acrilato, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo. También se contemplan copolímeros de los monómeros mencionados anteriormente, combinaciones y mezclas de los polímeros y copolímeros mencionados anteriormente y copolímeros con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos con red de interpenetración.

Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en las que se desea la transparencia de la composición fotocromica, el material orgánico puede ser un material polimérico transparente. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el material polimérico puede ser un material polimérico ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tal como la resina obtenida a partir del bisfenol A y fosgeno, que se comercializa con la marca comercial LEXAN®; un poliéster, tal como el material comercializado con la marca comercial MYLAR®; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado con la marca comercial PLEXIGLAS®; y polimerizados de un monómero de poli(ol alil carbonato), especialmente dietilenglicol bis(alil carbonato), monómero que se comercializa con la marca comercial CR-39®; y polímeros de poliurea-poliuretano (po-

liurea uretano), que se preparan, por ejemplo, por la reacción de un oligómero de poliuretano y un agente de curado de diamina, comercializándose una composición para uno de estos polímeros con la marca comercial TRNEX® por PPG Industries, Inc. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polimerizados de copolímeros de un poliol (alil carbonato), por ejemplo, dietilenglicol bis(alil carbonato), con otros materiales monoméricos co-polimerizables, tales como, pero sin limitación: copolímeros con acetato de vinilo, copolímeros con un poliuretano que tiene una funcionalidad diacrilato terminal, y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya porción terminal contiene grupos funcionales de alilo o acrililo. Aún otros materiales poliméricos adecuados incluyen, sin limitación, poli(acetato de vinilo), polivinilbutiral, poliuretano, politiuretanos, polímeros elegidos entre monómeros de dietilenglicol dimetacrilato, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, monómeros de etilenglicol bismetacrilato, monómeros de poli(etilenglicol) bismetacrilato, monómeros de fenol bismetacrilato etoxilado y monómeros de trimetilol propano triacrilato etoxilado, acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno y co-polímeros de estireno con metacrilato de metil, acetato de vinilo y acrilonitrilo. De acuerdo con una realización no limitante, el material polimérico puede ser resinas ópticas comercializadas por PPG Industries, Inc. con la designación CR, tales como, por ejemplo, CR-307, CR-407 y CR-607.

De acuerdo con cierta realización específica no limitante, el material orgánico puede ser un material polimérico elegido entre poli(carbonato), copolímeros de etileno y acetato de vinilo; copolímeros de etileno y alcohol vínlico; copolímeros de etileno, acetato de vinilo, y alcohol vínlico (tal como los que se producen como resultado de la saponificación parcial de copolímeros de etileno y acetato de vinilo); acetato butirato de celulosa; poli(uretano); poli(acrilato); poli(metacrilato); epoxis; polímeros funcionales aminoplast; poli(anhídrido); poli(urea uretano); N-polímeros funcionales de alcoximetil(met)acrilamida; poli(siloxano); poli(silano); y combinaciones y mezclas de los mismos.

Diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan artículos fotocromáticos que comprenden un sustrato y un material fotocromático de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes analizadas anteriormente relacionadas con o incorporadas en una parte del sustrato. Como se usa en el presente documento, el término “relacionadas con” significa asociadas con, directa o indirectamente a través de otro material o estructura. En una realización no limitante, los artículos fotocromáticos de la presente divulgación pueden ser un elemento óptico, por ejemplo, pero sin limitación, un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, un elemento de celda de cristal líquido activa y un elemento de celda de cristal líquido pasiva. En ciertas realizaciones no limitantes, el artículo fotocromático es un elemento oftálmico, por ejemplo, pero sin limitación, lentes correctivas, incluyendo lentes de visión sencilla o de visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas o no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), lentes no correctivas, una lente de aumento, una lente protectora, un visor, gafas protectoras y una lente para un instrumento óptico.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento en las que el sustrato del artículo fotocromático comprende un material polimérico, el material fotocromático puede estar conectado con al menos una parte del sustrato mediante la incorporación del material fotocromático en al menos una parte del material polimérico del sustrato, o al menos una parte del material oligomérico o monomérico a partir del cual se forma el sustrato. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromático puede incorporarse en el material polimérico del sustrato por el procedimiento de moldeado *in situ*. Además o como alternativa, el material fotocromático puede incorporarse en al menos una parte del material polimérico del sustrato por embebido. El embebido y el procedimiento de moldeado *in situ* se analizan a continuación.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el material fotocromático puede estar conectado con al menos una parte del sustrato del artículo fotocromático como parte de un recubrimiento al menos parcial que está conectado con al menos una parte de un sustrato. De acuerdo con esta realización no limitante, el sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero sin limitación, un sustrato de vidrio). Además, el material fotocromático puede incorporarse en al menos una parte de la composición de recubrimiento antes de la aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato, o como alternativa, una composición de recubrimiento puede aplicarse al sustrato, al menos parcialmente endurecido, y después de ello el material fotocromático puede embeberse en al menos una parte del recubrimiento. Como se usan en el presente documento, los términos “endurecido” y “endurecimiento” incluyen, sin limitación, curado, polimerización, reticulación, refrigeración y secado.

Por ejemplo, en una realización no limitante de la presente divulgación, el artículo fotocromático puede comprender un recubrimiento al menos parcial de un material polimérico conectado con al menos una parte de una superficie del mismo. De acuerdo con esta realización no limitante, el material fotocromático puede mezclarse y/o unirse con al menos una parte del material polimérico de un recubrimiento al menos parcial.

El recubrimiento al menos parcial que comprende un material fotocromático puede estar conectado directamente al sustrato, por ejemplo, aplicando directamente una composición de recubrimiento que comprende un material fotocromático a al menos una parte de una superficie del sustrato, y endureciendo al menos parcialmente la composición de recubrimiento. Además o como alternativa, el recubrimiento al menos parcial que comprende un material fotocromático puede estar conectado con el sustrato, por ejemplo, a través de uno o más recubrimientos adicionales. Por ejemplo, aunque sin limitar en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, puede aplicarse una composición de recubrimiento adicional a al menos una parte de la superficie del sustrato, endurecida al menos parcialmente, y después de ello la composición de recubrimiento que comprende un material fotocromático puede aplicarse sobre el recubrimiento adicional y endurecerse al menos parcialmente. Los procedimientos no limitantes para aplicar composiciones de recubrimiento a sustratos se analizan más adelante en el presente documento.

## ES 2 339 389 T3

Los ejemplos no limitantes de recubrimientos adicionales y películas que pueden usarse junto con los artículos fotocromáticos desvelados en el presente documento incluyen recubrimientos de imprimación o compatibilización; recubrimientos protectores, incluyendo recubrimientos de transición, recubrimientos resistentes a la abrasión y otros recubrimientos que protegen contra los efectos de sustancias químicas que producen reacciones de polimerización y/o que protegen contra el deterioro debido a las condiciones ambientales tales como humedad, calor, luz ultravioleta, oxígeno (por ejemplo, recubrimientos de apantallamiento de UV y recubrimientos barrera de oxígeno); recubrimientos antirreflejos; recubrimientos fotocromáticos convencionales; y recubrimientos de polarización y películas tensadas de polarización; y combinaciones de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de recubrimientos de imprimación o compatibilización que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen recubrimientos que comprenden agentes de acoplamiento, hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento, y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, “agente de acoplamiento” significa un material que tiene un grupo capaz de reaccionar, unirse a y/o asociarse con un grupo sobre una superficie. Los agentes de acoplamiento de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden incluir organometálicos tales como silanos, titanatos, zirconatos, aluminatos, aluminatos de zirconio, hidrolizados de los mismos y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, la frase “hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento” significa que algunos de los grupos hidrolizables sobre el agente de recubrimiento están hidrolizados. Otros ejemplos no limitantes de recubrimientos de imprimación que son adecuados para el uso junto con las diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen los recubrimientos de imprimación descritos en la Patente de Estados Unidos 6.025.026 en la col. 3, línea 3 a col. 11, línea 40 y en la Patente de Estados Unidos 6.150.430 en la col. 2, línea 39 a col. 7, línea 58.

Como se usa en el presente documento, la expresión “recubrimiento de transición” significa un recubrimiento que ayuda a la creación de un gradiente de propiedades entre dos recubrimientos. Por ejemplo, aunque sin limitar el presente documento, un recubrimiento de transición puede ayudar a crear un gradiente de dureza entre un recubrimiento relativamente duro (tal como un recubrimiento resistente a la abrasión) y un recubrimiento relativamente blando (tal como un recubrimiento fotocromático). Los ejemplos no limitantes de recubrimientos de transición incluyen películas finas basadas en acrilato curadas por radiación como se describe En la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos 2003/0165686 en los párrafos [0079]-[0173].

Como se usa en el presente documento, la expresión “recubrimiento resistente a la abrasión” se refiere a un material polimérico protector que demuestra una resistencia a la abrasión que es mayor que la de un material de referencia convencional, por ejemplo, un polímero hecho de monómero CR-39<sup>®</sup> disponible en PPG Industries, Inc, que se ha ensayado en un procedimiento comparable con el Procedimiento de Ensayo Convencional ASTM F-735 para la Resistencia a la Abrasión de Plásticos y Recubrimientos Transparentes Usando el Procedimiento de Arena Oscilante (ASTM F-735 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method). Los ejemplos no limitantes de recubrimientos resistentes a la abrasión incluyen recubrimientos resistentes a la abrasión que comprenden organosilanos, organosiloxanos, recubrimientos resistentes a la abrasión basados en materiales inorgánicos tales como sílice, titanio y/o zirconio, y recubrimientos orgánicos resistentes a la abrasión del tipo de los que son curables con luz ultravioleta.

Los ejemplos no limitantes de recubrimientos antirreflejos incluyen recubrimientos monocapa y multicapa de óxidos de metal, fluoruros de metal u otros materiales de este tipo, que pueden depositarse sobre los artículos desvelados en el presente documento (o sobre películas autosoportables que se aplican a los artículos), por ejemplo, a través de deposición al vacío, pulverización iónica, etc.

Los ejemplos no limitantes de recubrimientos fotocromáticos convencionales incluyen, pero sin limitación, recubrimientos que comprenden materiales fotocromáticos convencionales.

Los ejemplos no limitantes de recubrimientos de polarización y películas tensadas de polimerización incluyen, pero sin limitación, recubrimientos (tales como los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2005/0151926), y películas tensadas que comprenden compuestos dicroicos que se conocen en la técnica.

Como se analiza en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, puede formarse un recubrimiento al menos parcial o película adicional sobre el sustrato antes de formar el recubrimiento que comprende el material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento sobre el sustrato. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, puede formarse un recubrimiento de imprimación o compatibilizante sobre el sustrato antes de aplicar la composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático. Además o como alternativa, puede formarse un recubrimiento al menos parcial adicional sobre el sustrato después de formar el recubrimiento que comprende el material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento sobre el sustrato, por ejemplo, en forma de un sobrerrecubrimiento sobre el recubrimiento fotocromático. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, puede formarse un recubrimiento de transición sobre el recubrimiento que comprende el material fotocromático, y puede formarse un recubrimiento resistente a la abrasión sobre el recubrimiento de transición.

Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, se proporciona un artículo fotocromático que comprende un sustrato (tal como, pero sin limitación un sustrato de lente oftálmica de plano cóncavo o de plano convexo),

que comprende un recubrimiento resistente a la abrasión sobre al menos una parte de una superficie del mismo; un recubrimiento de imprimación o compatibilizante sobre al menos una parte del recubrimiento resistente a la abrasión; un recubrimiento fotocromático que comprende un material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento sobre al menos una parte del recubrimiento de imprimación o compatibilizante; un recubrimiento de transición sobre al menos una parte del recubrimiento fotocromático; y un recubrimiento resistente a la abrasión sobre al menos una parte del recubrimiento de transición. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el artículo fotocromático también puede comprender, por ejemplo, un recubrimiento antirreflejo que está conectado con una superficie del sustrato y/o un recubrimiento o película de polarización que está conectada con una superficie del sustrato.

Ahora se analizarán procedimientos no limitantes para fabricar composiciones fotocromáticas y artículos fotocromáticos, tales como elementos ópticos, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Una realización no limitante proporciona un procedimiento para fabricar una composición fotocromática, comprendiendo el procedimiento incorporar un material fotocromático en al menos una parte de un material orgánico. Los procedimientos no limitantes de incorporación de materiales fotocromáticos en un material orgánico incluyen, por ejemplo, mezclar el material fotocromático en una solución o fundido de un material polimérico, oligomérico o monomérico, y posteriormente endurecer al menos parcialmente el material polimérico, oligomérico o monomérico (con o sin unión del material fotocromático al material orgánico); y embeber el material fotocromático en el material orgánico (con o sin unión del material fotocromático al material orgánico).

Otra realización no limitante proporciona un procedimiento para fabricar un artículo fotocromático que comprende conectar un material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes analizadas anteriormente, con al menos una parte de un sustrato. Por ejemplo, si el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocromático puede conectarse con al menos una parte del sustrato mediante al menos uno del procedimiento de moldeado *in situ* y por embebido. Por ejemplo, en el procedimiento de moldeado *in situ*, el material fotocromático puede mezclarse con una solución polimérica o fundido, u otra solución o mezcla oligomérica y/o monomérica, que después se moldea en un molde que tiene una forma deseada y se endurece al menos parcialmente para formar el sustrato. Opcionalmente, de acuerdo con esta realización no limitante, el material fotocromático puede unirse a una parte del material polimérico del sustrato, por ejemplo, por co-polimerización con un precursor monomérico del mismo. En el procedimiento de embebido, el material fotocromático puede difundirse en el material polimérico del sustrato después de que se forme, por ejemplo, por inmersión de un sustrato en una solución que contiene el material fotocromático, con o sin calentamiento. Después de esto, aunque no es necesario, el material fotocromático puede unirse con el material polimérico.

Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un procedimiento para fabricar un elemento óptico que comprende conectar un material fotocromático con al menos una parte de un sustrato mediante al menos uno de fundición en molde, recubrimiento y laminación. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocromático puede conectarse con al menos una parte de un sustrato por fundición en molde. De acuerdo con esta realización no limitante, una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático, que puede ser una composición de recubrimiento líquida o una composición de recubrimiento en polvo, se aplica a la superficie de un molde y se endurece al menos parcialmente. Después de esto, una solución o fundido polimérico, o una solución o mezcla oligomérica o monomérica, se moldea sobre el recubrimiento y se endurece al menos parcialmente. Después de endurecerse, el sustrato recubierto se retira del molde. Los ejemplos no limitantes de recubrimientos en polvo en los que pueden emplearse los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se indican en la Patente de Estados Unidos N° 6.068.797 en la col. 7, línea 50 a col. 19, línea 42.

De acuerdo con otra realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico tal como vidrio, el material fotocromático puede conectarse con al menos una parte de un sustrato por recubrimiento. Los ejemplos no limitantes de procedimientos de recubrimiento adecuados incluyen recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización (por ejemplo, usando un recubrimiento líquido o en polvo), recubrimiento por cortina, recubrimiento por rodillo, recubrimiento por rotación y pulverización, sobre-moldeo, y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromático puede conectarse con el sustrato por sobre-moldeo. De acuerdo con esta realización no limitante, una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático (que puede ser una composición de recubrimiento líquido o una composición de recubrimiento en polvo como se ha analizado previamente) puede aplicarse a un moldeo y después el sustrato puede ponerse en el molde de tal forma que el sustrato esté en contacto con el recubrimiento, haciendo que se disperse sobre al menos una parte de la superficie del sustrato. Después de ello, la composición de recubrimiento puede estar endurecida al menos parcialmente y el sustrato de recubrimiento puede retirarse del molde. Como alternativa, el sobre-moldeo puede realizarse poniendo el sustrato en un moldeo de tal forma que se defina una región abierta entre el sustrato y el molde, y después de esto inyectando una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático en la región abierta. Después de ello, la composición de recubrimiento puede estar endurecida al menos parcialmente y el sustrato de recubrimiento puede retirarse del molde.

Además o como alternativa, una composición de recubrimiento (con o sin un material fotocromático) puede aplicarse a un sustrato (por ejemplo, por cualquiera de los procedimientos anteriores), la composición de recubrimiento puede endurecerse al menos parcialmente y, después de ello, un material fotocromático puede embeberse (como se ha analizado previamente) en la composición de recubrimiento.

## ES 2 339 389 T3

De acuerdo con otra realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico tal como vidrio, el material fotocromico puede estar conectado con al menos una parte de un sustrato por laminación. De acuerdo con esta realización no limitante, una película que comprende el material fotocromico puede adherirse o conectarse de otra manera con una parte del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. Después de ello, si se desea, puede aplicarse un segundo sustrato sobre el primer sustrato y los dos sustratos pueden laminarse juntos (es decir, por aplicación de calor y presión) para formar un elemento en el que la película que comprende el material fotocromico se interpone entre los dos sustratos. Los procedimientos para formar películas que comprenden un material fotocromico pueden incluir, por ejemplo y sin limitación, combinar un material fotocromico con una solución polimérica o una solución o mezcla oligomérica, moldear o extruir una película de la misma, y, si se requiere, endurecer al menos parcialmente la película. Además o como alternativa, puede formarse una película (con o sin un material fotocromico) y embebido con el material fotocromico (como se ha analizado anteriormente).

Además, diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento contemplan el uso de diversas combinaciones de los procedimientos anteriores para formar artículos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Por ejemplo, y sin limitación en el presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, un material fotocromico puede estar conectado con el sustrato mediante la incorporación en un material orgánico a partir del cual se forma el sustrato (por ejemplo, usando el procedimiento de moldeado *in situ* y/o embebido), y después de ello un material fotocromico (que puede ser igual o diferente del material fotocromico mencionado anteriormente) puede estar conectado con una parte del sustrato usando los procedimientos de fundición en molde, recubrimiento y/o laminación analizados anteriormente.

Además, se apreciará por los expertos en la materia que las composiciones y artículos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede comprender además otros aditivos que ayudan en el procesamiento y/o rendimiento de la composición o artículo. Los ejemplos no limitantes de dichos aditivos incluyen fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, estabilizantes a la luz (tales como, pero sin limitación, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizantes a la luz, tales como estabilizantes a la luz de amina impedida (HALS)), estabilizantes de calor, agentes de liberación de molde, agentes de control de reología, agentes nivelantes (tales como, pero sin limitación, tensioactivos), eliminadores de radicales libres, promotores de la adhesión (tales como diacrilato de hexanodiol y agentes de acoplamiento), y combinaciones y mezclas de los mismos.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos descritos en el presente documento pueden usarse en cantidades (o relaciones) tales que el material orgánico o sustrato en el que se incorporan o se conectan de otra manera los materiales fotocromicos muestran propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, la cantidad y los tipos de materiales fotocromicos pueden seleccionarse de forma que el material orgánico o sustrato pueda ser transparente o incoloro cuando el material fotocromico está en forma cerrada (es decir, en el estado blanqueado o inactivado) y puede mostrar un color resultante deseado cuando el material fotocromico está en la forma abierta (es decir, cuando se activa por radiación actínica). La cantidad precisa del material fotocromico a utilizar en las diversas composiciones y artículos fotocromicos descritos en el presente documento no es crítica dado que se usa una cantidad suficiente para producir el efecto deseado. Debe apreciarse que la cantidad particular del material fotocromico usada puede depender de una diversidad de factores, tales como, pero sin limitación, las características de absorción del material fotocromico, el color y la intensidad del color deseada tras la activación, y el procedimiento usado para incorporar o conectar el material fotocromico con el sustrato. Aunque sin limitación en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, la cantidad del material fotocromico que se incorpora en un material orgánico puede variar de 0,01 a 40 por ciento en peso basándose en el peso del material orgánico.

Ahora se ilustrarán diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento en los siguientes ejemplos no limitantes.

### **Ejemplos**

En la Parte I de los Ejemplos, los procedimientos sintéticos usados para fabricar materiales fotocromicos de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se exponen en los Ejemplos 1-13. En la Parte II, la formación de chips de ensayo de metacrilato que incorporan ciertos materiales fotocromicos como se describe en el presente documento, junto con materiales fotocromicos comparativos, y se describen procedimientos de ensayo para determinar la velocidad de decoloración ( $T_{1/2}$ ), y la densidad óptica saturada.

#### Parte I

##### *Procedimientos sintéticos*

##### Ejemplo 1

##### Etapa 1

Se pesó t-butoxido potásico (68,8 gramos) en un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, situado en una atmósfera de nitrógeno, y se añadieron 700 mililitros (ml) de tolueno seguido de 4,4'-difluorobenzofenona (100

## ES 2 339 389 T3

gramos). La mezcla de reacción se agitó mecánicamente y se calentó a 70°C. A la mezcla de reacción se le añadió una solución de succinato de dimetilo (80 gramos) en 100 ml de tolueno durante un periodo de 60 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 70°C durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en 500 ml de agua y la fase de tolueno se desechó. La fase acuosa se extrajo con éter dietílico (1 x 400 ml) para retirar los productos neutros y después la fase acuosa se acidificó con HCl concentrado. Se obtuvo un sólido oleoso de color parduzco-amarillo a partir de la fase acuosa y se extrajo con 3 x 300 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con una solución saturada de NaCl (1 x 500 ml) y se secaron sobre sulfato sódico anhidro. La retirada del disolvente por evaporación rotatoria, produjo 122 gramos de ácido 4,4-di(4-fluorofenil)-3-metoxicarbonil-3-butenóico en forma de un sólido oleoso de color parduzco. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 2

A un matraz de reacción se le añadieron el producto de la Etapa 1, (ácido 4,4-di(4-fluorofenil)-3-metoxicarbonil-3-butenóico, 122 gramos) y anhídrido acético (250 ml). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 5 horas en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y después se vertió en 1200 ml de agua. El precipitado resultante se recogió por filtración al vacío y se lavó con agua fría, produciendo 110 gramos de 1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6-fluoronaftaleno. El producto se usó sin purificación adicional en la siguiente reacción.

### Etapa 3

Se combinaron en un matraz de reacción 1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6-fluoronaftaleno de la Etapa 2 (110 gramos) y 400 ml de metanol. Al matraz de reacción se le añadieron 5 ml de HCl concentrado y se calentó a reflujo durante 4 horas en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y después a 0°C. Se obtuvieron cristales de color blanco del producto deseado (1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxi-6-fluoronaftaleno, 65 gramos) y posteriormente se retiraron por filtración y se secaron al vacío. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 4

El producto de la Etapa 3 (1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxi-6-fluoronaftaleno, 39,4 gramos) se añadió a un matraz de reacción que contenía 300 ml de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se enfrió en un baño de agua enfriada con hielo y se agitó en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron gota a gota 167 ml de una solución de bromuro de metilmagnesio (3 M en éter dietílico) durante treinta minutos. La mezcla de reacción de color amarillo resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante una noche. La mezcla de reacción se vertió en 400 ml de agua y se neutralizó con HCl concentrado hasta que se hizo ácida. La mezcla se extrajo con tres porciones de 300 ml de éter, y las porciones orgánicas se combinaron y se lavaron con 1 l de una solución saturada de NaCl. La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se concentró por evaporación rotatoria. El aceite de color pardo resultante (37,8 gramos) se transfirió a un recipiente de reacción (equipado con un purgador Dean-Stark) que contenía 300 ml de xileno al que se le añadieron cinco gotas de ácido dodecibenceno sulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas y se enfrió. El xileno se retiró por evaporación rotatoria para producir 35 gramos de 3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno en forma de un aceite de color pardo claro. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 5

El producto de la Etapa 4 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C] fluoreno, 7,55 gramos), 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (6,84 gramos, el producto del Ejemplo 1, etapa 1 de la Patente de Estados Unidos N° 5.458.814), 5 gotas de ácido metano sulfónico y 200 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 100 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 100 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un sólido de color pardo. Este sólido de color pardo se purificó por cristalización en éter para producir 7,1 gramos de un sólido de color amarillento-blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 2

### Etapa 1

Se combinaron anisol (27,5 gramos), cloruro de 4-fluorobenzóilo (35 gramos) y diclorometano (250 ml) en un matraz de reacción. A la mezcla de reacción se le añadió lentamente cloruro de aluminio (30,8 gramos) durante 20 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante dos horas y después se vertió en una mezcla de 70 ml de HCl concentrado y 500 ml de agua. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con 2 porciones de diclorometano (300 ml de cada). Las porciones orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato sódico acuoso saturado (400 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se evaporó para producir 48,0 gramos de 4-



## ES 2 339 389 T3

fluoro-4'-metoxi-benzofenona en forma de un sólido de color blanco. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 2

5 Se combinaron 4-fluoro-4'-metoxi-benzofenona de la Etapa 1 (126,7 gramos) y *N,N*-dimetilformamida saturada con acetileno (380 ml) en un matraz de reacción. A la mezcla de reacción se le añadió gota a gota una solución de acetiluro sódico (al 9% en peso en tolueno, 343 gramos) durante 45 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y después se vertió en agua enfriada con hielo (600 ml). Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con tres porciones de éter dietílico (200 ml). Las fases orgánicas se combinaron y se lavaron con  $\text{NH}_4\text{Cl}$  acuoso saturado (200 ml),  $\text{NaCl}$  acuoso saturado (200 ml) y bicarbonato sódico acuoso saturado (200 ml). La fase orgánica se secó sobre sulfato sódico anhidro y se evaporó, dando un aceite de color ámbar, produciendo 136,6 gramos de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 3

15 El producto de la Etapa 2 (1-(4-fluorofenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol, 5,8 gramos), el producto del Ejemplo 1, etapa 4 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 6,7 gramos), 7 gotas de ácido metano sulfónico y 250 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, a la mezcla de reacción se le añadieron 0,7 gramos más del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol y 3 gotas de ácido metano sulfónico. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora más. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 250 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 250 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un aceite de color parduzco-rojo. Este aceite de color parduzco-rojo se purificó por cristalización en éter para producir 8,4 gramos de un sólido de color amarillento-blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 3

30 El producto del Ejemplo 1, Etapa 4 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 5,7 gramos), 1-fenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (5,7 gramos), 4 gotas de ácido dodecil benceno sulfónico y 250 ml de cloroformo se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a la temperatura de reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Después de una hora, a la mezcla de reacción se le añadieron 0,5 gramos más del 1-fenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol y 1 gota de ácido dodecil benceno sulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas más y después se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 100 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 100 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria. El residuo se cromatógrafió sobre una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano, cloruro de metileno y acetato de etilo (50/45/5) como eluyente. Las fracciones fotocrómicas se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener un sólido de color azulado (7,5 gramos). El sólido de color azul se purificó adicionalmente por cristalización en éter para producir 5,7 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 4

50 El producto del Ejemplo 1, Etapa 4 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 5,7 gramos), 1-fenil-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol (5,6 gramos), 8 gotas de ácido metano sulfónico y 200 ml de cloroformo se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a la temperatura de reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, se añadieron 0,6 gramos más del 1-fenil-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol y a la mezcla de reacción se le añadieron 6 gotas de ácido dodecil benceno sulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas más y después se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 100 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 100 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria. El residuo se cromatógrafió sobre una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano y acetato de etilo (95/5) como eluyente. Las fracciones fotocrómicas se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener una espuma de color azulado-blanco (5,9 gramos). La espuma de color azulado-blanco se purificó adicionalmente por cristalización en éter para producir 2,25 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 5

65 El producto del Ejemplo I Etapa 4 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 7,0 gramos), 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (5,7 gramos), 10 gotas de ácido metano sulfónico, 20 gotas de ácido trifluoroacético y

## ES 2 339 389 T3

400 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, se añadieron 1,5 gramos más del 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol y a la mezcla de reacción se le añadieron 10 gotas de ácido metano sulfónico. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 6 horas más. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 250 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 250 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un aceite de color rojo. Este aceite de color rojo se purificó por cristalización en éter para producir 6,0 gramos de un sólido de color amarillento-blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10

### Ejemplo 6

#### Etapas 1

15

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1-4 del Ejemplo 1 con la excepción de que se usó 4,4'-diclorobenzofenona (112 gramos) en lugar de 4,4'-difluorobenzofenona para producir 3,9-dicloro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno.

20

#### Etapas 2

El producto de la Etapa 1 (3,9-dicloro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 8,45 gramos), 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (6,84 gramos), 5 gotas de ácido metano sulfónico y 200 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 100 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 100 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un sólido de color pardo. Este sólido de color pardo se purificó por cristalización en éter para producir 7,4 gramos de un sólido de color amarillento-blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

30

### Ejemplo 7

El producto del Ejemplo 2 Etapas 1-4 (1-(4-fluorofenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol, 3,4 gramos), el producto del Ejemplo 6, Etapas 1-4 (3,9-dicloro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 4,0 gramos), 8 gotas de ácido metano sulfónico y 250 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno durante dos horas. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 250 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 250 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un aceite de color parduzco-rojo. Este aceite de color parduzco-rojo se purificó por cristalización en una mezcla de éter y hexano (1:1) para producir 4,6 gramos de un sólido de color amarillento-blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

45

### Ejemplo 8

El producto del Ejemplo 6, Etapas 1-4 (3,9-dicloro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 3,0 gramos), 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (3,8 gramos), 7 gotas de ácido metano sulfónico, 20 gotas de ácido trifluoroacético y 250 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de cuatro horas, a la mezcla de reacción se le añadieron 2,0 gramos más del 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol y 7 gotas de ácido metano sulfónico. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 200 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 200 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un aceite de color rojo. Este aceite de color rojo se purificó por cristalización en éter para producir 1,6 gramos de un sólido de color amarillento-blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

60

### Ejemplo 9

#### Etapas 1

El producto del Ejemplo 6, Etapas 1-4 (3,9-dicloro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 10,0 g) se puso en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno y a la mezcla de reacción se le añadieron 100 ml de 1-metil-2-pirrolidinona anhidra y CuCN (4,5 g). La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 24 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. A la mezcla resultante se le añadieron 100 ml de HCl 6 M y la mezcla se agitó durante 10 minutos. La mezcla se lavó tres veces con porciones de 150 ml de acetato de etilo. Los extractos orgánicos se

## ES 2 339 389 T3

combinaron y el disolvente se retiró por evaporación rotatoria para dar 7,2 g de un sólido de color gris. Los espectros de RMN mostraron que el producto tenía una estructura coherente con 3,9-diciano-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno.

### 5 Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (3,9-diciano-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 1,5 gramos), 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (2,0 gramos), 5 gotas de ácido metano sulfónico, 40 gotas de ácido trifluoroacético y 250 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, se añadieron 2,0 gramos más del 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol y a la mezcla de reacción se le añadieron 4 gotas de ácido metano sulfónico. La mezcla de reacción se agitó durante cuatro horas a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 250 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 250 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un sólido de color pardo. Este sólido de color pardo se purificó por cristalización en éter para producir 1,7 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### 20 Ejemplo 10

#### Etapa 1

Se combinaron en un matraz 3,9-diciano-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno del Ejemplo 9, Etapa 1 (5,0 g), 1,0 ml de HCl acuoso y 100 ml de metanol y se calentaron a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el precipitado resultante se recogió por filtración al vacío y se lavó con metanol frío, produciendo 4,9 g de un sólido de color blanco. Los espectros de RMN mostraron que el producto tenía una estructura coherente con 3,9-dicarboxi-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno.

### 30 Etapa 2

Se combinaron en un matraz 3,9-dicarboxi-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno de la Etapa 1 (4,9 g), 1,0 ml de HCl acuoso y 100 ml de metanol y se calentaron a reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el precipitado resultante se recogió por filtración al vacío y se lavó con metanol frío, produciendo 4,8 g de un sólido de color blanco. Los espectros de RMN mostraron que el producto tenía una estructura coherente con 3,9-dimetoxicarbonil-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno.

#### Etapa 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 6, Etapa 2 con la excepción de que se usó 3,9-dimetoxicarbonil-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno en lugar de 3,9-dicloro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno para producir 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### 45 Ejemplo 11

El producto del Ejemplo 10, Etapa 2 (3,9-dimetoxicarbonil-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 1,6 gramos), 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (2,1 gramos), 5 gotas de ácido metano sulfónico, 20 gotas de ácido trifluoroacético y 250 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, se añadieron 1,1 gramos más del 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol y a la mezcla de reacción se le añadieron 10 gotas de ácido trifluoroacético. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 250 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 250 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un sólido de color pardo. Este sólido de color pardo se cromatografió sobre una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano y acetato de etilo (85/15) como eluyente. Las fracciones fotocrómicas se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria, obteniendo una espuma de color rojo. Esta espuma de color rojo se purificó adicionalmente por cristalización en éter para producir 0,44 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 12

#### Etapa 1

Se añadieron t-butóxido potásico (50,1 gramos) y 100,0 gramos de 4-bromobenzofenona a un matraz de reacción que contenía 500 ml de tolueno en una atmósfera de nitrógeno. A la mezcla se le añadió gota a gota succinato de dimetilo (110,1 gramos) durante un periodo de 1 hora. La mezcla se agitó durante 5 horas a temperatura ambiente. La

## ES 2 339 389 T3

mezcla resultante se vertió en 300 ml de agua y se agitó vigorosamente durante 20 minutos. Las fases acuosa y orgánica se separaron y las fases orgánicas se extrajeron tres veces con 100 ml porciones de agua. Las fases acuosas combinadas se lavaron tres veces con porciones de 150 ml de cloroformo. La fase acuosa se acidificó a pH 2 con HCl 6 N y se formó un precipitado. La fase acuosa se extrajo con tres porciones de 100 ml de cloroformo. Los extractos orgánicos se combinaron y se concentraron por evaporación rotatoria. Un espectro de RMN del aceite resultante mostró que el producto tenía estructuras coherentes con una mezcla de ácidos (E y Z) 4-fenil-4-(4-bromofenil)-3-metoxicarbonil-3-butenico.

### Etapa 2

Los semi-ésteres en bruto de la Etapa 1 (100,0 gramos), 60 ml de anhídrido acético y 300 ml de tolueno se añadieron a un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó a 110°C durante 6 horas, se enfrió a temperatura ambiente y los disolventes (tolueno y anhídrido acético) se retiraron por evaporación rotatoria. El residuo se disolvió en 300 ml de cloruro de metileno y 200 ml de agua. A la mezcla bifásica se le añadió carbonato sódico sólido hasta que cesó la formación de burbujas. Las fases se separaron y la fase acuosa se extrajo con 50 ml porciones de cloruro de metileno. Los extractos orgánicos se combinaron y el disolvente se retiró por evaporación rotatoria para producir un aceite espeso de color rojo. El aceite se disolvió en metanol caliente y se enfrió a 0°C durante 2 horas. Los cristales resultantes se recogieron por filtración al vacío y se lavaron con metanol frío, produciendo una mezcla de 1-(4-bromofenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-naftaleno y 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6-bromonaftaleno. La mezcla se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

### Etapa 3

La mezcla (50 gramos) de la Etapa 2 se pesó en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno y se añadieron 300 ml de tetrahidrofurano anhidro (THF). A la mezcla de reacción se le añadió cloruro de metil magnesio (180 ml de 3,0 M en THF) durante un periodo de 1 hora. La mezcla de reacción se agitó durante una noche y después se vertió en 300 ml de una mezcla 1:1 de hielo y HCl 1 N. La mezcla se extrajo con cloroformo (tres veces con 300 ml). Los extractos orgánicos se combinaron, se lavaron con una solución acuosa saturada de NaCl (400 ml) y se secaron sobre sulfato sódico anhidro. La retirada del disolvente por evaporación rotatoria produjo 42,0 gramos de una mezcla de 1-(4-bromofenil)-2-(1-metil-1-hidroxietil)-4-hidroxi-naftaleno y 1-fenil-2-(1-metil-1-hidroxietil)-4-hidroxi-6-bromonaftaleno.

### Etapa 4

La mezcla de la Etapa 3 (30,0 gramos) se puso en un matraz de reacción equipado con un purgador Dean-Stark y se añadieron 150 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó en una atmósfera de nitrógeno y se añadió ácido dodecibenceno sulfónico (aproximadamente 0,5 ml). La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reflujo durante 2 horas y se enfrió a temperatura ambiente. La retirada del disolvente por evaporación rotatoria produjo una mezcla de 7,7-dimetil-9-bromo-7H-benzo[C]fluoreno-5-ol y 3-bromo-7,7-dimetil-7H-benzo[C]fluoreno-5-ol. La mezcla del producto se usó sin purificación adicional en la siguiente reacción.

### Etapa 5

La mezcla de la Etapa 4 (10,0 gramos) se puso en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno y se añadieron 100 ml de 1-metil-2-pirrolidinona anhidra (NMP). A la mezcla de reacción se le añadió CuCN (4,5 gramos). La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reflujo durante 4 horas y se enfrió a temperatura ambiente. A la mezcla resultante se le añadieron 100 ml de HCl 6 M y la mezcla se agitó durante 10 minutos. La mezcla se lavó tres veces con porciones de 150 ml de acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinaron y el disolvente se retiró por evaporación rotatoria para dar 8,2 gramos de un sólido de color gris. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con una mezcla de 7,7-dimetil-9-ciano-7H-benzo[C]fluoreno-5-ol y 3-ciano-7,7-dimetil-7H-benzo[C]fluoreno-5-ol. La mezcla del producto se usó sin purificación adicional en la siguiente reacción.

### Etapa 6

El producto de la Etapa 5 (mezcla de 3-ciano-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno y 9-ciano-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 5,0 gramos), 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (7,3 gramos), 15 gotas de ácido metano sulfónico, 40 gotas de ácido trifluoroacético y 500 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de cuatro horas, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 500 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 500 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un aceite de color rojo. Este aceite de color rojo se cromatografió sobre una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano, cloruro de metileno y acetato de etilo (80/17/3) como eluyente. Las fracciones fotocromáticas ( $F_r = 0,42$  cuando el eluyente es 80/17/3 hexano/cloruro de metileno/acetato de etilo) se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria, obteniendo un sólido de color rojo (0,54 gramos). Este sólido de color rojo se purificó adicionalmente por cristalización en éter, produciendo 0,4 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-fluorofenil)-6-ciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## ES 2 339 389 T3

### Ejemplo 13

#### Etapa 1

5 La mezcla del Ejemplo 12, Etapa 5 (7,7-dimetil-9-ciano-7H-benzo[C]fluoren-5-ol y 3-ciano-7,7-dimetil-7H-benzo [C]fluoren-5-ol, 30,0 gramos) se puso en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno y se añadió NaOH (20 gramos). A la mezcla se le añadieron etanol (100 ml) y agua (100 ml). La mezcla de reacción se calentó a la temperatura de reflujo durante 24 horas y se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla resultante se vertió en 200 ml de una mezcla 1:1 de hielo y HCl 6 N y se agitó vigorosamente durante 15 minutos. La mezcla se lavó con tres  
10 veces porciones de 150 ml de acetato de etilo. Los extractos orgánicos se combinaron y el disolvente se retiró por evaporación rotatoria, dando 9,2 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que los productos tenían una mezcla de 5-hidroxi-7,7-dimetil-7H-9-carboxi-benzo[C]-fluoreno y 3-carboxi-5-hidroxi-7,7-dimetil-7H-benzo[C]-fluoreno. La mezcla del producto se usó sin purificación adicional en la siguiente reacción.

#### 15 Etapa 2

La mezcla de la etapa 1 (20,0 gramos), 1,0 ml de HCl acuoso y 100 ml de metanol se combinaron en un matraz y se calentó a la temperatura de reflujo durante 24 horas. La mezcla de reacción se enfrió y el precipitado resultante se recogió por filtración al vacío y se lavó con metanol frío, produciendo 4,9 gramos de un sólido de color blanco.  
20 Un espectro de RMN mostró que los productos tenían una mezcla de 5-hidroxi-7,7-dimetil-7H-9-metoxicarbonil-benzo[C]-fluoreno y 3-metoxicarbonil-5-hidroxi-7,7-dimetil-7H-benzo[C]-fluoreno. La mezcla del producto se usó sin purificación adicional en la siguiente reacción.

#### Etapa 3

25 El producto de la Etapa 2 (mezcla de 3-carbometoxi-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno y 9-carbometoxi-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 3,0 gramos), 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (2,3 gramos), 8 gotas de ácido metano sulfónico y 300 ml de cloruro de metileno se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Después de cuatro horas, se añadieron 2,0 gramos más del  
30 1,1-di(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol y a la mezcla de reacción se le añadieron 4 gotas de ácido metano sulfónico. La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente. Posteriormente, la mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 200 ml de una solución saturada de bicarbonato sódico y 200 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato sódico y se concentró por evaporación rotatoria, dando un aceite de color rojo que espumeó después del secado. Este aceite de color rojo se cromatógrafió sobre una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano y acetato de etilo (85/15) como eluyente. Las fracciones fotocromáticas ( $F_r = 0,60$  cuando el eluyente es 80/20 hexano/acetato de etilo) se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener un sólido de color rojo. Este sólido de color rojo se purificó adicionalmente por cristalización en éter, produciendo 0,48 gramos de un sólido de color blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura coherente con 3,3-di(4-fluorofenil)-6-metoxicarbonil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]  
40 pirano.

### Parte II

#### 45 *Ensayo*

El rendimiento fotocromático de los materiales fotocromáticos de los Ejemplos 1-13, Ejemplo Comparativo CE1-CE12 y Ejemplos 14-22 que comprenden materiales fotocromáticos adicionales de acuerdo con la presente divulgación se ensayó usando el siguiente aparato de banco óptico. Se apreciará por los expertos en la materia que los materiales fotocromáticos de los Ejemplos 14-22 y de los Ejemplos Comparativos CE1-CE12 pueden fabricarse de acuerdo con  
50 las enseñanzas y ejemplos desvelados en el presente documento con modificaciones apropiadas, que serán fácilmente evidentes para los expertos en la materia tras la lectura de la presente divulgación. Además, los expertos en la materia reconocerán que pueden usarse diversas modificaciones de los procedimientos descritos, así como otros procedimientos, en la fabricación de los materiales fotocromáticos de los Ejemplos 1-13 sin apartarse del alcance de la presente divulgación como se muestra en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones del presente documento.  
55

#### *Procedimiento de Chip de Metacrilato*

60 Se añadió una cantidad del material fotocromático a ensayar, calculada para producir una solución  $1,5 \times 10^{-3}$  M (para el análisis espectral de los Ejemplos 9-11, se usó solución de material fotocromático a la mitad de la concentración, es decir, una solución  $7,5 \times 10^{-4}$  M) a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla monomérica de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600 y un 0,033 por ciento en peso de 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) ("AIBN"). El material fotocromático se disolvió en la mezcla  
65 monomérica por agitación y calentamiento suave. Después de obtener una solución transparente, se desgasificó al vacío antes de verterse en un molde de láminas plano que tenía las dimensiones interiores de 2,2 mm x 6 pulgadas (15,24 cm) x 6 pulgadas (15,24 cm). El molde se cerró herméticamente y se puso en un horno programable con flujo de aire horizontal programado para aumentar la temperatura de 40°C a 95°C durante un intervalo de 5 horas, mantener

## ES 2 339 389 T3

la temperatura a 95°C durante 3 horas y después disminuir la temperatura a 60°C durante al menos 2 horas. Después de abrir el molde, la lamina polimérica se cortó usando una sierra de hoja de diamante en cuadrados de ensayo de 2 pulgadas (5,1 cm).

5 Los cuadrados de ensayo que incorporan los materiales fotocromicos preparados como se ha descrito anteriormente se ensayaron para determinar la respuesta fotocromica en un banco óptico. Antes del ensayo en el banco óptico, los cuadrados de ensayo fotocromico se expusieron a 365 nm de luz ultravioleta durante aproximadamente 1 minuto para provocar que los materiales fotocromicos que contenían se transformaran desde el estado básico inactivado (o blanqueado) a un estado activado (o coloreado) y después se pusieron en un horno a 75°C durante aproximadamente 15 minutos para dejar que el material fotocromico volviera al estado inactivado. Después, los cuadrados de ensayo se enfriaron a temperatura ambiente, se expusieron a luz fluorescente durante al menos 2 horas y después se mantuvieron cubiertos (es decir, en un medio oscuro) durante al menos 2 horas antes del ensayo en un banco óptico mantenido a 23°C. El banco se equipó con una lámpara de arco de xenón de 300 vatios, un obturador controlado de forma remota, un filtro Melles Griot KG2 que modifica las longitudes de onda de UV e IR y actúa como un disparador, filtro(s) de densidad neutra y un soporte de muestras, situado en un baño de agua a 23°C, en el que se insertó el cuadrado a ensayar. Se pasó un haz de luz colimado procedente de una lámpara de tungsteno a través del cuadrado a un ángulo pequeño (aproximadamente 30°) normal al cuadrado. Después de pasar a través del cuadrado, la luz de la lámpara de tungsteno se dirigió a una esfera de recogida, donde la luz se combinó, y a un espectrómetro Ocean Optics S2000, donde el espectro del haz de medición se recogió y se analizó. El  $\lambda_{\text{max-vis}}$  es la longitud de onda en el espectro visible a la que se produce la absorción máxima de la forma activada (coloreada) del material fotocromico en el cuadrado de ensayo. La longitud de onda  $\lambda_{\text{max-vis}}$  se determinó ensayando los cuadrados de ensayo fotocromicos en un espectrofotómetro Varian Cary 4000 UV-Visible. Las señales de salida del detector se procesaron con un radiómetro.

25 La densidad óptica saturada (“DO sat.”) para cada cuadrado de ensayo se determinó abriendo el obturador de la lámpara de xenón y midiendo la transmitancia después de exponer el chip de ensayo a radiación UV durante 30 minutos. El  $\lambda_{\text{max-vis}}$  a la DO sat. se calculó a partir de los datos activados medidos por el espectrómetro S2000 en el banco óptico. La Velocidad de Decoloración, medida por la vida media de la decoloración (es decir,  $T_{1/2}$ ), es el intervalo de tiempo en segundos para que la absorción de la forma activada del material fotocromico en los cuadrados de ensayo alcance la mitad del valor de absorción de DO sat. a temperatura ambiente (23°C), después de la retirada de la fuente de luz de activación. La Valoración del Rendimiento (“VR”) se calcula a partir de la DO sat. y  $T_{1/2}$  mediante la ecuación:

$$\text{VR} = ((\text{OD sat.}/T_{1/2}) \times 10.000$$

Los datos fotocromicos de los materiales fotocromicos de la presente divulgación se indican a continuación en la Tabla 1. Los datos fotocromicos para materiales fotocromicos comparativos (es decir, naftopiranos indeno-condensados fotocromicos sin un primer grupo aceptor de electrones en la posición 6 y un segundo grupo aceptor de electrones en la posición 11) se presentan a continuación en la Tabla 2.

TABLA 1

*Materiales Fotocromicos y Resultados del Ensayo*

Ej.	Material Fotocromico	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	DO sat.	$T_{1/2}$ (seg.)	VR
1	3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	570	0,49	70	69
2	3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	559	0,75	110	68
3	3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	599	0,84	122	69
4	3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	616	0,73	94	78

ES 2 339 389 T3

Ej.	Material Fotocrómico	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	DO sat.	T <sub>1/2</sub> (seg.)	VR
5	3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	545	0,89	199	45
6	3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	572	0,32	48	66
7	3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	563	0,52	68	77
8	3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	547	0,66	121	54
9	3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	545	0,23	30	76
10	3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	572	0,19	30	64
11	3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	541	0,47	71	66
12	3,3-di(4-fluorofenil)-6-ciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	551	0,49	52	94
13	3,3-di(4-fluorofenil)-6-metoxicarbonil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	543	0,81	130	62
14	3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	613	0,48	64	75
15	3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	604	0,38	52	73
16	3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,3H-indeno[2,3:3,4]nafto[1,2-b]pirano	595	0,58	74	78
17	3-(4-metilfenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	601	0,59	88	68

ES 2 339 389 T3

Ej.	Material Fotocrómico	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	DO sat.	$T_{1/2}$ (seg.)	VR
18	3-fenil-3-(4-piperidinfenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	632	0,47	58	82
19	3-(4-metoxifenil)-3-(5-metiltiofen-2-il)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	591	0,31	51	60
20	3,3-difenil-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	545	0,41	49	83
21	3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6-bromo-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	599	0,74	115	64
22	3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6-bromo-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	564	0,77	133	58

TABLA 2

*Materiales Fotocrómicos Comparativos y Resultados del Ensayo*

Ej.	Material Fotocrómico 3,3-difenil-13,3-dimetil-3H,	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	DO sat.	$T_{1/2}$ (seg.)	VR
EC1	11,3H-indeno-3,3-difenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	532	1,50	723	21
EC2	3,3-di(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	533	1,09	395	28
EC3	3-(4-metoxifenil)-3-fenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	548	1,34	343	39
EC4	3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	547	1,12	222	50
EC5	3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	583	1,45	241	60
EC6	3-(4-metoxifenil)-3-(5-metiltiofen-2-il)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	573	0,83	141	59



ES 2 339 389 T3

Ej.	Material Fotocrómico 3,3-difenil-13,3-dimetil-3H,	$\lambda_{\text{max-vis}}$ (nm)	DO sat.	$T_{1/2}$ (seg.)	VR
5 EC7	3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	586	0,61	99	62
10 EC8	3,3-di(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	561	0,78	129	60
15 EC9	3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	579	1,06	151	70
20 EC10	3-(4-metilfenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	583	1,06	168	63
25 EC11	3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	595	0,97	118	82
30 EC12	3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	599	1,04	180	50

30

35

40

45

50

55

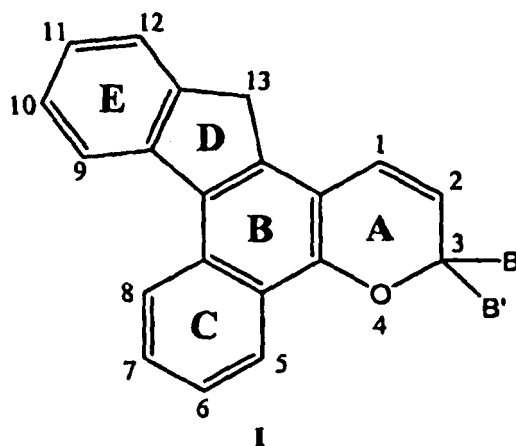
60

65

## REIVINDICACIONES

1. Un material fotocrómico que comprende:

(a) un naftopirano indeno-condensado que tiene la siguiente fórmula I:



en la que la sustitución en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado no comprende hidroxilo; y

(I) (b) un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado, o

(II) (b) un primer grupo aceptor de electrones unido a un carbono del anillo C del naftopirano indeno-condensado;

y

(c) un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado.

2. El material fotocrómico de la reivindicación 1 de acuerdo con (I), que comprende adicionalmente:

un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado, donde el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones son iguales o diferentes.

3. El material fotocrómico de cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, en el que el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones, si está presente, es fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}^0$ ,  $-\text{SO}_2\text{X}$ , o  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}$ . X es hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , cicloalquilo  $\text{C}_5-\text{C}_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  o alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , preferentemente cada uno del primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones es independientemente fluoro, cloro, bromo, ciano o  $-\text{C}(=\text{O})-\text{OR}^8$ , en el que  $\text{R}^8$  es alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , alquilen glicol o polialquilen glicol.

4. El material fotocrómico de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente: grupos B y B' unidos a la posición 3 del naftopirano indeno-condensado, en el que cada uno de los grupos B y B' es independientemente fenilo, fenilo mono-sustituido o fenilo di-sustituido, donde los sustituyentes sobre el fenilo son independientemente un grupo donador de electrones o un tercer grupo aceptor de electrones, preferentemente cada uno de los grupos B y B' es independientemente fenilo o fenilo 4-sustituido, donde el sustituyente en la posición 4 del fenilo es un grupo donador de electrones o un tercer grupo aceptor de electrones.

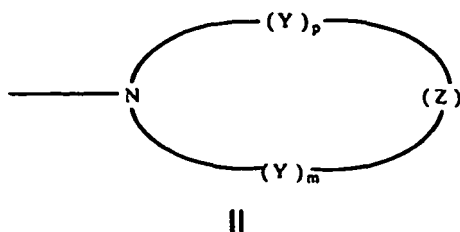
5. El material fotocrómico de la reivindicación 4, en el que al menos uno de los grupos B y B' es un fenilo 4-sustituido, en el que el sustituyente en la posición 4 del fenilo es fluoro o un grupo donador de electrones seleccionado entre el grupo constituido por alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ,  $-\text{OR}^9$  y  $-\text{NR}^{10}\text{R}^{11}$ , en el que cada uno de  $\text{R}^9$ ,  $\text{R}^{10}$ , y  $\text{R}^{11}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , cicloalquilo  $\text{C}_5-\text{C}_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido o fenilo di-sustituido, en el que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  o alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_6$  o

en el que al menos uno de los grupos B y B' es un fenilo 4-sustituido, en el que el sustituyente en la posición 4 del fenilo es un tercer grupo aceptor de electrones seleccionado entre cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano,  $-\text{OC}(=\text{O})\text{Z}'$ ,  $-\text{SO}_2\text{X}'$  o  $-\text{C}(=\text{O})-\text{X}'$ , en los que cada uno de  $\text{Z}'$  y  $\text{X}'$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ,  $-\text{OR}^{12}$  o  $-\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ , en los que cada uno de  $\text{R}^{12}$ ,  $\text{R}^{13}$ , y  $\text{R}^{14}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ ,

## ES 2 339 389 T3

cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituído, fenilo di-sustituído, alquilen glicol o polialquilen glicol, donde dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

6. El material fotocromático de la reivindicación 4, en el que el grupo B es un 4-fluorofenilo y el grupo B' comprende un fenilo 4-sustituído, en el que el sustituyente en la posición 4 es -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, en el que cada uno de R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituído o fenilo di-sustituído, en el que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> se toman junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica II:



en la que cada -Y- se elige independientemente cada vez que está presente -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>15</sup>)-, -C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>15</sup>)(arilo)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>15</sup>)- o -N(arilo)-, en los que cada R<sup>15</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 ó 3, y p es un número entero 0, 1, 2 ó 3 y cuando p es 0, Z es -Y-, preferentemente B' comprende 4-morfolinofenilo, 4-piperidinofenilo, 4-(piperidino sustituido)fenilo, 4-pirrolidinofenilo, 4-(pirrolidino sustituido)fenilo, 4-piperizinofenilo o 4-(piperizino sustituido)fenilo, en los que la sustitución puede comprender hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

7. El material fotocromático de la reivindicación 1 de acuerdo con (I), que comprende adicionalmente una sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado.

8. El material fotocromático de la reivindicación 7, en el que el primer grupo aceptor de electrones es un grupo fluoro y el segundo grupo aceptor de electrones es un grupo fluoro.

9. El material fotocromático de la reivindicación 1 que comprende:

- (a) un naftopirano indeno-condensado;
- (b) un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado;
- (c) un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado; y
- (d) sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado,

en el que el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones son iguales o diferentes.

10. El material fotocromático de la reivindicación 1 que comprende:

- (a) un naftopirano indeno-condensado;
- (b) un primer grupo aceptor de electrones unido a la posición 6 del naftopirano indeno-condensado; y
- (c) un segundo grupo aceptor de electrones unido a la posición 11 del naftopirano indeno-condensado,

con la condición de que si el primer grupo aceptor de electrones es un grupo fluoro, entonces el segundo grupo aceptor de electrones no sea un grupo fluoro.

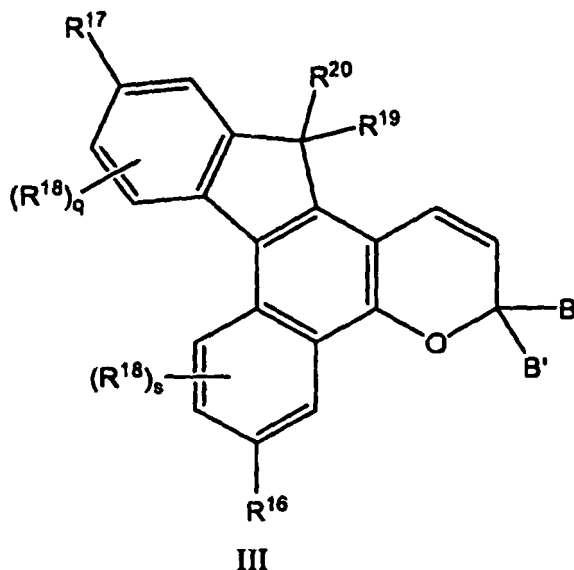
11. El material fotocromático of cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, en el que el primer grupo aceptor de electrones y el segundo grupo aceptor de electrones se definen como en la reivindicación 3 o el material fotocromático comprende adicionalmente:

grupos B y B' unidos a la posición 3 del naftopirano indeno-condensado, como se ha definido en las reivindicaciones 4 ó 6.

12. El material fotocromático de la reivindicación 10, que comprende adicionalmente: sustitución de dialquilo geminal en la posición 13 del naftopirano indeno-condensado.

13. El material fotocromico de la reivindicación 1 que tiene una estructura III:

5  
10  
15  
20  
25



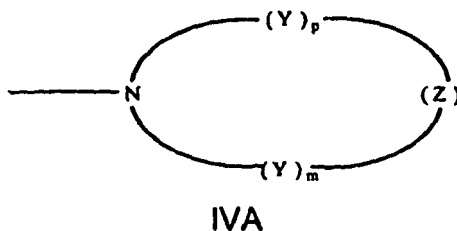
en la que

30  $R^{16}$  es: fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano,  $-OC(=O)R^{21}$ ,  $-SO_2X$  o  $-C(=O)-X$ , en los que X es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^{22}$  o  $-NR^{23}R^{24}$ , en los que cada uno de  $R^{21}$ ,  $R^{22}$ ,  $R^{23}$  y  $R^{24}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o poli-alquilen glicol, en los que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ;

35  $R^{17}$  es: hidrógeno, fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano,  $-OC(=O)R^{25}$ ,  $-SO_2X$  o  $-C(=O)-X$ , en los que X es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^{26}$  o  $-NR^{27}R^{28}$ , en los que cada uno de  $R^{25}$ ,  $R^{26}$ ,  $R^{27}$  y  $R^{28}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido, alquilen glicol o polialquilen glicol, en los que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ;

40 q es un número entero que varía de 0 a 3, s es un número entero que varía de 0 a 3, y cada  $R^{18}$  es independientemente cada vez que está presente: hidrógeno; fluoro; cloro; alquilo  $C_1-C_6$ ; cicloalquilo  $C_3-C_7$ ; fenilo sustituido o sin sustituir;  $-OR^{29}$  o  $-OC(=O)R^{29}$ , en los que  $R^{29}$  es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) mono-sustituido con alquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) mono-sustituido con alcoxi ( $C_1-C_6$ ), alcoxi ( $C_1-C_6$ )-alquilo ( $C_2-C_4$ ), cicloalquilo  $C_3-C_7$  o cicloalquilo  $C_3-C_7$  mono-sustituido con alquilo ( $C_1-C_4$ ), y dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ; un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente situado en la posición para, en el que el sustituyente es: un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo,  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_t-$  o  $-[O-(CH_2)]_i-$ , en los que t es el número entero 2, 3, 4, 5 ó 6 y k es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado con un grupo arilo en otro material fotocromico;  $-N(R^{30})R^{31}$ , en el que cada uno de  $R^{30}$  y  $R^{31}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_8$ , fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo  $C_1-C_8$ , cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ , bicicloalquilo  $C_4-C_{20}$ , tricicloalquilo  $C_5-C_{20}$  o alcoxi ( $C_1-C_6$ )-alquilo ( $C_1-C_6$ ), en los que dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, o  $R^{30}$  y  $R^{31}$  se toman junto con el átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo  $C_3-C_{20}$  o un anillo hetero-tricicloalquilo  $C_4-C_{20}$ ; un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica IVA:

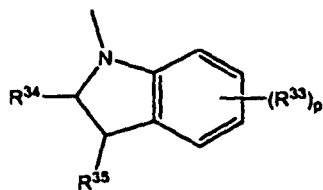
55  
60  
65



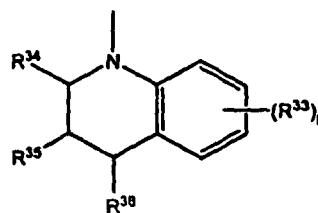
en la que cada -Y- se elige independientemente cada vez que está presente  $-CH_2-$ ,  $-CH(R^{32})-$ ,  $-C(R^{32})_2-$ ,  $-CH$  (arilo)-,  $-C(arilo)_2-$  y  $-C(R^{32})(arilo)-$ , y Z es  $-Y-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(R^{32})-$  o  $-N(arilo)-$ , en los que cada  $R^{32}$  es independientemente alquilo  $C_1-C_6$  o hidroxialquilo ( $C_1-C_6$ ), cada arilo es independientemente fenilo

## ES 2 339 389 T3

o naftilo, m es un número entero 1, 2 ó 3, y p es un número entero 0, 1, 2 ó 3 y cuando p es 0, Z es -Y-; un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IVB o IVC:

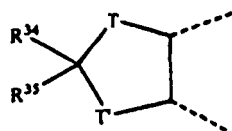


IVB

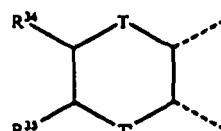


IVC

15 en las que cada uno de R<sup>34</sup>, R<sup>35</sup> y R<sup>36</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o naftilo, o los grupos R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y cada R<sup>33</sup> es independientemente cada vez que está presente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoro o cloro y p es un número entero 0, 1, 2 ó 3; y amina espirobicíclica C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> sin sustituir, mono-, o di-sustituida o amina espirotríclica C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> sin sustituir, mono-, y di-sustituida, donde dichos sustituyentes son independientemente arilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); o un grupo R<sup>18</sup> en la posición 6 y un grupo R<sup>18</sup> en la posición 7 juntos forman un grupo representado por una de IVD y IVE:



IVD



IVE

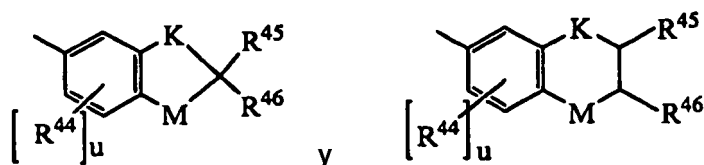
35 en las que cada uno de T y T' es independientemente oxígeno o el grupo -NR<sup>30</sup>-, en las que R<sup>30</sup>, R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> son como se ha mostrado anteriormente;

40 cada uno de R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> es independientemente: hidrógeno; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; alilo; fenilo sustituido o sin sustituir; bencilo sustituido o sin sustituir; cloro; fluoro; el grupo -C(=O)W, en el que W es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los grupos arilo sin sustituir, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi mono- o di-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenoxi mono- o di-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), amino, monoalquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilamino, fenilamino mono- o di-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o fenilamino mono- o di-sustituido con (alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>); -OR<sup>37</sup>, en el que R<sup>37</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> mono-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alilo, o el grupo -CH(R<sup>38</sup>)Y'', en el que R<sup>38</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> e Y'' es CN, CF<sub>3</sub>, o COOR<sup>39</sup>, en el que R<sup>39</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o R<sup>37</sup> es el grupo -C(=O)W', en el que W' es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los grupos arilo sin sustituir, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi mono- o di-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenoxi mono- o di-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), amino, monoalquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilamino, fenilamino mono- o di-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o fenilamino mono- o di-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), en los que cada uno de dichos sustituyentes del grupo fenilo o naftilo es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente situado en la posición para, en los que el sustituyente es: un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>]<sub>k</sub>-, en los que t es un número entero 2, 3, 4, 5 ó 6 y k es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado con un grupo arilo en otro material fotocromático; o R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> juntos forman un grupo oxo, un grupo espiro-carbocíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo espiro-heterocíclico que contiene de 1 a 2 átomos de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo espirocarbono, estando dichos grupos espiro-carbocíclico y espiro-heterocíclico anillados con 0, 1 ó 2 anillos de benceno; y

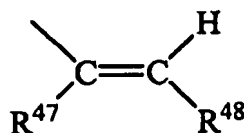
55 cada uno de B y B' es independientemente: un grupo fenilo o arilo sin sustituir, mono-, di- o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, mono- o di-sustituido elegido entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo, donde cada uno de los sustituyentes fenilo, arilo y heteroaromático es independientemente: hidroxilo, un grupo -C(=O)R<sup>40</sup>, en el que R<sup>40</sup> es -OR<sup>41</sup>, -N(R<sup>42</sup>)R<sup>43</sup>, piperidino o morfolino, en el que R<sup>41</sup> es alilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo mono-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono-sustituido con alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono-sustituido con alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>) o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dicho sustituyente halo es cloro o fluoro, cada uno de R<sup>42</sup> y R<sup>43</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un grupo sin sustituir o mono-sustituido elegido entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, y acri-

## ES 2 339 389 T3

dinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o halógeno; un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente situado en la posición para, en el que el sustituyente es: un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de amino alcohol o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>]<sub>k</sub>-, en los que t es un número entero 2, 3, 4, 5 ó 6 y k es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado con un grupo arilo en otro material fotocromico; un grupo representado por una de:



en las que K es -CH<sub>2</sub>- o -O-, y M es -O- o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M sea nitrógeno sustituido, K es -CH<sub>2</sub>-, siendo los sustituyentes del nitrógeno sustituido hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o acilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, eligiéndose cada R<sup>44</sup> independientemente cada vez que está presente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxi y halógeno, siendo cada uno de R<sup>45</sup> y R<sup>46</sup> independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y u es un número entero que varía de 0 a 2; o un grupo representado por:



en el que R<sup>47</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, y R<sup>48</sup> es un grupo sin sustituir, mono-, o di-sustituido elegido entre naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en el que los sustituyentes son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o halógeno;

o

B y B' tomados juntos forman uno de fluoren-9-ilindeno, fluoren-9-ilindeno mono- o di-sustituido, eligiéndose cada uno de dichos sustituyentes fluoren-9-ilindeno independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> y halógeno.

14. El material fotocromico de la reivindicación 13, en el que R<sup>16</sup> es fluoro; R<sup>17</sup> es fluoro; y cada uno de R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

15. El fotocromico de la reivindicación 13, en el que B y B' se definen como en la reivindicación 6.

16. El material fotocromico de la reivindicación 13, elegido entre:

- (a) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinfenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (f) 3-(4-metilfenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (g) 3-fenil-3-(4-piperidinfenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (i) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

## ES 2 339 389 T3

- (j) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (k) 3-fenil-3-(4-piperidinfenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 (l) 3-(4-metoxifenil)-3-(5-metiltiofen-2-il)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (m) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dicloro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 (n) 3,3-di(4-fluorofenil)-6-ciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (o) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 15 (p) 3,3-difenil-6,11-diciano-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (q) 3,3-di(4-fluorofenil)-6-metoxicarbonil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (r) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 20 (s) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-di(metoxicarbonil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (t) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6-bromo-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 25 (u) 3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6-bromo-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- (v) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

30 17. Un artículo fotocromático que comprende:

un sustrato; y

35 el material fotocromático de acuerdo con la reivindicación 1 conectado con al menos una parte del sustrato: en el que opcionalmente

- 40 a) el sustrato comprende un material polimérico y el material fotocromático se incorpora en al menos una parte del material polimérico con al menos uno de mezcla con al menos una parte del material polimérico, unión con al menos una parte del material polimérico, y embebido en al menos una parte del material polimérico o
- b) el artículo fotocromático comprende un recubrimiento al menos parcial conectado con al menos una parte del sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos parcial el material fotocromático.
- 45
- 50
- 55
- 60
- 65

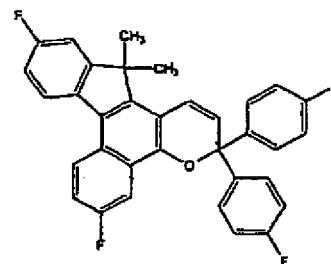
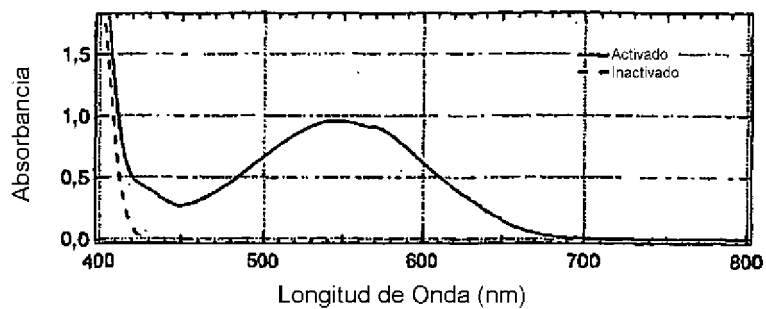


Fig. 1A

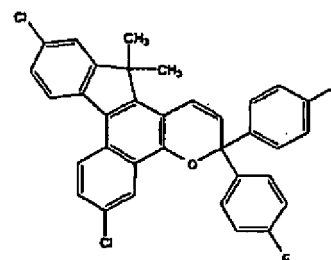
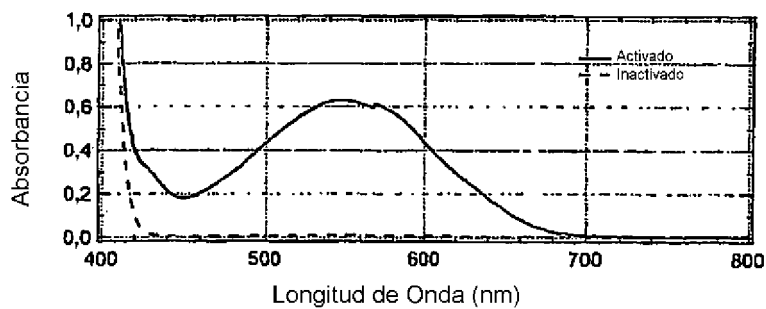


Fig. 1B

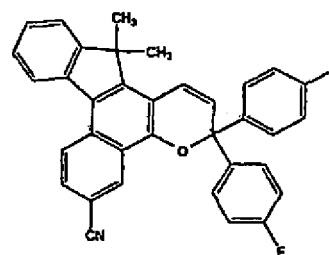
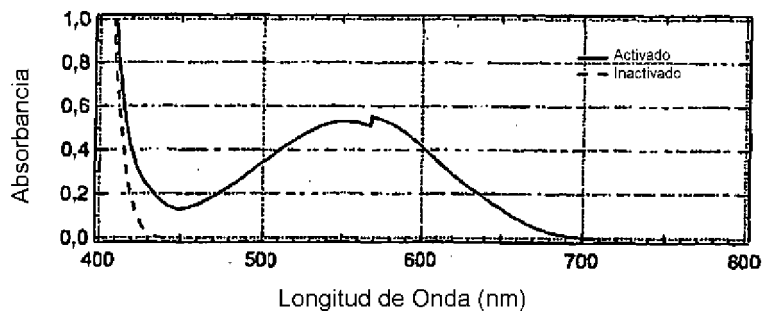


Fig. 1C



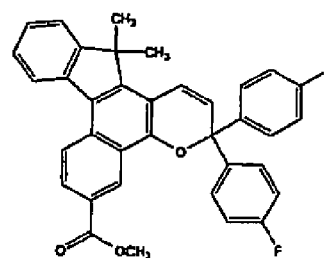
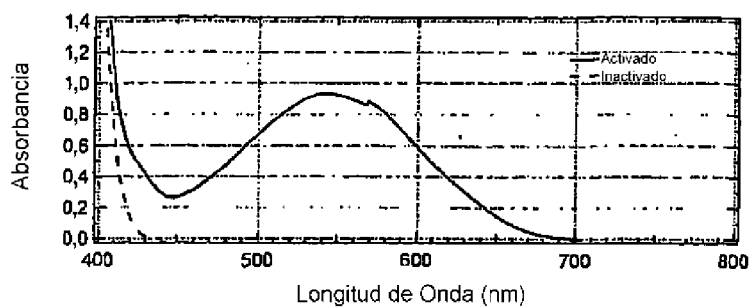


Fig. 1D

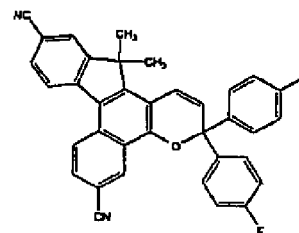
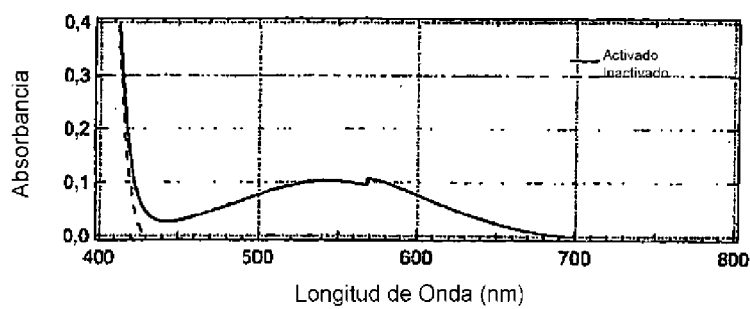


Fig. 1E

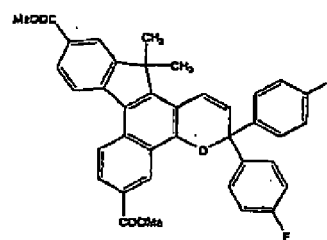
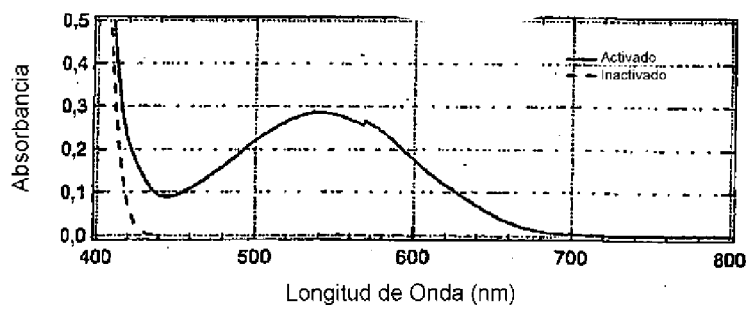


Fig. 1F

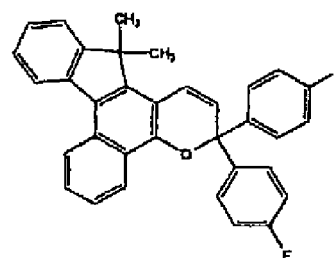
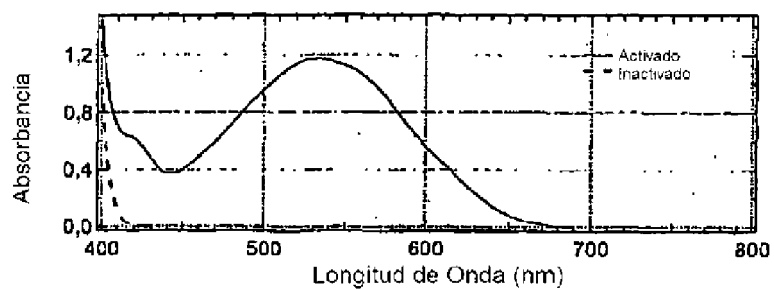


Fig. 1G

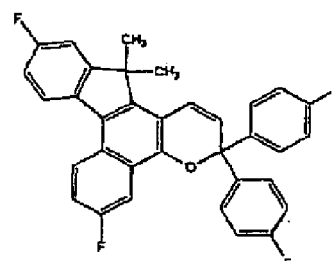
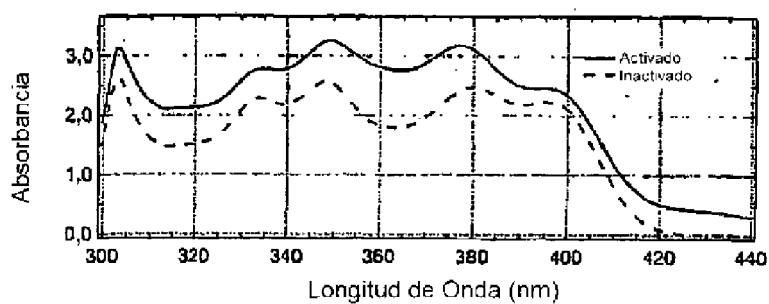


Fig. 2A

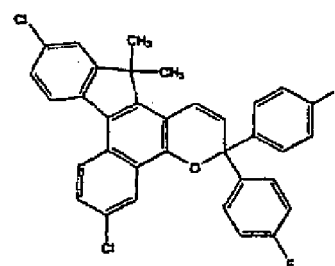
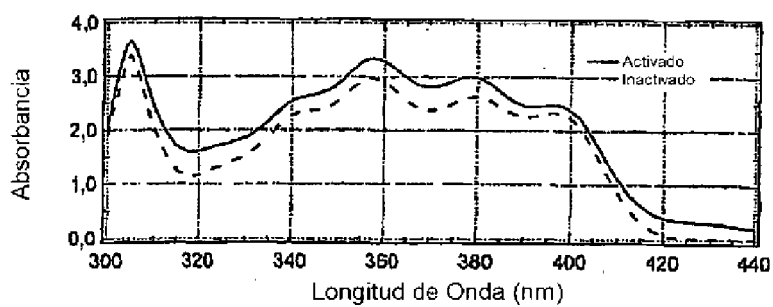
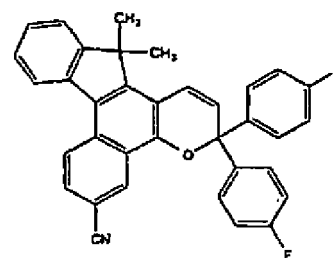
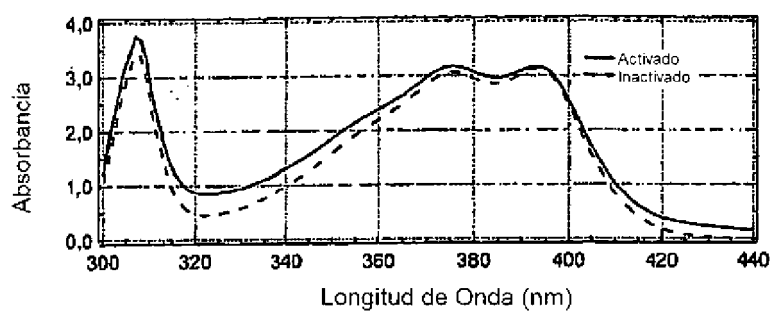
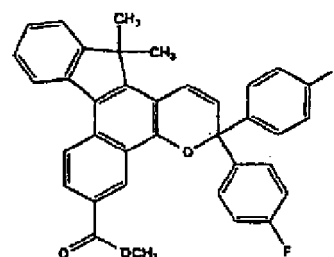
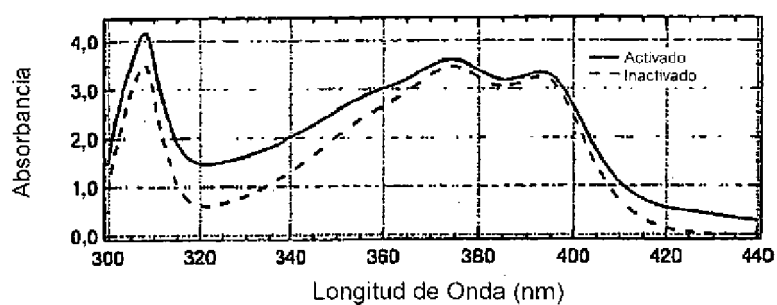


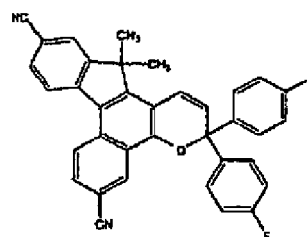
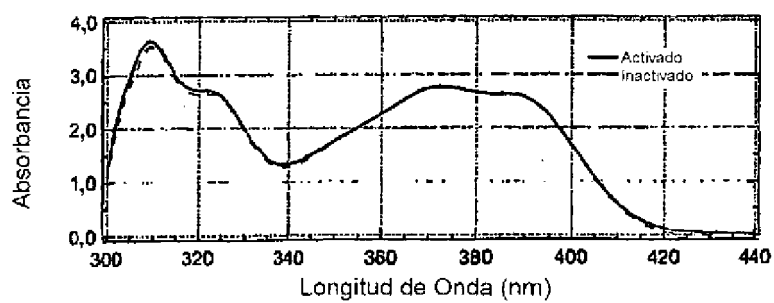
Fig. 2B



**Fig. 2C**



**Fig. 2D**



**Fig. 2E**

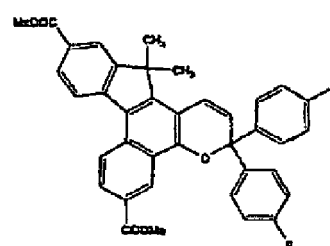
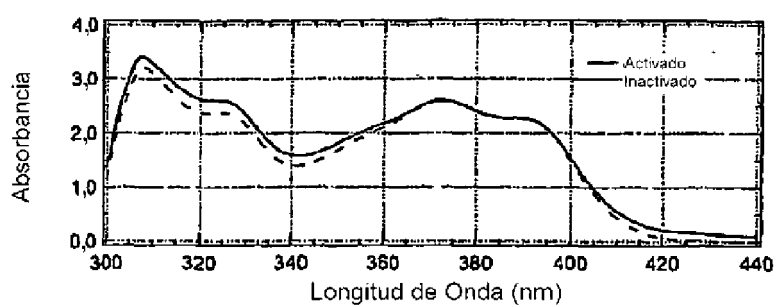


Fig. 2F

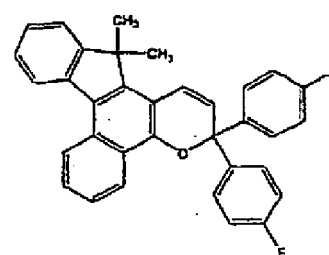
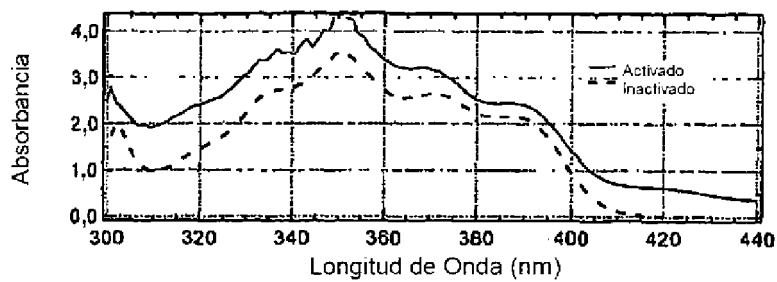
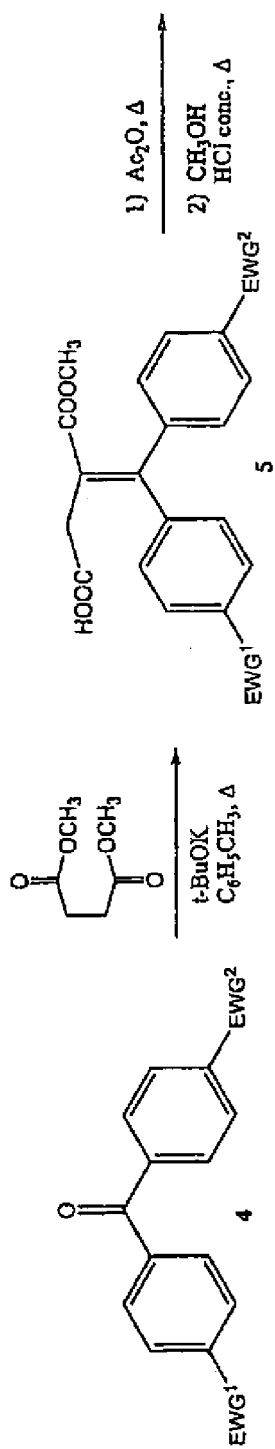
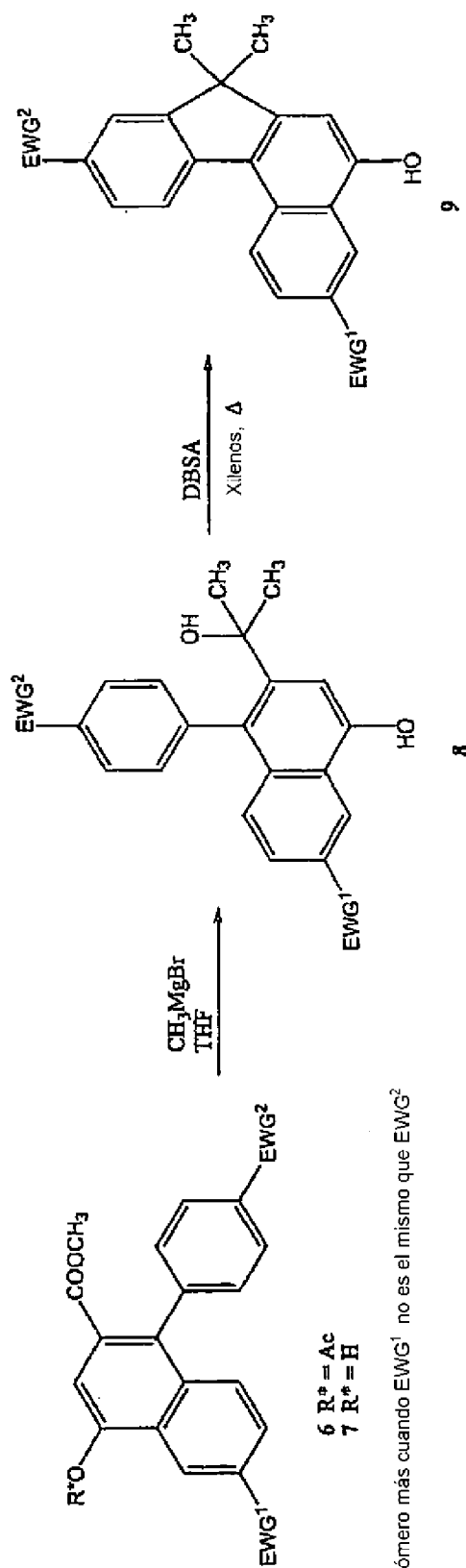


Fig. 2G



EWG = Grupo aceptor de electrones



$$\text{6 R}^* = \text{Ac}$$

$$\text{7 R}^* = \text{H}$$

isómero más cuando EWG<sup>1</sup> no es el mismo que EWG<sup>2</sup>

Fig. 3

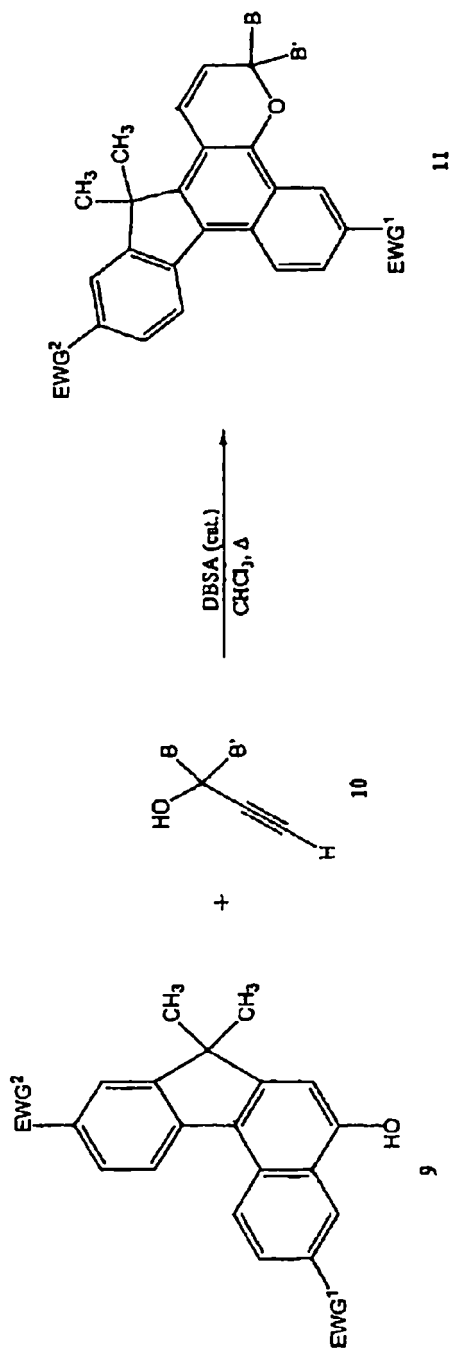


Fig. 4