

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 446**

51 Int. Cl.:

**C07D 311/94** (2006.01)

**C07D 405/04** (2006.01)

**C07D 491/04** (2006.01)

**G02B 5/23** (2006.01)

**C08K 5/15** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2004 E 11001285 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **20.07.2011 EP 2345648**

54 Título: **Naftopiranos fotocromicos condensados con indeno, naftoles y artículos fotocromicos**

30 Prioridad:

**20.03.2003 US 393177**

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

**31.01.2013**

73 Titular/es:

**TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%)  
9251 Belcher Road  
Pinellas Park, FL 33782, US**

72 Inventor/es:

**CHOPRA, ANU;  
KUMAR, ANIL;  
WALTERS, ROBERT W. y  
NELSON, CLARA E.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 394 446 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

Naftopiranos fotocromicos condensados con indeno, naftoles y artículos fotocromicos

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere a nuevos materiales de naftopirano. Más particularmente, la presente invención se refiere a materiales de naftopirano fotocromicos condensados con indeno, y a composiciones y artículos que comprenden dichos materiales de naftopirano. La presente invención también se refiere a naftoles usados en la fabricación de los nuevos naftopiranos. Cuando se exponen a la radiación luminosa que contiene rayos ultravioleta, tal como la radiación ultravioleta de la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, muchos materiales fotocromicos presentan un cambio de color reversible. Cuando se interrumpe la radiación ultravioleta, dicho material fotocromico volverá a su color original o a un estado incoloro.

10 Se han sintetizado diversas clases de materiales fotocromicos y se han sugerido para su uso en aplicaciones en las que se desea obtener un cambio de color reversible inducido por la luz solar. Aunque ya se conocen naftopiranos fotocromicos condensados con indeno, inesperadamente, se ha descubierto la posibilidad de preparar materiales que demuestran un desplazamiento batocromico en la longitud de onda lambda max visible y/o un aumento de la sensibilidad, que se mide como un cambio en la densidad óptica a lo largo del tiempo.

**Descripción detallada de la invención**

Cabe señalar que, como se usan en la presente memoria y en las reivindicaciones anexas, las formas singulares "un", "uno", "una", "el" y "la" incluyen los referentes en plural, a no ser que se limiten expresa e inequívocamente a un referente.

20 A los efectos de la presente memoria, a menos que se indique lo contrario, se debe entender que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros parámetros usados en la memoria y en las reivindicaciones están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la siguiente memoria y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretendan obtener mediante la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos presentados y aplicando las técnicas de redondeo habituales.

30 A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros que establecen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan de la manera más exacta posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que se deben necesariamente a la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

35 La expresión "una cubierta al menos parcial" significa una cantidad de cubierta que cubre desde una parte a toda la superficie del sustrato. La expresión "una cubierta al menos parcialmente curada" se refiere a una cubierta en la que los componentes curables o reticulables están al menos parcialmente curados, reticulados y/o reaccionados. En realizaciones no restrictivas alternativas de la presente invención, el grado de componentes reaccionados puede variar ampliamente, por ejemplo, del 5 % al 100 % de todos los posibles componentes curables, reticulables y/o susceptibles de reaccionar. La expresión "sustancialmente libre de sustituyentes espiro en la posición 13" significa que un sustituyente espiro, tal como fluoren-9-ilideno, adamantilideno, bornilideno o ciclooctilideno, no está presente en la posición 13.

45 La expresión "cubierta o película al menos parcialmente resistente a la abrasión" se refiere a una cubierta o una película que muestra un índice de resistencia a la abrasión de Bayer al menos de 1,3 a 10,0 en el procedimiento de prueba de la resistencia a la abrasión de plásticos y cubiertas transparentes mediante el procedimiento de arena oscilatoria de la norma ASTM F-735. La expresión "una cubierta al menos parcialmente antirreflectante" es una cubierta que mejora, al menos parcialmente, la naturaleza antirreflectante de la superficie en la que se aplica mediante el aumento del porcentaje de transmitancia en comparación con una superficie sin cubierta. La mejora del porcentaje de transmitancia puede variar del 1 al 9 por ciento más que la superficie sin tratar. Dicho de otro modo, el porcentaje de transmitancia de la superficie tratada puede variar de un porcentaje mayor que la superficie no tratada hasta el 99,9 %.

50 En una realización no restrictiva de la presente invención, se proporcionan naftopiranos fotocromicos condensados con indeno que tienen una longitud de onda visible batocromicamente desplazada y/o una mejor sensibilidad. Estos materiales se pueden describir como materiales fotocromicos de estructura de indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, caracterizados porque tienen un sustituyente que contiene nitrógeno o azufre en el átomo del anillo de la posición 11, están sustancialmente libres de sustituyentes espiro en la posición 13 y se han adaptado para proporcionar un aumento de la sensibilidad, la longitud de onda lambda max visible o una combinación de los mismos según lo medido en la prueba de rendimiento fotocromico del indenonaftopirano descrita en el Ejemplo 9 de la presente memoria.

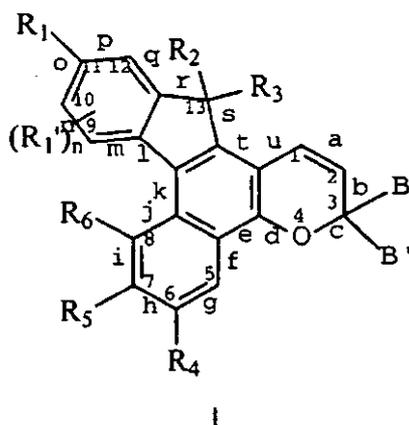
Los átomos del anillo están numerados según las reglas de nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada partiendo del átomo del anillo que se encuentra en la posición 1, que es el átomo de carbono *para* con respecto al átomo de oxígeno del anillo de pirano y numerando en el sentido de las agujas del reloj a partir del mismo. En una realización no restrictiva, la estructura de indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de la presente invención

5

tiene un sustituyente que contiene nitrógeno o azufre en la posición 11 y está sustancialmente libre de sustituyentes en el resto de las posiciones disponibles. En otra realización no restrictiva, son varios los sustituyentes que pueden estar situados en la posición 3 del anillo de pirano. En otra realización no restrictiva, pueden estar presentes otros sustituyentes en los átomos de carbono número 6, 7, 8, 9, 10, 12 y/o 13 de los materiales.

En una realización no restrictiva, los materiales de naftopirano de la presente invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula gráfica I, en la que las letras "a" a "n" representan los lados de los anillos de naftopirano, y los números representan los números de los átomos de los anillos de naftopirano, y en las definiciones de los sustituyentes, los símbolos similares tienen el mismo significado a menos que se indique lo contrario.

10



En realizaciones no restrictivas alternativas, R<sub>1</sub> de la fórmula gráfica I está representado por:

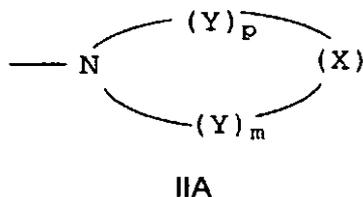
15

(i) -SR<sub>7</sub>, siendo R<sub>7</sub> seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo, arilo monosustituído o disustituído; siendo dicho grupo arilo fenilo o naftilo; y siendo cada uno de dichos sustituyentes arilo seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno;

20

(ii) -N(R<sub>15</sub>)R<sub>16</sub>, siendo cada uno de R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> seleccionado independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, arilo, 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>, bicicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>, tricicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alcoxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>; y siendo dicho grupo arilo fenilo o naftilo;

(iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica IIA:



25

en la que cada Y se selecciona independientemente para cada aparición entre -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sub>17</sub>)-, -C(R<sub>17</sub>)(R<sub>17</sub>)-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- o -C(R<sub>17</sub>)(arilo)-; X es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sub>17</sub>)- o -N(arilo)-; R<sub>17</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 ó 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 ó 3; con la condición de que cuando p es 0, X es Y;

(iv) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IIB o IIC:

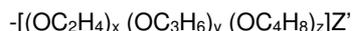


disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo, dimetilamino, metilpropilamino, etc., fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, por ejemplo, cada fenilo tiene uno o dos sustituyentes alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, difenilamino, difenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, difenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, morfolino o piperidino; en el que R<sub>14</sub> se selecciona entre hidrógeno, -C(O)R<sub>11</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-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> sustituido con monoalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o

(vii) el grupo T representado por la fórmula:



o



en las que -Z se selecciona entre -C(O)- o -CH<sub>2</sub>-; Z' se selecciona entre alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o un grupo polimerizable, definido en la presente memoria como cualquier grupo funcional capaz de participar en una reacción de polimerización.

En una realización no restrictiva, la polimerización de los materiales polimerizables fotocromicos puede tener lugar mediante mecanismos descritos en la definición de "polimerización" expuesta en "Hawley's Condensed Chemical Dictionary", Décimo tercera edición, 1997, John Wiley & Sons, páginas 901-902. Esos mecanismos incluyen la "adición", en la que los radicales libres son los agentes iniciadores que reaccionan con el enlace doble del monómero añadiéndose al mismo por un lado al mismo tiempo, produciendo un nuevo electrón libre en el otro lado; la "condensación", que implica la ruptura de las moléculas de agua por parte de dos monómeros reactivos; o el denominado "acoplamiento oxidativo".

Ejemplos no restrictivos de los grupos polimerizables son hidroxilo, (met)acriloxilo, 2-(metacriloxi)etilcarbamil o epoxi, por ejemplo, oxiranilmetilo. Cuando hay 2 o más grupos polimerizables en el naftopirano, pueden ser iguales o diferentes.

En realizaciones no restrictivas alternativas, el grupo -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-, del grupo de fórmulas T, puede representar poli(óxido de etileno); -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>y</sub>-, puede representar poli(óxido de propileno); y -(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>z</sub>- puede representar poli(óxido de butileno). Cuando se usan en combinación, los grupos poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido de butileno) de T pueden estar en un orden aleatorio o en bloque dentro del resto T. La letras "x", "y" y "z" son cada una un número entre 0 y 50, y la suma de "x", "y" y "z" está entre 2 y 50. La suma de "x", "y" y "z" puede ser cualquier número que pertenezca al intervalo de 2 a 50, por ejemplo, 2, 3, 4 ... 50. Esta suma también puede variar de cualquier número inferior a cualquier número superior dentro del intervalo de 2 a 50, por ejemplo, de 6 a 50, de 31 a 50. Los números para "x", "y" y "z" son valores medios y pueden ser números parciales, por ejemplo, 9,5.

En una realización no restrictiva más, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> pueden unirse para formar un grupo oxo.

R<sub>4</sub> de la fórmula gráfica I, en una realización no restrictiva, se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o el grupo R<sub>a</sub> seleccionado entre:

(i) -OR<sub>8</sub>', siendo R<sub>8</sub>' seleccionado entre fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalcoxilo 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> sustituido con monoalquilo 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 -CH(R<sub>9</sub>)Q, en el que R<sub>9</sub> se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o

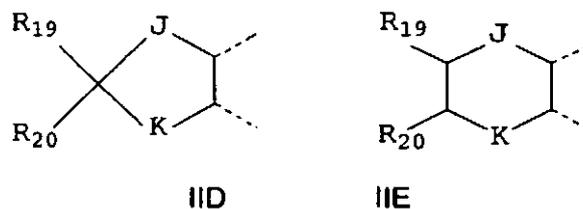
(ii) un grupo seleccionado entre:

(1) -N(R<sub>15</sub>)R<sub>16</sub>, en el que R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son iguales a lo descrito anteriormente en la presente memoria para R<sub>1</sub>;

(2) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que Y, X, m y p son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria para R<sub>1</sub>; o

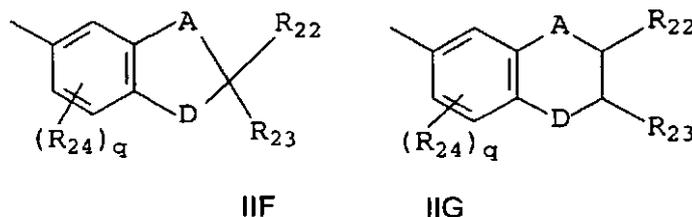
(3) un grupo representado por las fórmulas gráficas IIB o IIC, en las que R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> y n son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria para R<sub>1</sub>.

R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se seleccionan cada uno independientemente en una realización no restrictiva entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sub>a</sub>, siendo dicho R<sub>a</sub> igual al descrito anteriormente en la presente memoria para R<sub>4</sub>. En una realización no restrictiva alternativa, R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> se pueden unir para formar una de las siguientes fórmulas gráficas IID o IIE:

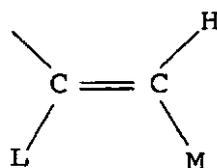


en las que J y K se seleccionan independientemente para cada aparición en cada fórmula entre oxígeno o -N(R<sub>15</sub>)-, siendo cada uno de R<sub>15</sub>, R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria para R<sub>1</sub>. B y B' de la fórmula gráfica I, en una realización no restrictiva, se seleccionan cada uno independientemente entre:

- 5            (i) fenilo sustituido por un grupo T, siendo el grupo T igual al descrito anteriormente en la presente memoria para R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>;
- (ii) un grupo arilo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, fenilo o naftilo;
- (iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilfuranilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes los grupos arilo y heteroaromático de (ii) y (iii) seleccionados independientemente entre hidroxilo, el grupo -C(O)W, definido anteriormente en la presente memoria para R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, arilo, monoalcoxiarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialcoxiarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloroarilo, fluoroarilo, cicloalquilarilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquiloxilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariloxilo, ariloxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariloxialcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mono- o di-alquilaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mono- o di-alcoxiaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mono- o di-alcoxiaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mono- o di-alquilaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, mono- o di-alcoxiaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxilo 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>, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acriloxilo, metacriloxilo, bromo, cloro o flúor, siendo dicho arilo seleccionado entre fenilo o naftilo;
- 10            (iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, flúor, cloro o bromo;
- 15            (v) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* que es un grupo ligador -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, conectado a un grupo arilo que forma parte de otro material fotocromático, tal como un naftopirano o benzopirano, y t se selecciona entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;
- 20            (vi) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IIF o IIG:
- 25



- 30            en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno; siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o acilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; cada R<sub>24</sub> se selecciona independientemente para cada aparición en cada fórmula entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxilo, cloro o flúor; cada uno de R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> se selecciona independientemente en cada fórmula entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y q se selecciona entre los números enteros 0, 1 ó 2;
- 35            (vii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, monoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, monoalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, clorocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fluoro-cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o bicicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>; o
- (viii) un grupo representado por la siguiente fórmula gráfica IIH:



IIIH

en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; y M se selecciona entre un grupo no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo o tienilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor o cloro.

- 5 Alternativamente, B y B' pueden formar conjuntamente, en una realización no restrictiva, fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno monosustituido o disustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo espiro-monocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> saturados, por ejemplo, ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno, ciclónonilideno, ciclodecilideno, cicloundecilideno o dodecilideno, anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados, por ejemplo, biciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, norbornilideno, 1,7,7-trimetilbiciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, bornilideno, biciclo[3.2.1]octilideno, biciclo[3.3.1]nonan-9-ilideno o biciclo[4.3.2]undecano, o anillos de hidrocarburo espiro-tricíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados, por ejemplo, triciclo[2.2.1.0<sup>2,6</sup>]heptilideno, triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decilideno, es decir, adamantilideno y triciclo[5.3.1.1<sup>2,6</sup>]dodecilideno; siendo cada uno de dichos sustituyentes del fluoren-9-ilideno seleccionados independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor o cloro.
- 10
- 15 En realizaciones no restrictivas alternativas, los sustituyentes del naftopirano de la presente invención se pueden seleccionar entre los siguientes:

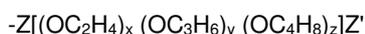
(a) R<sub>1</sub>, que está representado por:

- (i) -SR<sub>7</sub>, en el que R<sub>7</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo, siendo dicho grupo arilo fenilo;
- (ii) -N(R<sub>15</sub>)R<sub>16</sub>, en el que cada uno de R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>;
- (iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA en la que cada Y es -CH<sub>2</sub>- y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S-, -N(R<sub>17</sub>)- y -N(fenil)-, siendo R<sub>17</sub> alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 ó 3; y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 ó 3;
- (iv) un grupo representado por una de las fórmulas gráficas IIB o IIC, en las que cada uno de R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> y R<sub>21</sub> se selecciona independientemente entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>; R<sub>18</sub> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1-4</sub>, flúor o cloro; y n se selecciona entre los números enteros 0 ó 1;
- (v) amina espirobicíclica C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> no sustituida o monosustituida; o
- (vi) amina espirotríclica C<sub>5</sub>-C<sub>18</sub> no sustituida o monosustituida;

(b) R<sub>1</sub>', que se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y siendo n seleccionado entre los números enteros 0 ó 1;

(c) R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, cada uno seleccionado independientemente entre:

- (i) hidrógeno, hidroxilo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alilo, bencilo o el grupo -C(O)W, en el que W es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- (ii) un fenilo no sustituido o monosustituido, siendo dicho sustituyente seleccionado entre cloro, flúor, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;
- (iii) un fenilo monosustituido, que tiene un sustituyente en la posición *para* que es un grupo ligador seleccionado entre -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, en los que t se selecciona entre los números enteros 2 ó 3, conectado con un grupo arilo que forma parte de otro naftopirano fotocromico;
- (iv) -OR<sub>8</sub>, en el que R<sub>8</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o R<sub>8</sub> es el grupo -CH(R<sub>9</sub>)Q, en el que R<sub>9</sub> es hidrógeno y Q es -COOR<sub>10</sub>, en el que R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o R<sub>8</sub> es el grupo -C(O)V, en el que V es alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- (v) -CH(Q')<sub>2</sub>, en el que Q' es -COOR<sub>11</sub>, en el que R<sub>11</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- (vi) -CH(R<sub>12</sub>)G, en el que R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; G es -COOR<sub>11</sub> o -CH<sub>2</sub>OR<sub>14</sub>, en el que R<sub>14</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;
- (vii) el grupo T representado por la fórmula:



en la que -Z es -CH<sub>2</sub>-; Z' es alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o un grupo polimerizable; cada "x", "y" y "z" se selecciona independientemente entre un número entre 0 y 30, y siendo la suma de "x", "y" y "z" entre 2 y 30; o

(viii)  $R_2$  y  $R_3$  forman juntos un grupo oxo;

(d)  $R_4$ , que es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$  o  $R_a$ , siendo dicho  $R_a$  seleccionado entre:

(i)  $-OR_8'$ , en el que  $R_8'$  es fenilalquilo  $C_1-C_3$  o alquilo  $C_1-C_6$ ; o

(ii)  $-N(R_{15})R_{16}$ , en el que cada uno de  $R_{15}$  y  $R_{16}$  se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilo o cicloalquilo  $C_3-C_{20}$ ;

(iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que cada Y es  $-CH_2-$ ; y X se selecciona independientemente entre  $-Y-$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(R_{17})-$  o  $-N(\text{aril})-$ , en el que  $R_{17}$  es alquilo  $C_1-C_6$ , siendo dicho arilo seleccionado entre fenilo o naftilo; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 ó 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 ó 3 con la condición de que cuando p es 0, X es Y; o

(iv) un grupo representado por una de las fórmulas gráficas IIB o IIC, en las que cada uno de  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  y  $R_{21}$  se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_5$  o fenilo;

(e)  $R_5$ , que se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o  $R_a$ , siendo dicho  $R_a$  descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

(f)  $R_6$ , que se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $C_1-C_4$  o  $R_a$ , siendo dicho  $R_a$  descrito anteriormente en la presente memoria en (d); o

(g)  $R_5$  y  $R_6$  forman juntos una de las fórmulas gráficas IID o IIE, en las que cada J y son cada uno oxígeno; y  $R_{19}$  y  $R_{20}$  son como se describen anteriormente en la presente memoria en (d)(iv);

(h) B y B', cada uno seleccionado independientemente entre:

(i) fenilo sustituido por un grupo T;

(ii) un grupo arilo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, siendo dicho arilo fenilo o naftilo;

(iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo o carbazoilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes arilo o grupo heteroaromático de (h) (ii) y (iii) seleccionado independientemente entre hidroxilo, cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalquiloxilo  $C_3-C_7$ , arilalquilo  $C_1-C_6$ , ariloxilo, ariloxialcoxilo  $C_1-C_6$ , amino, monoalquilamino  $C_1-C_6$ , dialquilamino  $C_1-C_6$ , diarilamino, piperazino, N-arilpiperazino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, pirrolidilo, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxilo  $C_1-C_6$  o flúor;

(iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre fenotiazinilo o fenoxazinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxilo  $C_1-C_6$ ;

(v) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente en la posición *para* según lo descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(iii);

(vi) un grupo representado por una de las fórmulas gráficas IIF o IIG, en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno; y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$ ;

cada  $R_{24}$  es alquilo  $C_1-C_4$ ; cada uno de  $R_{22}$  y  $R_{23}$  es hidrógeno; y q es el número entero 0, 1 ó 2;

(vii) alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_3-C_6$  o bicicloalquilo  $C_4-C_{12}$ ;

(viii) un grupo representado por la fórmula gráfica IIH, en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo  $C_1-C_4$  y M se selecciona entre un fenilo no sustituido, monosustituido o disustituido; siendo cada uno de dichos sustituyentes fenilo seleccionados independientemente entre alquilo  $C_1-C_4$  o alcoxilo  $C_1-C_4$ ; o

(i) B y B', que tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno o fluoren-9-ilideno monosustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo espiro-monocíclico  $C_3-C_{12}$  saturados, anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico  $C_7-C_{12}$  saturados o anillos de hidrocarburo espiro-tricíclico  $C_7-C_{12}$  saturados; siendo dicho sustituyente fluoren-9-ilideno seleccionado entre alquilo  $C_1-C_4$  o alcoxilo  $C_1-C_4$ .

En otras realizaciones no restrictivas más, los sustituyentes del naftopirano se pueden seleccionar entre:

(a)  $R_1$ , que está representado por:

(i)  $-N(R_{15})R_{16}$ , en el que cada uno de  $R_{15}$  y  $R_{16}$  se selecciona independientemente entre alquilo  $C_1-C_4$  o fenilo;

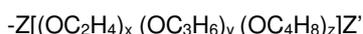
(ii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que cada Y en cada aparición es  $-CH_2-$  y X se selecciona independientemente entre  $-Y-$ ,  $-O-$  y  $-N(R_{17})-$ , en el que  $R_{17}$  es alquilo  $C_1-C_4$ , m se selecciona entre los números enteros 1 ó 2 y p se selecciona entre los números enteros 0, 1 ó 2; o

(iii) un grupo representado por las fórmulas gráficas IIC o IIB, en las que cada uno de  $R_{19}$ ,  $R_{20}$  y  $R_{21}$  es hidrógeno y n es 0;

(b) R<sub>1</sub>', que es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>2</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;

(c) R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, cada uno seleccionado independientemente entre:

- (i) hidrógeno, hidroxilo o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>;  
 (ii) fenilo o fenilo sustituido con monoalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 (iii) un fenilo monosustituido, que tiene un sustituyente en la posición *para* que es un grupo ligador -O(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, en el que t se selecciona entre los números enteros 2 ó 3, conectado a un grupo arilo que forma parte de otro naftopirano fotocromico;  
 (iv) -OR<sub>8</sub>, en el que R<sub>8</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o -CH(R<sub>9</sub>)Q, en el que R<sub>9</sub> es hidrógeno, Q es -COOR<sub>10</sub> y R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>;  
 (v) -CH(R<sub>12</sub>)G, en el que R<sub>12</sub> es hidrógeno; G es -COOR<sub>11</sub>, en el que R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o  
 (vi) el grupo T representado por la fórmula:



en la que -Z es -CH<sub>2</sub>-; Z' es alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; cada "x", "y" y "z" se selecciona independientemente entre un número comprendido entre 0 y 20, y la suma de "x", "y" y "z" es un número entre 2 y 20;

(d) R<sub>4</sub>, que es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sub>a</sub>, siendo dicho R<sub>a</sub> seleccionado entre:

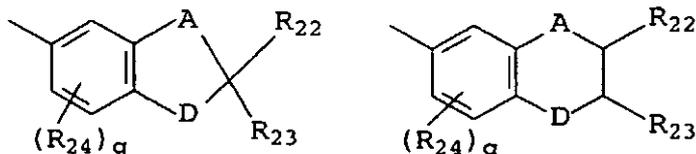
- (i) -OR<sub>8</sub>', en el que R<sub>8</sub>' es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;  
 (ii) -N(R<sub>15</sub>)R<sub>16</sub>, en el que cada uno de R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o fenilo; o  
 (iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que cada Y es -CH<sub>2</sub>-, y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S- y -N(R<sub>17</sub>)-, en el que R<sub>17</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 ó 3; y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 ó 3;

(e) R<sub>5</sub>, que es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

(f) R<sub>6</sub>, que es hidrógeno;

(g) B y B', cada uno seleccionado independientemente entre:

- (i) fenilo monosustituido, disustituido y trisustituido;  
 (ii) un grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre benzofuran-2-ilo o dibenzofuranilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes arilo y del grupo heteroaromático de (g) (i) y (ii) seleccionado independientemente entre cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, ariloxilo, ariloxialcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, piperazino, indolino, piperidino, morfolino, pirrolidilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o flúor;  
 (iii) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente en la posición *para* según lo descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(iii);  
 (iv) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



en las que A es metileno y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; cada R<sub>24</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; cada uno de R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> es hidrógeno; y q se selecciona entre los números enteros 0, 1 ó 2;

(v) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>;

(vi) el grupo representado por la fórmula gráfica IIIH, en la que L es hidrógeno y M se selecciona entre un fenilo no sustituido, monosustituido o disustituido, siendo cada uno de dichos sustituyentes fenilo alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o

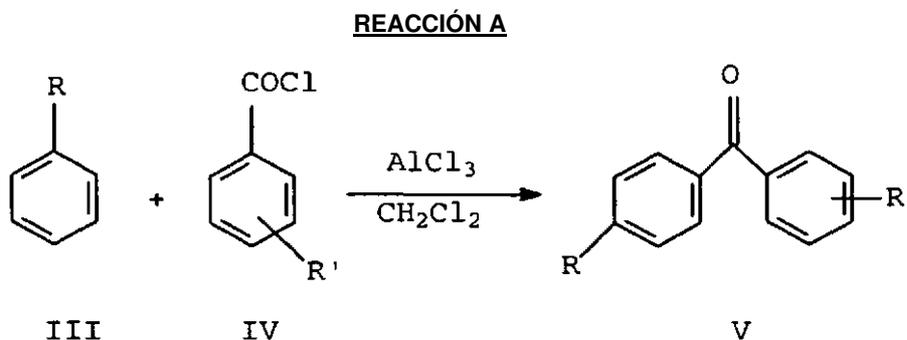
(i) B y B', que tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno monosustituido o anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados, siendo cada uno de dichos sustituyentes fluoren-9-ilideno alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

Los materiales representados por la fórmula gráfica I que tienen los sustituyentes R<sub>1</sub>-R<sub>6</sub>, R<sub>1</sub>', B y B' descritos anteriormente en la presente memoria, se pueden preparar mediante los procedimientos de las siguientes reacciones A a H. En la patente estadounidense n.º 6.296.785 B1 columna 10, línea 52, a columna 29, línea 18, se revelan otros procedimientos para preparar los materiales de fórmula gráfica I que tiene los sustituyentes R<sub>2</sub>-R<sub>6</sub>, R<sub>1</sub> B

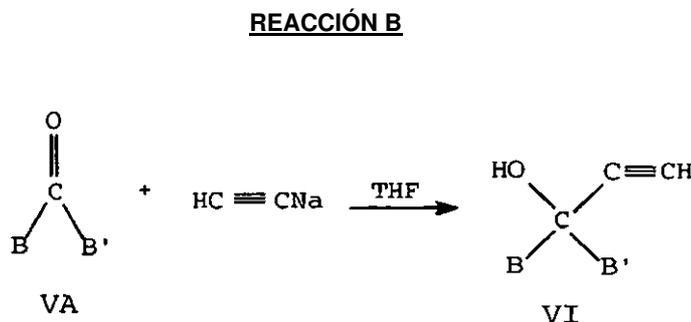
y B'.

Con referencia a las siguientes reacciones, los compuestos representados por la fórmula gráfica V, VA o VB se preparan mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, mediante procedimientos de Friedel-Crafts mostrados en la Reacción A usando un cloruro de benzoilo apropiadamente sustituido o no sustituido de fórmula gráfica IV disponible comercialmente. Véase la publicación de Friedel-Crafts y reacciones relacionadas, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, Capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis) y "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size" por Ishihara, Yugi *et al.*, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1*, páginas 3401 a 3406, 1992.

- 5 A modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción A, los compuestos representados por las fórmulas gráficas III y IV se disuelven en un disolvente, tal como disulfuro de carbono o cloruro de metileno, y se hacen reaccionar en presencia de un ácido de Lewis, tal como cloruro de aluminio o tetracloruro de estaño, formándose la benzofenona sustituida correspondiente representada por la fórmula gráfica V (VA en la Reacción B o VB en la Reacción C). R y R' representan posibles sustituyentes, según lo descrito anteriormente en la presente memoria con respecto a B y B' de la fórmula gráfica I.

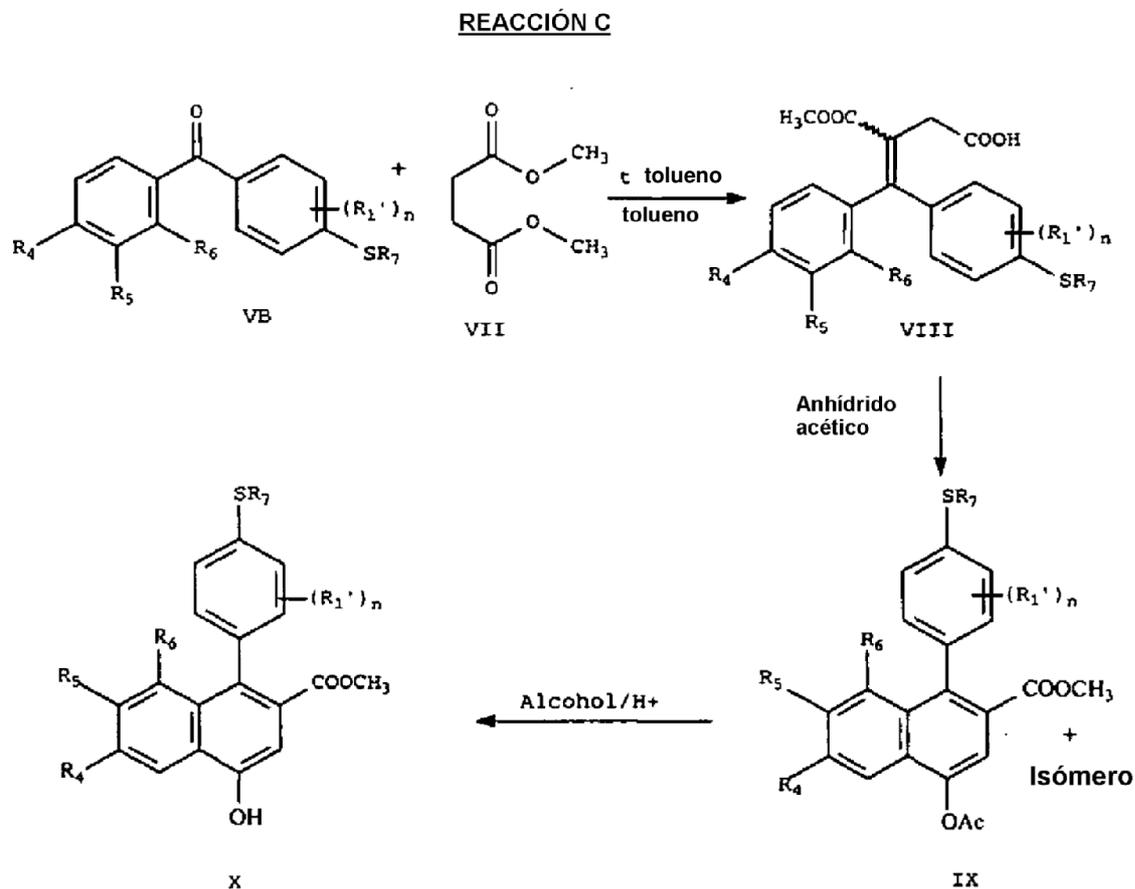


- Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la reacción B, la cetona sustituida o no sustituida representada por la fórmula gráfica VA, en la que B y B' pueden representar grupos distintos de fenilo sustituido o no sustituido, como se muestra en la fórmula gráfica V, se hace reaccionar con acetiluro de sodio en un disolvente adecuado, tal como tetrahidrofurano anhidro (THF), formándose el correspondiente alcohol propargílico representado por la fórmula gráfica VI. Los alcoholes propargílicos que tienen grupos B o B' distintos de fenilo sustituido y no sustituido, se pueden preparar, por ejemplo, a partir de cetonas comercialmente disponibles o cetonas preparadas mediante la reacción de un acilhaluro con un benceno sustituido o no sustituido, naftaleno o compuesto heteroaromático, por ejemplo, 9-julolidinilo. Los alcoholes propargílicos que tienen un grupo B o B' representado por la fórmula gráfica IIIH se pueden producir mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, como se describe en la patente estadounidense n.º 5.274.132, columna 2, líneas 40 a 68.



- Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción C, una benzofenona sustituida representada por la fórmula gráfica VB que tiene SR<sub>7</sub> como el sustituyente R<sub>1</sub> se hace reaccionar con un éster de ácido succínico tal como succinato de dimetilo representado por la fórmula gráfica VII. La adición de los reactivos a un disolvente, por ejemplo, tolueno, que contiene *t*-butóxido de potasio o hidruro de sodio como base produce el medio éster de condensación de Stobbe representado por la fórmula gráfica VIII. Se forma una mezcla de los medio ésteres *cis* y *trans*, que a continuación sufre una ciclodeshidratación en presencia de anhídrido acético para formar una mezcla de acetoxinaftalenos. Se puede desear la purificación adicional para aislar el isómero distinto representado por la fórmula gráfica IX. Este producto se hidroliza en una solución alcohólica acuosa de una base, tal como hidróxido de

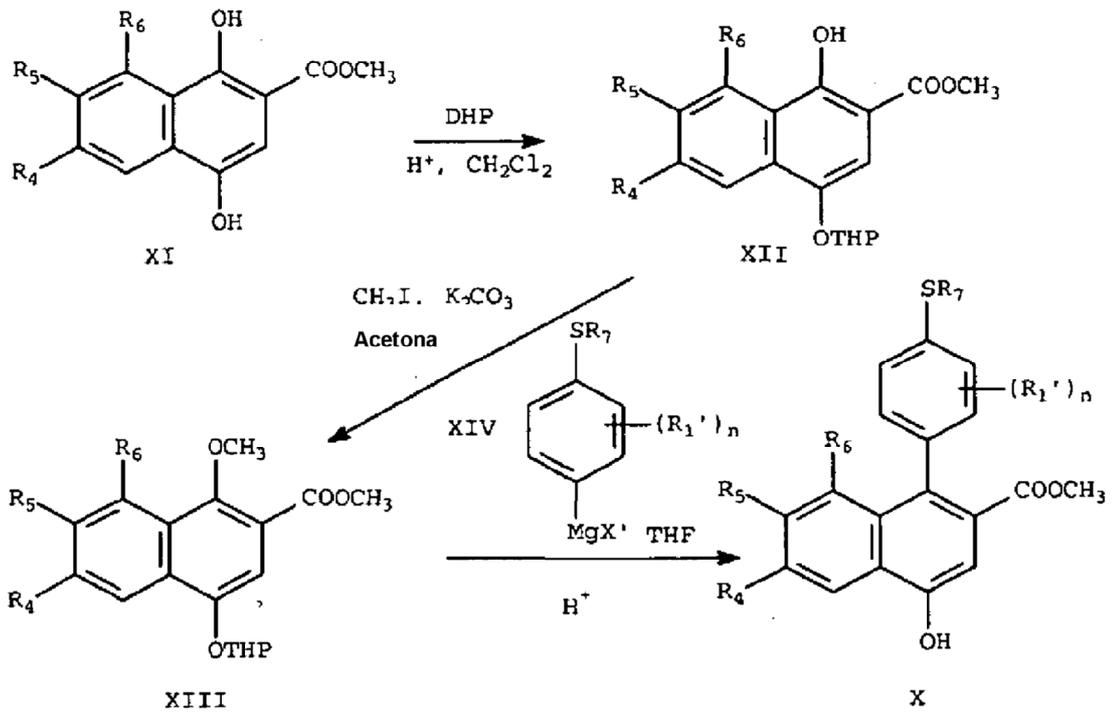
sodio, seguida por el tratamiento con ácido clorhídrico acuoso ( $H^+$ ), formándose el carboxinaftol representado por la fórmula gráfica X.



5 En la Reacción D, se describe otro procedimiento alternativo no restrictivo más para preparar el compuesto representado por la fórmula gráfica X. El naftol sustituido representado por la fórmula gráfica XI se hace reaccionar con dihidropirano (DHP) en cloruro de metileno en presencia de un ácido ( $H^+$ ), tal como ácido *para*-toluenosulfónico (pTSA) o sulfonato de piridio-*para*-tolueno (pPTS), formándose el naftol sustituido con tetrahidropirano (THP) representado por la fórmula gráfica XII. El compuesto representado por la fórmula gráfica XII se hace reaccionar con yoduro de metilo en presencia de carbonato de potasio anhidro en un disolvente adecuado, tal como acetona anhidra, formándose compuestos representados por la fórmula gráfica XIII. En "Organic Synthesis". Vol. 31 páginas 10 90-93, John Wiley & Sons, Inc., Nueva York, N.Y., se describen más detalladamente las reacciones de alquilación.

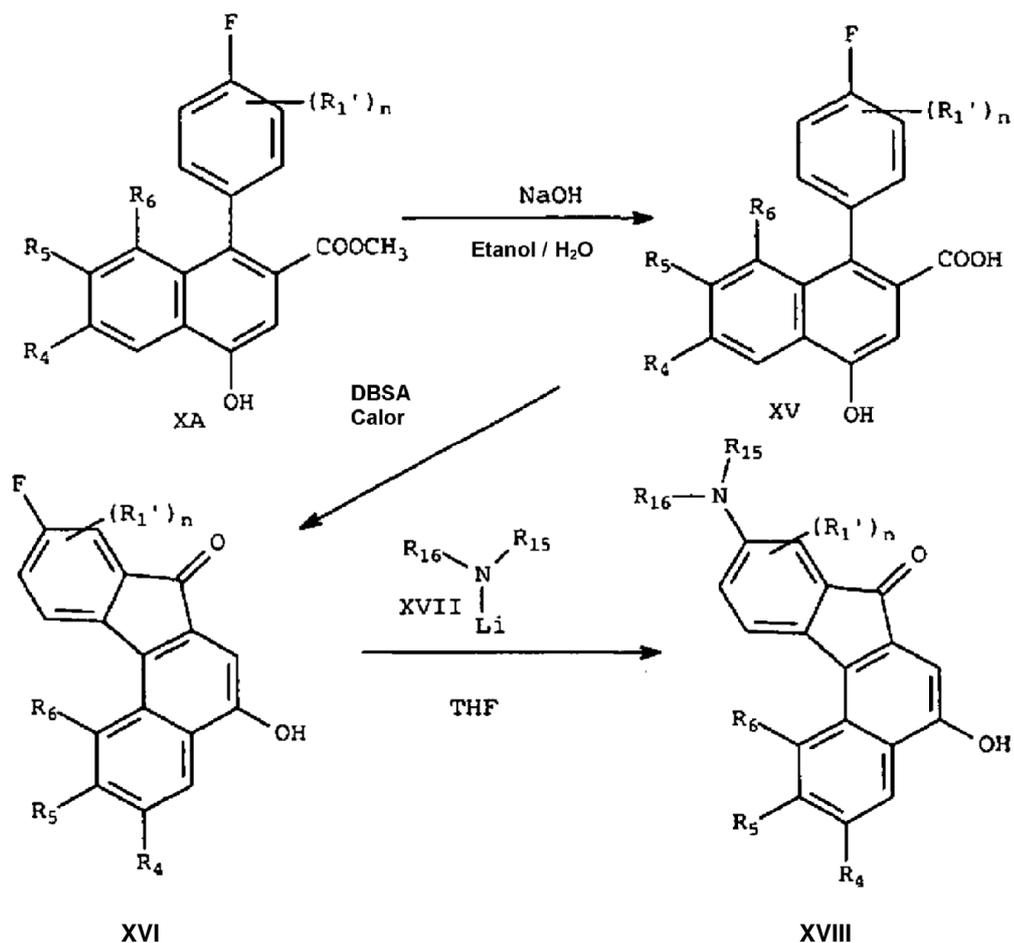
15 Cuando un grupo éster y metoxilo están dispuestos como tales en el compuesto de fórmula gráfica XIII, el sustituyente metoxilo se puede convertir en varios grupos diferentes mediante la reacción con reactivos de Grignard, representada por  $R''MgX'$ , en la que  $R''$  es un grupo orgánico y  $X'$  es un halógeno o mediante la reacción con reactivos de organolitio. Por ejemplo, el compuesto de fórmula gráfica XIII se hace reaccionar con un benceno que tiene  $SR_7$  como sustituyente  $R_1$  y  $(R_1)_n$  en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano anhidro para formar los compuestos representados por la fórmula gráfica X. Esta reacción de sustitución aromática nucleófila mediada por éster se lleva a cabo mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, como se describe en *Synthesis*, Enero de 1995, páginas 41-43; *The Journal of Chemical Society Perkin Transaction I*, 1995, 20 páginas 235-241.

**REACCIÓN D**

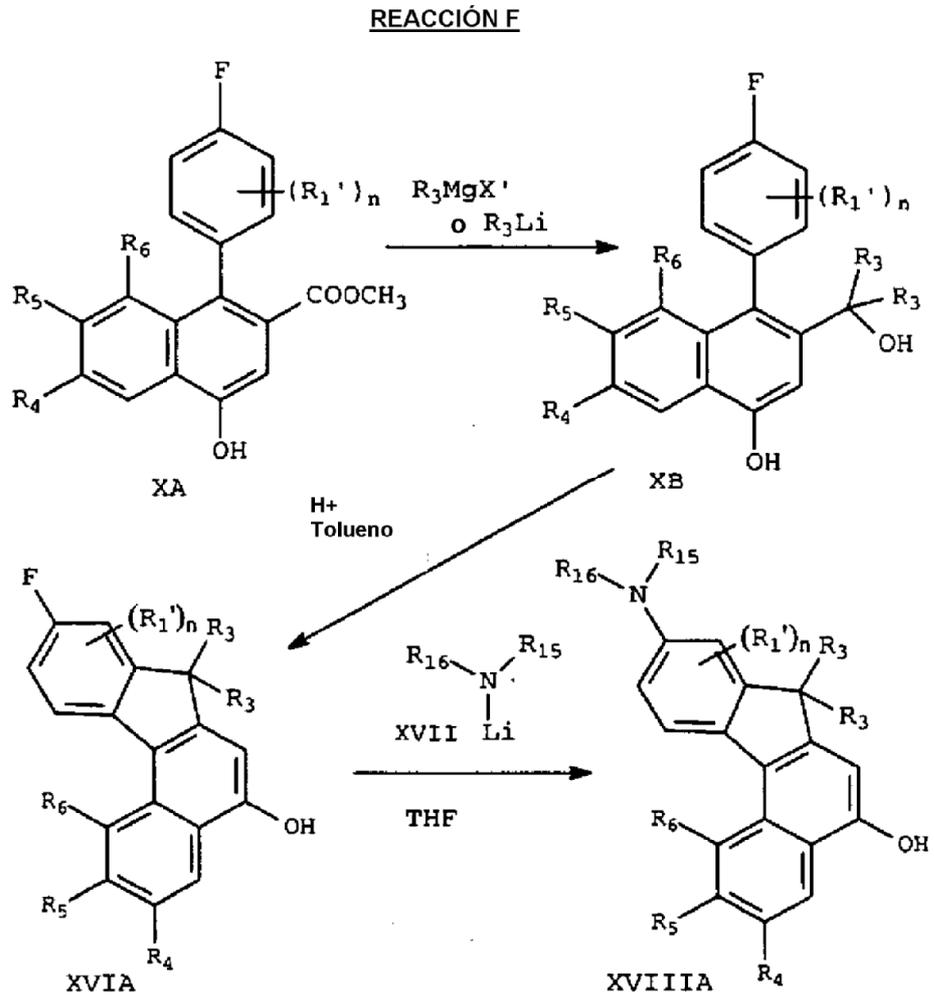


Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción E, el compuesto representado por la fórmula gráfica XA tiene un sustituyente flúor (o cualquier otro halógeno o sustituyente un tipo de reemplazo similar) en la posición  $R_1$  se trata con hidróxido sódico en etanol/agua en ebullición para formar el carboxinaftol de la fórmula gráfica XV. El compuesto representado por la fórmula gráfica XV se cicla mediante calentamiento, por ejemplo, de aproximadamente 110 a aproximadamente 200 °C, en presencia de un ácido, tal como ácido dodecibenceno-sulfónico (DBSA), en una fluorenona benzo-condensada sustituida con hidroxilo representada por la fórmula gráfica XVI. Véase el artículo de F. G. Baddar *et al.*, en *J. Chem. Soc.*, página 986, 1958.

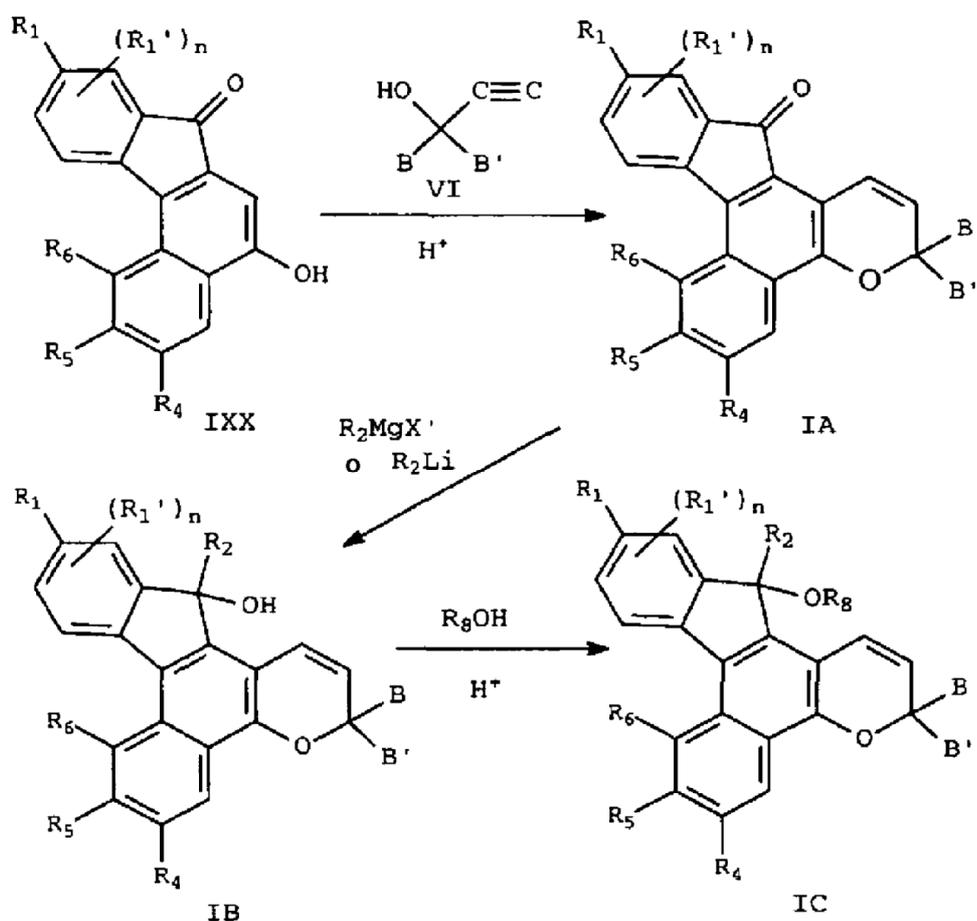
- 10 El compuesto representado por la fórmula gráfica XVI se pueden hacer reaccionar con una sal litio de  $N(R_{15})R_{16}$  (o cualquier sustituyente tipo amina) representada por la fórmula gráfica XVII en un disolvente tal como tetrahidrofurano, produciéndose un sustituyente amino como  $R_1$  en la compuesto representado por la fórmula gráfica XVIII.

**REACCIÓN E**

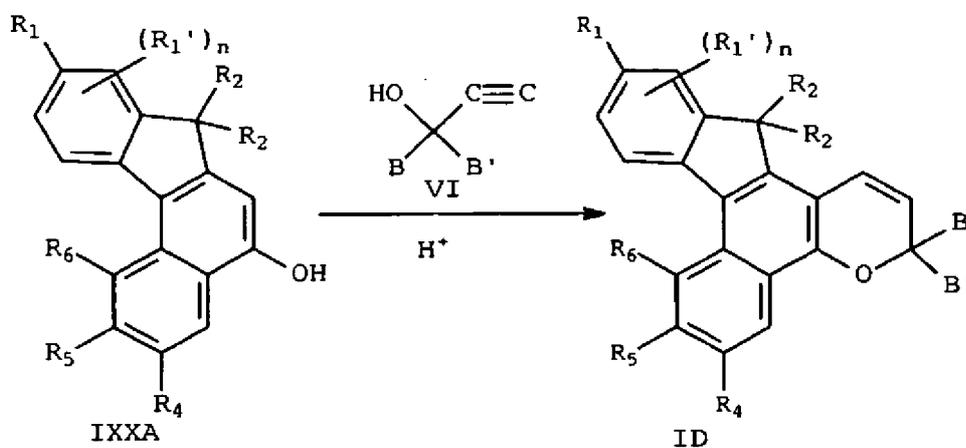
- 5 En la reacción F, se dan a conocer procedimientos no restrictivos para la preparación de materiales que tienen sustituyentes  $R_2$  o  $R_3$ , así como un grupo amino como  $R_1$ . El compuesto representado por la fórmula gráfica XB, que tiene el sustituyente  $R_2$  (o  $R_3$ ) presente, se hace reaccionar con un reactivo de Grignard tal como  $R_3\text{MgX}'$  (o  $R_2\text{MgX}'$ ) o un reactivo de litio que tiene un sustituyente  $R_3$  (o  $R_2$ ), produciéndose el compuesto representado por la fórmula gráfica XB. El compuesto XB se trata con ácido en tolueno hasta que se cicla, produciéndose el compuesto de fórmula gráfica XVI. El compuesto representado por la fórmula gráfica XVI tiene flúor, pero en una realización no
- 10 restrictiva, podría tener cualquier grupo saliente tal como un halógeno diferente, alcoxilo o un sulfonato tal como *p*-toluenosulfonato o tosilo, brosilo, mesilo o tritilo. El compuesto representado por la fórmula gráfica XVI se hace reaccionar con una sal litio de una amina representada por la fórmula gráfica XVII en un disolvente tal como tetrahidrofurano, produciéndose un sustituyente amino como  $R_1$  en el compuesto representado por la fórmula gráfica XVIII.



Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción G, el compuesto representado por la fórmula gráfica IX se acopla con un alcohol propargílico representado por la fórmula gráfica VI en presencia de una cantidad catalítica de un ácido, por ejemplo, DBSA o pTSA, en un disolvente adecuado tal como triclorometano. Esta reacción de acoplamiento produce el naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula gráfica IA. El compuesto representado por la fórmula gráfica IA se hace reaccionar con un reactivo de Grignard tal como  $\text{R}_2\text{MgX}'$  (o  $\text{R}_3\text{MgX}'$ ) o un reactivo de litio que tiene un sustituyente  $\text{R}_2$  (o  $\text{R}_3$ ), produciéndose el compuesto representado por la fórmula gráfica IB. La posterior reacción del compuesto representado por la fórmula gráfica IB con un alcohol que tiene un sustituyente  $\text{R}_8$  en presencia de un ácido tal como ácido clorhídrico produce el compuesto representado por la fórmula gráfica IC.

**REACCIÓN G**

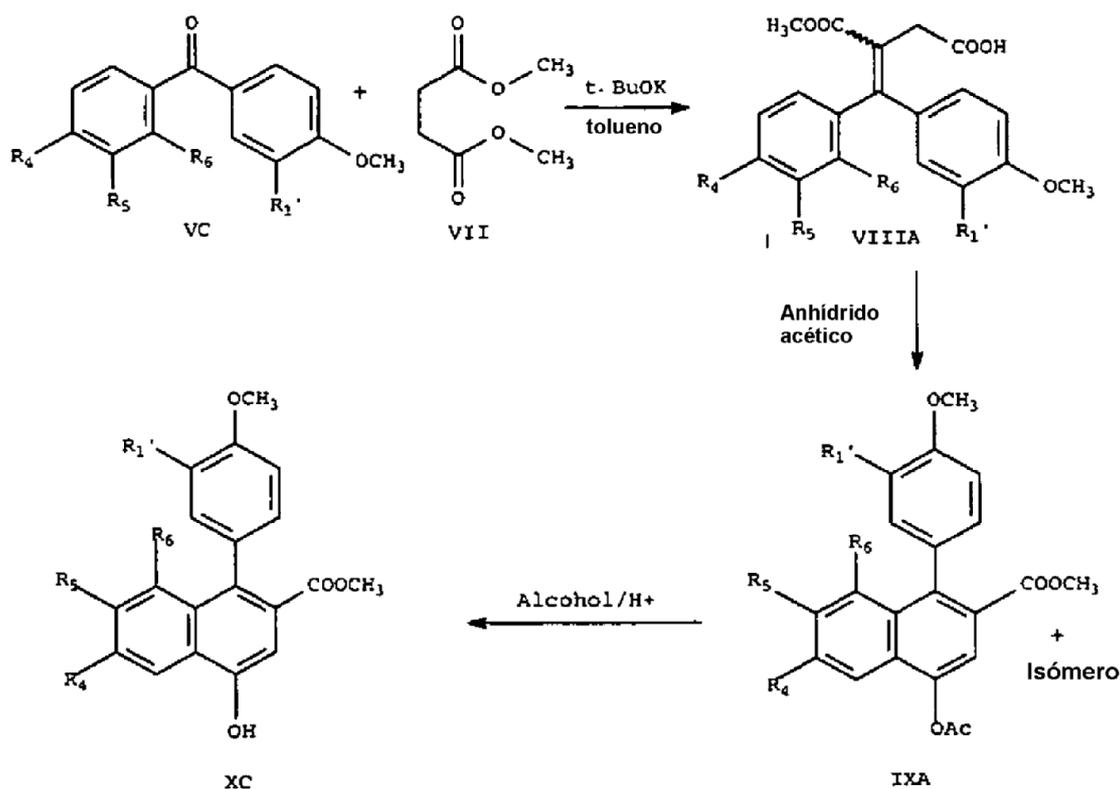
5 Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción H, el compuesto representado por la fórmula gráfica IXXA se acopla con un alcohol propargílico representado por la fórmula gráfica VI en presencia de una cantidad catalítica de un ácido, por ejemplo, DBSA, en un disolvente adecuado tal como triclorometano. Esta reacción de acoplamiento produce el naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula gráfica ID.

**REACCIÓN H**

10 Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción I, una benzofenona sustituida representada por la fórmula gráfica VC que tiene metoxilo como el sustituyente  $R_1$  y  $R_1'$  ubicado en lo que será la posición 11 del naftopirano condensado con indeno se hace reaccionar con un éster de ácido succínico tal como succinato de

5 dimetilo representado por la fórmula gráfica VII. La adición de los reactivos a un disolvente, por ejemplo, a tolueno, que contiene *t*-butóxido de potasio o hidruro de sodio como base produce el medio éster de condensación de Stobbe representado por la fórmula gráfica VIII A. Se forma una mezcla de medio ésteres *cis* y *trans*, que a continuación sufre una ciclodeshidratación en presencia de anhídrido acético para formar una mezcla de acetoxinaftalenos. Se puede desear la purificación adicional para aislar el isómero distinto representado por la fórmula gráfica IX A. Este producto se hidroliza en una solución alcohólica, seguida por el tratamiento con ácido clorhídrico acuoso ( $H^+$ ), formándose el carboxinaftol representado por la fórmula gráfica XC.

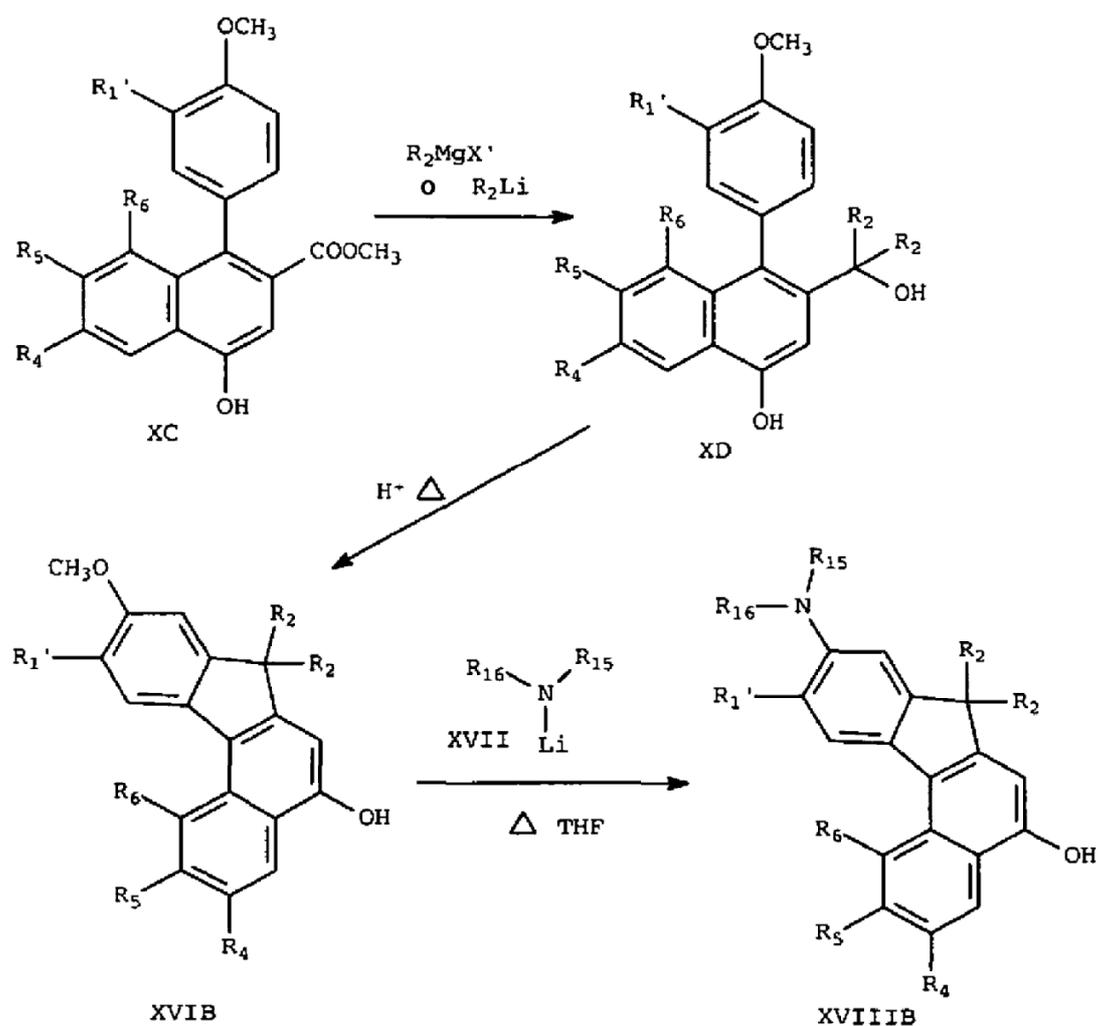
### REACCIÓN I



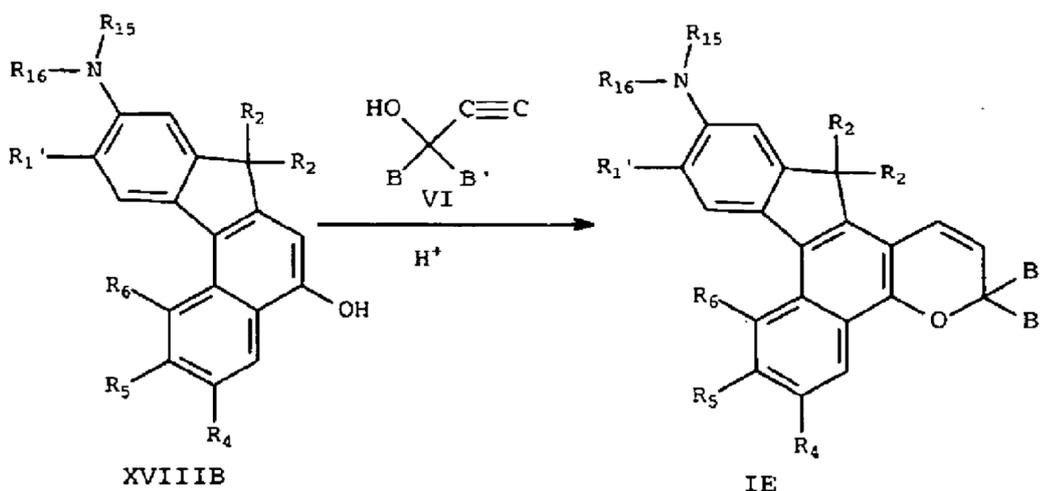
10 En la reacción F, se dan a conocer procedimientos no restrictivos para la preparación de materiales que tienen sustituyentes  $R_2$  (o  $R_3$ ), así como un grupo amino como  $R_1$ . El compuesto representado por la fórmula gráfica XC se hace reaccionar con un reactivo de Grignard tal como  $R_3MgX'$  (o  $R_2MgX'$ ) o un reactivo de litio que tiene un sustituyente  $R_3$  (o  $R_2$ ), produciéndose el compuesto representado por la fórmula gráfica XD. Dichas reacciones se describen más detalladamente en el artículo "Direct Substitution of Aromatic Ethers by Lithium Amides. A New Aromatic Amination Reaction" de Wolter ten Hoeve *et al.*, *J. Org. Chem.* 1993, 58, 5101-5106. El compuesto XD se trata con ácido en tolueno hasta que se cicla, produciéndose el compuesto de fórmula gráfica XVIB. El compuesto representado por la fórmula gráfica XVIB se hace reaccionar con una sal litio de una amina representada por la fórmula gráfica XVII en un disolvente tal como tetrahidrofurano, produciéndose un sustituyente amino como  $R_1$  en el compuesto representado por la fórmula gráfica XVIII B.

20

REACCIÓN J



Además, a modo de ilustración no restrictiva, en la Reacción K, el compuesto representado por la fórmula gráfica XVIIIB se acopla con un alcohol propargílico representado por la fórmula gráfica VI en presencia de una cantidad catalítica de un ácido, por ejemplo, DBSA, en un disolvente adecuado tal como triclorometano. Esta reacción de acoplamiento produce el naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula gráfica IE.

**REACCIÓN K**

- 5 Los naftoles representados por la fórmula gráfica IXXA y la fórmula gráfica XVIIA (modificada de manera que tiene el sustituyente flúor reemplazado por un grupo saliente que incluye grupos halo, alcoxilo o sulfonato como se ha descrito anteriormente) son útiles, en una realización no restrictiva, como compuestos intermedios en la preparación de los materiales fotocromicos de la presente invención. Los naftoles específicos que se incluyen en la selección de los materiales descritos por las fórmulas gráficas anteriormente mencionadas, en una realización no restrictiva, son los naftoles de fórmulas gráficas XVIIA, XVIIIA y XVIIIB.
- 10 Ejemplos no restrictivos de los naftoles del alcance de la invención se seleccionan entre los siguientes:
- (a) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-fluoro-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (b) 7-dimetil-7-metoxi-5-hidroxi-9-fluoro-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (c) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (d) 7,7-dimetil-5-hidroxi-10-metoxi-9-morfolino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - 15 (e) 7-dimetil-7-metoxi-5-hidroxi-9-dimetilamino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (f) 7-etil-7-metoxi-5-hidroxi-9-piperidino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (g) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-piperidino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (h) 7,7-dimetil-3-metoxi-5-hidroxi-9-morfolino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (i) 7,7-dimetil-3,4-dimetoxi-5-hidroxi-9-morfolino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - 20 (j) 7,7-dimetil-3-metoxi-4-metil-5-hidroxi-9-morfolino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (k) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-feniltio-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (l) 7-fenil-7-hidroxi-3-metoxi-4-metil-5-hidroxi-9-morfolino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
  - (m) 7-etil-7-metoxi-5-hidroxi-9-feniltio-7*H*-benzo[C]fluoreno; o
  - (n) sus mezclas.
- 25 Ejemplos no restrictivos de naftopiranos que pertenecen al alcance de la invención se seleccionan entre los siguientes:
- (a) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano;
  - (b) 3-fenil-3-(4-morfolin-fenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto-[1,2-*b*]pirano;
  - (c) 3,3-di(4-(2-metoxietoxifenil))-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano;
  - 30 (d) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13-hidroxi-13-etil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano;
  - (e) 3,3-di(4-metoxifenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano;
  - (f) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano;
  - (g) 3-(3,4-dimetoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano; o
  - 35 (h) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

Cada uno de los materiales de naftopirano con o sin los otros materiales fotocromicos descritos en la presente memoria se puede usar en cantidades (o en una proporción) que pueden variar ampliamente. Generalmente, se usa una cantidad para que un material receptor o sustrato al que se asocian los materiales fotocromicos presente un color resultante deseado, por ejemplo, un color sustancialmente neutro, cuando se active con luz solar no filtrada, por ejemplo, como un color lo más neutro posible dados los colores de los materiales fotocromicos activados. Los materiales fotocromicos se podrían usar para producir artículos que tengan una amplia gama de colores, por ejemplo, rosa. Se puede encontrar más información sobre los colores neutros y los modos de describir los colores en la patente estadounidense n.º 5.645.767, columna 12, línea 66 a columna 13, línea 19.

En una realización no restrictiva, se contempla que el material fotocromico de la presente invención se puede usar solo o en combinación con otros de los dichos materiales de la presente invención, o en combinación con uno o más de otros materiales fotocromicos orgánicos, por ejemplo, materiales fotocromicos que tienen al menos un máximo de absorción activado en el intervalo de entre aproximadamente 400 y 700 nanómetros.

En otra realización no restrictiva, los otros materiales fotocromicos pueden incluir las siguientes clases de materiales: cromenos, por ejemplo, naftopiranos, benzopiranos, indenonaftopiranos, fenantropiranos o mezclas de los mismos; espiropiranos, por ejemplo, espiro(bencindolin)naftopiranos, espiro(indolin)benzopiranos, espiro(indolin)naftopiranos, espiro(indolin)quinopiranos y espiro(indolin)piranos; oxazinas, por ejemplo, espiro(indolin)naftoxazinas, espiro(indolin)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolin)piridobenzoxazinas, espiro(benzoindolin)naftoxazinas y espiro(indolin)benzoxazinas; ditizonatos de mercurio, fulgidas, fulgimidas y mezclas de dichos compuestos fotocromicos.

En las patentes estadounidenses n.º 4.931.220 de la columna 8, línea 52, a la columna 22, línea 40; 5.645.767 de la columna 1, línea 10, a la columna 12, línea 57; 5.658.501 de la columna 1, línea 64, a la columna 13, línea 17; 6.153.126 de la columna 2, línea 18, a la columna 8, línea 60; 6.296.785 de la columna 2, línea 47, a la columna 31, línea 5; 6.348.604 de la columna 3, línea 26, a la columna 17, línea 15; y 6.353.102 de la columna 1, línea 62, a la columna 11, línea 64, se describen dichos materiales fotocromicos y materiales fotocromicos complementarios. También se describen espiro(indolin)piranos en el texto "Techniques in Chemistry", Volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley y Sons, Inc., Nueva York, 1971.

En otra realización no restrictiva, los otros materiales fotocromicos pueden ser materiales fotocromicos polimerizables, tales como naftoxazinas polimerizables descritas en la patente estadounidense n.º 5.166.345 de la columna 3, línea 36, a la columna 14, línea 3; espirobenzopiranos polimerizables descritos en la patente estadounidense n.º 5.236.958 de la columna 1, línea 45, a la columna 6, línea 65; espirobenzopiranos polimerizables y espirobenzotopiranos descritos en la patente estadounidense n.º 5.252.742 de la columna 1, línea 45, a la columna 6, línea 65; fulgidas polimerizables descritas en la patente estadounidense n.º 5.359.085 de la columna 5, línea 25, a la columna 19, línea 55; naftacenodionas polimerizables descritas en la patente estadounidense n.º 5.488.119 de la columna 1, línea 29, a la columna 7, línea 65; espirooxazinas polimerizables descritas en la patente estadounidense n.º 5.821.287 de la columna 3, línea 5, a la columna 11, línea 39; naftopiranos polialcoxilados polimerizables descritos en la patente estadounidense n.º 6.113.814 de la columna 2, línea 23, a la columna 23, línea 29, y los compuestos fotocromicos polimerizables descritos en el documento WO97/05213 y la solicitud estadounidense permitida con n.º de serie 09/828.260 presentada el 6 de abril de 2001.

Otras realizaciones no restrictivas de materiales fotocromicos que se pueden usar incluyen ditizonatos organometálicos, por ejemplo, arilhidrazidatos (arilazo)-tiofórmicos, por ejemplo, ditizonatos de mercurio que se describen en, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 3.361.706 de la columna 2, línea 27, a la columna 8, línea 43; y fulgidas y fulgimidas, por ejemplo, las 3-furil- y 3-tienil-fulgidas y fulgimidas, que se describen en la patente estadounidense n.º 4.931.220 de la columna 1, línea 39, a la columna 22, línea 41.

Una realización no restrictiva adicional de los otros materiales fotocromicos es una forma de material fotocromico orgánico resistente a los efectos de un iniciador de la polimerización que también se puede usar en los artículos fotocromicos de la presente invención. Dichos materiales fotocromicos orgánicos incluyen compuestos fotocromicos mezclados con un material resinoso que se ha formado en partículas y encapsulado en óxidos metálicos, los cuales se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.166.043 y 4.367.170, de la columna 1, línea 36, a la columna 7, línea 12.

Los materiales fotocromicos descritos en la presente memoria, por ejemplo, los naftopiranos fotocromicos de la presente invención y otros materiales fotocromicos, se pueden elegir de entre varios materiales. Los ejemplos incluyen: por supuesto, un solo compuesto fotocromico; una mezcla de compuestos fotocromicos; un material que comprende al menos un compuesto fotocromico, tal como una resina polimérica plástica o una solución monomérica u oligomérica orgánica; un material tal como un monómero o un polímero al que se une químicamente al menos un compuesto fotocromico; un material que comprende y/o que tiene unido químicamente al mismo al menos un compuesto fotocromico, estando la superficie exterior del material encapsulado (encapsulación en forma de cubierta), por ejemplo, con una resina polimérica o una cubierta protectora tal como un óxido metálico que evita el contacto del material fotocromico con materiales externos tales como el oxígeno, la humedad y/o compuestos químicos que tienen un efecto negativo sobre el material fotocromico, pudiéndose formar dichos materiales en un material particulado antes de aplicar la cubierta protectora como se describe en las patentes estadounidenses n.º

4.166.043 y 4.367.170; un polímero fotocromático, por ejemplo, un polímero fotocromático que comprende compuestos fotocromáticos unidos entre sí, o mezclas de los mismos.

En una realización, la cantidad de los materiales fotocromáticos que se incorpora a una composición polimérica de revestimiento y/o material polimérico receptor puede variar ampliamente. En general, se usa una cantidad suficiente para producir un efecto fotocromático distinguible a simple vista tras la activación. Generalmente, dicha cantidad se puede describir como una cantidad fotocromática. La cantidad usada en concreto depende a menudo de la intensidad del color que se desee tras la radiación del mismo y del procedimiento usado para incorporar los materiales fotocromáticos. Comúnmente, en una realización, cuanto más material fotocromático se incorpore, mayor será la intensidad del color hasta un cierto límite. Hay un punto después del que la adición de más material no tendrá un efecto notable, aunque es posible añadir más material, si se desea.

Las cantidades relativas de los materiales de naftopirano o las combinaciones de materiales de naftopirano anteriormente mencionados y de otros materiales fotocromáticos usadas variarán y dependerán en parte de las intensidades relativas del color de las especies activadas de dichos materiales, del color final deseado y del procedimiento de aplicación en el material receptor y/o el sustrato. En una realización, la cantidad de material fotocromático total, incluyendo materiales de naftopirano, otros materiales fotocromáticos o ambos, que se incorpora mediante imbibición en un material receptor óptico fotocromático puede variar ampliamente. Por ejemplo, puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,0, por ejemplo, de 0,05 a aproximadamente 1,0 miligramos por centímetro cuadrado de superficie en la que se incorpora o en la que se aplica el material fotocromático. La cantidad de material fotocromático total incorporada o aplicada en el material receptor puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo el intervalo citado, por ejemplo, de 0,015 a 1,999 miligramos por centímetro cuadrado.

En otra realización, la cantidad total de material fotocromático incorporada en una composición polimerizable para formar una cubierta o un material polimerizado puede variar ampliamente. Por ejemplo, puede variar del 0,01 al 40 por ciento en peso en base al peso de los sólidos de la composición polimerizable. En realizaciones alternativas, la concentración de los materiales fotocromáticos puede variar del 0,1 al 30 por ciento en peso, del 1 al 20 por ciento en peso, del 5 al 15 por ciento en peso, o del 7 al 14 por ciento en peso. La cantidad de material fotocromático de la cubierta puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo el intervalo citado, por ejemplo, del 0,011 al 39,99 por ciento en peso.

En una realización, se pueden añadir o aplicar tintes fijos compatibles (químicamente y en cuanto al color) en el material receptor, por ejemplo, en el sustrato polimérico, la cubierta polimérica y/o la película polimérica, que se usa para producir el artículo fotocromático con el fin de lograr un resultado más estético, por razones médicas o por razones de moda. El colorante seleccionado en particular variará y dependerá de la necesidad anteriormente mencionada y del resultado que se vaya a obtener. En una realización, el colorante se puede seleccionar para complementar el color resultante de los materiales fotocromáticos activados, por ejemplo, para lograr un color más neutro o absorber una determinada longitud de onda de la luz incidente. En otra realización, el colorante se puede seleccionar para proporcionar un matiz deseado para el material receptor cuando los materiales fotocromáticos están en un estado desactivado.

En diversas realizaciones, también se pueden incorporar materiales adyuvantes al material receptor usado para producir el artículo fotocromático. Dichos adyuvantes se pueden usar, antes de, simultáneamente con o después de la aplicación o la incorporación del material fotocromático. Por ejemplo, se pueden mezclar absorbentes de luz ultravioleta con materiales fotocromáticos antes de su adición a la composición o dichos absorbentes se pueden superponer, por ejemplo, superponer como una cubierta entre el artículo fotocromático y la luz incidente.

Además, se pueden mezclar estabilizadores con los materiales fotocromáticos antes de su adición a la composición para mejorar la resistencia a la fatiga de la luz de los materiales fotocromáticos, siempre que dichos estabilizadores no impidan la activación de los materiales fotocromáticos. Ejemplos de estabilizadores incluyen fotoestabilizadores de amina impedida (HALS), compuestos de diariloxalamida asimétrica (oxanilida) y atenuadores de oxígeno singlete, por ejemplo, se contemplan un complejo de ión de níquel con un ligando orgánico, antioxidantes polifenólicos o mezclas de dichos estabilizadores. En una realización, se pueden usar solos o en combinación. Dichos estabilizadores se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.720.356, 5.391.327 y 5.770.115.

Los materiales de naftopirano de la presente invención, los otros materiales fotocromáticos o las combinaciones de los mismos se pueden asociar con el material receptor mediante diversos procedimientos descritos en la técnica. En diversas realizaciones, la cantidad total de material fotocromático se puede incorporar en el material receptor usado para formar el artículo fotocromático mediante diversos procedimientos, tales como mediante la adición de los materiales fotocromáticos a uno o más de los materiales usados para formar el material receptor. En una realización, cuando el material receptor es una cubierta o una película polimérica, los materiales fotocromáticos se pueden disolver y/o dispersar en un disolvente acuoso u orgánico antes de incorporarlos a uno o más de los componentes de la composición usada para formar la cubierta o la película. Alternativamente, los materiales fotocromáticos se pueden incorporar a la cubierta al menos parcialmente curada mediante imbibición, permeación u otros procedimientos de transferencia conocidos por los expertos en la técnica.

Cuando se usan polímeros o materiales polimerizados al menos parcialmente curados como el material receptor

para los materiales fotocromicos, diversas realizaciones incluyen la preparaci3n de un artculo fotocromico mediante la inyecci3n de una composici3n polimerizable con materiales fotocromicos con o sin sustituyentes polimerizables en un molde y su polimerizaci3n, por ejemplo, mediante lo que com3nmente se conoce en la t3cnica como un procedimiento de moldeado en el lugar. En otra realizaci3n, los materiales fotocromicos se pueden a1adir con los materiales usados para producir una pel3cula polim3rica mediante extrusi3n u otros procedimientos conocidos por los expertos en la t3cnica. Se pueden usar materiales polimerizados, por ejemplo, lentes, preparados mediante la polimerizaci3n en molde en ausencia de una cantidad fotocromica de un material fotocromico para preparar artculos fotocromicos mediante la aplicaci3n o la incorporaci3n de materiales fotocromicos en el material polimerizado mediante procedimientos reconocidos en la t3cnica.

Dichos procedimientos reconocidos en la t3cnica incluyen: (a) disolver, dispersar y/o hacer reaccionar los materiales fotocromicos con o sin sustituyentes polimerizables con los materiales usados para formar el material polimerizado, por ejemplo, la adici3n de materiales fotocromicos a una composici3n polimerizable o la imbibici3n de los materiales fotocromicos en el material polimerizado por inmersi3n del material polimerizado en una soluci3n caliente de los materiales fotocromicos o por transferencia t3rmica; (b) proporcionar el material fotocromico como una capa separada entre capas adyacentes del material polimerizado, por ejemplo, como una parte de una pel3cula polim3rica; y (c) aplicar el material fotocromico como parte de una cubierta o pel3cula colocada o laminada sobre la superficie del material polimerizado. Los t3rminos "imbibici3n" o "embeber" pretenden significar e incluir la permeaci3n de los materiales fotocromicos individualmente o con otros materiales no fotocromicos en el material polimerizado, la absorci3n de transferencia asistida por un disolvente de los materiales fotocromicos en un material polimerizado, la transferencia en fase de vapor y otros de los dichos mecanismos de transferencia.

En el contexto de la presente invenci3n, la naturaleza del sustrato polim3rico, la pel3cula polim3rica o la cubierta polim3rica, denominados colectivamente como la composici3n polim3rica, puede variar ampliamente. Generalmente, la composici3n polim3rica es tal que permite que los materiales de naftopirano de la presente invenci3n y otros materiales fotocromicos se transformen reversiblemente entre sus formas "abierta" y "cerrada". En una realizaci3n, la composici3n polim3rica usada para producir los artculos fotocromicos de la presente invenci3n comprende composiciones adaptadas a proporcionar materiales polim3ricos org3nicos termopl3sticos o termoendurecibles que se describen en "Kirk-Othmer Enciclopedia of Chemical Technology", Cuarta Edici3n, Volumen 6, p3ginas 669 a 760, cuya descripci3n se incorpora en la presente memoria por referencia. Dichos materiales receptores polim3ricos pueden ser transparentes, transl3cidos u opacos, pero lo deseable es que sean transparentes u 3pticamente claros. En otra realizaci3n contemplada, se describe un material polim3rico que, tras el curado, forma una cubierta polim3rica al menos parcialmente curada seleccionada entre poliuretanos, resinas aminopl3sticas, poli(met)acrilatos, por ejemplo, poli(acrilatos y polimetacrilatos, polianh3dridos, poli(acrilamidas, resinas epoxi y polisilanos.

Las diversas composiciones de revestimiento que se describen a continuaci3n son ampliamente conocidas y est3n fabricadas con componentes y seg3n procedimientos muy conocidos y apreciados por los expertos en la t3cnica. Los sustratos adecuados para la aplicaci3n de cubiertas que contienen los materiales de naftopirano o una mezcla de los materiales de naftopirano y otros materiales fotocromicos incluyen cualquier tipo de sustrato. Los ejemplos incluyen, papel, vidrio, cer3mica, madera, mamposteria, productos textiles, metales y materiales receptores org3nicos polim3ricos.

Las cubiertas fotocromicas de poliuretano que se pueden usar para preparar los artculos revestidos fotocromicos de la presente invenci3n, en una realizaci3n, se pueden producir mediante la reacci3n catalizada o no catalizada de un componente de poliol org3nico y un componente de isocianato en presencia de uno o varios compuestos fotocromicos. En "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", quinta edici3n, 1992, vol. A21, p3ginas 665 a 716, se describen materiales y procedimientos para la preparaci3n de poliuretanos. Los ejemplos de procedimientos y materiales, por ejemplo, polioles org3nicos, isocianatos y otros componentes, que se pueden usar para preparar la cubierta de poliuretano se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.889.413 y 6.187.444 B1.

La composici3n de revestimiento fotocromica de resina aminopl3stica que se puede usar para producir los artculos fotocromicos revestidos de la presente invenci3n, en una realizaci3n, se puede preparar mediante la combinaci3n de un material fotocromico con el producto de reacci3n de uno o varios componentes funcionales que tienen al menos dos grupos funcionales seleccionados entre hidroxilo, carbamato, urea o una mezcla de los mismos y una resina aminopl3stica, por ejemplo, un agente de reticulaci3n seg3n lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 4.756.973, 6.432.544 y 6.506.488 B1.

Las composiciones de revestimiento fotocromicas de polisilano contempladas para uso en la preparaci3n de los artculos revestidos fotocromicos de la presente invenci3n, en una realizaci3n, se preparan mediante la hidr3lisis de al menos un mon3mero de silano tal como glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y/o metiltrimetoxisilano, y la combinaci3n de la sustancia hidrolizada con al menos un material fotocromico seg3n lo descrito en la patente estadounidense n.º 4.556.605.

Las composiciones de revestimiento fotocromicas de poli(met)acrilato contempladas para uso en la preparaci3n de los artculos revestidos fotocromicos de la presente invenci3n se pueden preparar, en una realizaci3n, mediante la combinaci3n de uno o varios compuestos fotocromicos con (met)acrilatos mono-, di- o multi-funcionales seg3n lo

descrito en las patentes estadounidenses n.º 6.025.026 y 6.150.430, y la publicación WO 01/02449 A2.

5 La composición de revestimiento fotocromática de polianhídrido que se puede usar para preparar los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención se puede preparar, en una realización, mediante la reacción de un componente con funcionalidad hidroxilo y un componente polimérico con funcionalidad anhídrido en una composición que incluye al menos un material orgánico fotocromático según lo descrito en la patente estadounidense n.º 6.432.544 B1. Los ejemplos de componentes con funcionalidad hidroxilo, componente/s con funcionalidad anhídrido y otros componentes que se pueden usar para preparar las cubiertas fotocromáticas de polianhídrido se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.798.745, 4.798.746 y 5.239.012.

10 Las composiciones de revestimiento fotocromáticas de poli(acrilamida) contempladas para uso en la preparación de los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención, en una realización, se puede preparar combinando un componente fotocromático con el producto de la reacción iniciada por radicales libres de una composición polimerizable etilénicamente insaturada que comprende *N*-alcoximetil(met)acrilamida y, al menos, otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado según lo descrito en la patente estadounidense n.º 6.060.001. Los procedimientos para preparar el polímero funcional de *N*-alcoximetil(met)acrilamida se describen en la patente estadounidense n.º 5.618.586.

15 Las composiciones de revestimiento fotocromáticas de resina epoxi que se pueden usar para preparar los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención, en una realización, se pueden preparar mediante la combinación de uno o varios compuestos fotocromáticos, resinas epoxi o poliepóxidos y agentes de curado según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 4.756.973 y 6.268.055 B1.

20 En otra realización, los tipos de cubiertas poliméricas fotocromáticas que comprenden los polímeros filmógenos y los materiales de naftopirano de la presente invención, con o sin otros compuestos fotocromáticos, incluyen pinturas, por ejemplo, una pasta o un líquido pigmentado utilizado para la decoración, la protección y/o la identificación de un sustrato; y tintas, por ejemplo, una pasta o un líquido pigmentado usado para escribir e imprimir sobre sustratos tal como en la producción de las marcas de comprobación de los documentos de seguridad, por ejemplo, documentos  
25 tales como notificaciones bancarias, pasaportes y permisos de conducir, para los cuales se puede desear la autenticación o la verificación de autenticidad.

30 La aplicación de la cubierta polimérica puede ser mediante cualquiera de los procedimientos usados en la tecnología de revestimiento, incluyendo los ejemplos el revestimiento por pulverización, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización y rotación, revestimiento por extensión, revestimiento por cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento por moldeado o rodillo y procedimientos usados en la preparación de cubiertas, tales como el procedimiento del tipo descrito en la patente estadounidense n.º 4.873.029. El procedimiento de aplicación seleccionado también depende del espesor de la cubierta deseada.

35 El espesor de las cubiertas de los artículos fotocromáticos de la presente invención puede variar ampliamente. Se puede aplicar una cubierta que tenga un espesor que varíe de 1 a 50 micrómetros mediante los procedimientos usados en la tecnología de revestimiento. La cubierta con un espesor mayor de 50 micrómetros puede requerir la aplicación de múltiples cubiertas o procedimientos de moldeo usados normalmente para los revestimientos. En realizaciones alternativas, el espesor de la cubierta puede variar de 1 a 10.000 micrómetros, de 5 a 1.000, de 8 a 400, o de 10 a 250 micrómetros. El espesor de la cubierta polimérica puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo el intervalo citado, por ejemplo, un espesor de 20 a 200 micrómetros.

40 Tras la aplicación de la cubierta polimérica a la superficie del sustrato, en una realización, la cubierta está al menos parcialmente curada. En otra realización, los procedimientos usados para curar la cubierta polimérica fotocromática incluyen los procedimientos usados para la formación de un polímero al menos parcialmente curado. Dichos procedimientos incluyen la polimerización de radicales, la polimerización térmica, la fotopolimerización o una combinación de los mismos. Los procedimientos adicionales incluyen radiar el sustrato revestido o el polímero al  
45 menos parcialmente curado con radiación infrarroja, ultravioleta, gamma o de electrones para iniciar la reacción de polimerización de los componentes polimerizables, con o sin un catalizador o un iniciador. Esto puede estar seguido de una etapa de calentamiento.

50 En una realización, si es necesario y apropiado, la superficie del sustrato que se va a revestir se limpia antes de aplicar la cubierta polimérica fotocromática para producir el artículo fotocromático de la presente invención. Esto se puede hacer con el objetivo de limpiar y/o potenciar la adhesión de la cubierta. Las técnicas de tratamiento eficaces para plásticos y vidrio son conocidas por los expertos en la técnica.

55 En algunas realizaciones, puede ser necesario aplicar una imprimación a la superficie del sustrato antes de aplicar la cubierta polimérica fotocromática. La imprimación puede servir como una cubierta de barrera para evitar la interacción de los ingredientes de la cubierta con el sustrato y viceversa, y/o como una capa adhesiva para adherir la cubierta polimérica fotocromática al sustrato. La aplicación de la imprimación se puede realizar mediante cualquiera de los procedimientos usados en tecnología de revestimiento tales como, por ejemplo, el revestimiento por pulverización, el revestimiento por rotación, el revestimiento por rotación y pulverización, el revestimiento por extensión, el revestimiento por inmersión, el revestimiento por moldeo o rodillo.

- El uso de cubiertas protectoras, algunas de las cuales pueden contener organosilanos formadores de polímeros, como imprimaciones para mejorar la adhesión de las cubiertas aplicadas posteriormente se ha descrito en la patente estadounidense n.º 6.150.430. En una realización, se usan cubiertas no teñibles. Ejemplos de productos de revestimiento comerciales incluyen las cubiertas SILVUE® 124 y HI-GARD®, disponibles en SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, Inc., respectivamente. Además, dependiendo del uso previsto del artículo revestido, en una realización, puede ser necesario aplicar una o varias cubiertas de protección adecuadas, tal como una cubierta resistente a la abrasión y/o cubiertas que puedan servir como barreras para el oxígeno, sobre la superficie expuesta de la composición de revestimiento para evitar los arañazos de los efectos de fricción y abrasión, y las interacciones del oxígeno con los materiales fotocromáticos, respectivamente.
- En algunos casos, las cubiertas de imprimación y de protección son intercambiables, por ejemplo, se puede usar la misma cubierta como cubierta de imprimación y de protección. Ejemplos de cubiertas duras incluyen las basadas en materiales inorgánicos tales como sílice, óxido de titanio y/o óxido de circonio, así como cubiertas duras orgánicas de tipo curable bajo la luz ultravioleta. En una realización, dichas cubiertas protectoras se pueden aplicar a la superficie de los artículos fotocromáticos que comprenden polímeros al menos parcialmente curados que contienen materiales fotocromáticos.
- En otra realización, el artículo de la presente invención comprende un sustrato en el que se aplica una imprimación seguida de la cubierta polimérica fotocromática y una cubierta dura de protección. En una realización adicional, la cubierta dura de protección es un polisilano, por ejemplo, una cubierta dura de organosilano.
- En realizaciones adicionales, también se pueden aplicar otras cubiertas o tratamientos superficiales, por ejemplo, una cubierta teñible, una cubierta al menos parcialmente antirreflectante, etc. a los artículos fotocromáticos de la presente invención. Se puede depositar una cubierta antirreflectante, por ejemplo, una monocapa o una multicapa de óxidos metálicos, fluoruros metálicos u otros de dichos materiales, sobre los artículos fotocromáticos, por ejemplo, lentes, de la presente invención mediante evaporación al vacío, pulverización catódica o algún otro procedimiento.
- En una realización más, el artículo fotocromático que comprende un polímero al menos parcialmente curado y un material fotocromático en una cantidad fotocromática de al menos un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano con o sin otro material fotocromático comprende además un superestrato, por ejemplo, una película o una lámina que comprende al menos un material polimérico orgánico. El material fotocromático puede situarse en el superestrato, el polímero al menos parcialmente curado o en ambos. El material polimérico orgánico del superestrato es el mismo que el material polimérico orgánico descrito más adelante en la presente memoria como el sustrato o material receptor. Ejemplos de los materiales poliméricos orgánicos incluyen materiales termoendurecibles o termoplásticos, por ejemplo, un superestrato de poliuretano termoplástico.
- En una realización adicional más, el superestrato puede estar conectado a la superficie del polímero directamente, pero no condensarse térmicamente con el sustrato. En otra realización, el superestrato puede unirse por adherencia al sustrato condensándose térmicamente con la subsuperficie del sustrato. Las condiciones generales en las que los superestratos se unen adherentemente a un sustrato son conocidas por los expertos en la técnica. Las condiciones para la laminación adherente de un superestrato a un sustrato incluyen calentar hasta una temperatura de 121-177 °C y aplicar presión de 1.034 a 2.758 kPa. También se pueden aplicar presiones inferiores a la atmosférica, por ejemplo, un vacío, para atraer hacia abajo y dar al superestrato la forma del sustrato tal como conocen los expertos en la técnica. Los ejemplos incluyen la aplicación a una presión subatmosférica en el intervalo de 0,13 Pa a 2,7 kPa.
- Tras formar un laminado que comprende un superestrato aplicado a al menos una superficie de un sustrato, éste puede comprender además una cubierta o película protectora superpuesta sobre el superestrato. Dicha cubierta o película protectora, en una realización, sirve como una cubierta o película al menos parcialmente resistente a la abrasión. Los tipos de cubiertas protectoras incluyen las cubiertas duras anteriormente descritas que son curables por radiación ultravioleta y/o que contienen organosilanos. El espesor de la cubierta protectora puede variar ampliamente e incluye el intervalo anteriormente mencionado para las cubiertas poliméricas fotocromáticas. Los tipos de películas protectoras incluyen las hechas de materiales poliméricos orgánicos tales como materiales termoendurecibles y termoplásticos. En otra realización, la película protectora es una película termoplástica de policarbonato. El espesor de la película o la lámina protectora puede variar ampliamente. Comúnmente, dichas películas tienen un espesor de 1 a 20 milímetro (0,025 a 0,5 mm).
- El material receptor para los materiales de naftopirano de la presente invención con o sin otros materiales fotocromáticos será normalmente transparente, pero puede ser translúcido o incluso opaco. El material receptor solo necesita ser permeable a aquella porción del espectro electromagnético que activa el material fotocromático, por ejemplo, la longitud de onda de la luz ultravioleta (UV), que produce la forma abierta o coloreada del material fotocromático y aquella porción del espectro visible que incluye la longitud de onda máxima de absorción del material fotocromático en su forma activada por UV, por ejemplo, la forma abierta. En una realización contemplada, el color del receptor no deberá ser aquél que enmascare el color de la forma activada de los materiales fotocromáticos, por ejemplo, de manera que el cambio de color es fácilmente evidente para el observador. Se pueden aplicar tintes compatibles en el material receptor según lo descrito en la patente estadounidense n.º 5.645.767, de la columna 13, línea 59, a la columna 14, línea 3.

En una realización contemplada, el material receptor orgánico polimérico puede ser un material sólido transparente u ópticamente claro, por ejemplo, materiales que tengan una transmitancia luminosa del al menos el 70 por ciento y sean adecuados para aplicaciones ópticas tales como elementos ópticos seleccionados entre lentes oftálmicas y planas, dispositivos oculares tales como dispositivos oftálmicos que residan físicamente en o sobre el ojo, por ejemplo, lentes de contacto y lentes intraoculares, ventanas, transparencias de automóviles, por ejemplo, parabrisas, transparencias de aviones, láminas de plástico, películas poliméricas, etc.

Ejemplos de materiales orgánicos poliméricos que se pueden usar como un material receptor para los materiales de naftopirano de la presente invención con o sin otros materiales fotocromáticos o como un sustrato para la cubierta polimérica fotocromática incluyen: poli(met)acrilatos, poliuretanos, poliuretanos, poli(uretanos de urea), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poli(etilentereftalato), poliestireno, poli(alfa-metilestireno), copoli(metilmetacrilato de estireno), copoli(acrilonitrilo de estireno), polivinilbutirol, poli(acetato de vinilo), acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poliestireno o polímeros, tales como homopolímeros y copolímeros preparados mediante la polimerización de monómeros seleccionados entre monómeros de bis(carbonato de alilo), monómeros de estireno, monómeros de diisopropenil-benceno, monómeros de vinilbenceno, por ejemplo, los descritos en la patente estadounidense n.º 5.475.074, monómeros de pentaeritritol de dialilideno, monómeros de poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, monómeros de acetato de vinilo, monómeros de acrilonitrilo, monómeros de (met)acrilato mono- o poli-funcionales, por ejemplo, di- o multi-funcionales, tales como alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>(met)acrilatos, por ejemplo, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato, etc., poli(oxialquilen)(met)acrilato, poli((met)acrilatos de fenol alcoxilado), (met)acrilatos de dietilenglicol, (met)acrilatos de bisfenol A etoxilado, (met)acrilatos de etilenglicol, (met)acrilatos de poli(etilenglicol), (met)acrilatos de fenol etoxilado, (met)acrilatos de alcohol polihídrico alcoxilado, por ejemplo, monómeros de propano-triacrilato de trimetilol etoxilado, monómeros de (met)acrilato de uretano, tales como los descritos en la patente estadounidense n.º 5.373.033, o una mezcla de los mismos. En la patente estadounidense n.º 5.753.146, de la columna 8, línea 62, a la columna 10, línea 34, se describen ejemplos de materiales receptores orgánicos poliméricos.

En otra realización, los copolímeros transparentes y las mezclas de polímeros transparentes también son adecuados como materiales poliméricos. El material receptor puede ser un material orgánico polimerizado ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástico, tal como la resina ligada a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, que se comercializa con la marca registrada, 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; materiales polimerizados de un monómero de poliol(carbonato de alilo), especialmente, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, cuyo monómero se comercializa con la marca comercial CR-39, y materiales polimerizados de copolímeros de un poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, con otros materiales monoméricos copolimerizables, y copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad diacrilato terminal, según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 4.360.653 y 4.994.208; y copolímeros con uretanos alifáticos, la porción terminal de los cuales contiene grupos funcionales alilo o acrililo, según lo descrito en la patente estadounidense n.º 5.200.483.

Una realización adicional es el uso de los materiales de naftopirano de la presente invención y otros materiales fotocromáticos con monómeros de resina orgánica óptica usados para producir cubiertas y materiales polimerizados ópticamente transparentes, por ejemplo, materiales adecuados para aplicaciones ópticas tales como, por ejemplo, lentes planas y oftálmicas, ventanas y transparencias de automoción. Ejemplos de realizaciones incluyen materiales polimerizados de resinas ópticas comercializadas por PPG Industries, Inc. como monómeros TRIVEX y con la designación CR-, por ejemplo, CR-307, CR-407 y CR-607, y las resinas usadas para preparar lentes de contacto duras o blandas. Los procedimientos para producir ambos tipos de lentes de contacto se describen en la patente estadounidense n.º 5.166.345, de la columna 11, línea 52, a la columna 12, línea 52.

Otras realizaciones de resinas ópticas incluyen las resinas usadas para formar lentes de contacto blandas con un alto contenido de humedad descritas en la patente estadounidense n.º 5.965.630 y lentes de contacto de uso prolongado descritas en la patente estadounidense n.º 5.965.631.

La presente invención se describe más concretamente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser únicamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones de los mismos resultarán evidentes para los expertos en la técnica.

Los Ejemplos 1-8 son de los materiales fotocromáticos de la presente invención. Los Ejemplos comparativos (EC) 1-5 representan materiales fotocromáticos preparados mediante procedimientos descritos en las patentes estadounidenses n.º 5.645.767 y 6.296.785 B1. El Ejemplo 9 describe la prueba de rendimiento fotocromático del indenonaftopirano.

## **Ejemplo 1**

### Etapa 1

Se añadieron cloruro metileno (2 litros (l)), 1,4-dihidroxi-2-fenoxicarbonil-naftaleno (384 gramos) y 152 gramos de

dihidropirano a un matraz de múltiples bocas de 3 l a temperatura ambiente. Se colocó la mezcla en un agitador magnético, y se añadió con agitación una solución de ácido dodecibencenosulfónico (1,4 gramos, en 15 mililitros (ml) del cloruro de metileno). Tras 1 hora de mezcla, se detuvo la reacción completada mediante la adición de trietilamina (2,7 gramos) y carbonato de potasio (2,7 gramos). Se filtró la suspensión al vacío y se eliminó el disolvente mediante rotaevaporación. El producto recuperado resultó ser un aceite espeso, y la totalidad del mismo se usó como tal, sin purificación, en la siguiente etapa.

#### Etapa 2

Se añadió el producto oleaginoso de la etapa 1 a un matraz y se disolvió en acetona (750 ml). Se añadieron carbonato de potasio (200 gramos) y yodometano (220 ml), y se agitó y se calentó hasta 40 °C la reacción. Se calentó la reacción gradualmente a reflujo y se añadió yodometano 4 veces, cada vez con 1 equivalente, hasta que la reacción se hubo completado. Se filtró la mezcla al vacío y se eliminó el disolvente mediante rotaevaporación, dando un líquido concentrado. Se vertió el líquido en 2 l de agua y se formó un precipitado marrón. Se filtró el precipitado de color marrón al vacío, se disolvió en 2,5 l de acetato de etilo y se eliminó el disolvente mediante rotaevaporación, dando 200 ml de solución. Se vertió la solución en hexano:acetato de etilo (3:1) para provocar la cristalización. Se recogieron cristales de color marrón (420 gramos) de producto. La resonancia magnética nuclear (RMN) mostró que el producto tenía una estructura concordante con el 4-tetrahidropiraniloxi-1-metoxi-2-fenoxicarbonil-naftaleno.

#### Etapa 3

Se añadieron el producto de la Etapa 2, 4-tetrahidropiraniloxi-1-metoxi-2-fenoxicarbonil-naftaleno (200 gramos) y tetrahidrofurano (800 ml) a un matraz de múltiples bocas de 3 l de capacidad, y se agitó a 0 °C bajo un manto de nitrógeno. A la mezcla de reacción, se añadió una solución de bromuro de fluorofenilmagnesio 1 molar (M) (690 ml) en gotas durante un periodo de 1 hora. Tras un período adicional de 4,5 horas de agitación, se vertió la mezcla de reacción en 1,5 l de agua y se acidificó hasta un pH 2. Una vez formadas las capas individuales de fase, se separaron las capas y se extrajo la capa acuosa 2 veces, cada una con 200 ml de acetato de etilo. Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con agua y se eliminó el disolvente mediante rotavaporización, produciendo un sólido rojo húmedo. Se añadió el sólido rojo a un matraz que contenía metanol (500 ml) y ácido clorhídrico 12,1M (5 ml), y se calentó la solución resultante a reflujo durante 1 hora. Después de enfriar y dejar solidificar durante la noche, se recogieron los cristales que se formaron mediante filtración al vacío y se lavaron con hexano, produciendo 102 gramos de cristales de color naranja rojizo. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 4-hidroxi-1-(4-fluorofenil)-2-fenoxicarbonil-naftaleno.

#### Etapa 4

Se añadieron el producto de la Etapa 3, 4-hidroxi-1-(4-fluorofenil)-2-fenoxicarbonil-naftaleno (148 gramos) y THF anhidro (500 ml) a un matraz de 3 l de múltiples bocas, y se colocó un agitador magnético bajo una atmósfera de nitrógeno y se agitó. Se enfrió la solución hasta 0 °C y se añadió una solución 1,6M de metil-litio (1,05 l) durante 1 hora con agitación. Tras 1,5 horas más de agitación, se vertió la reacción completa en 2 l de agua con hielo y se dejó solidificar durante una noche. Se acidificó la mezcla resultante hasta un pH 4 y se separaron las fases formadas en capas. Se extrajo la capa acuosa 3 veces, cada una con 200 ml de acetato de etilo. Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con agua y se eliminó el disolvente mediante rotavaporización, produciendo 132 g de aceite oscuro. Se usó el material directamente en la siguiente etapa.

#### Etapa 5

Se añadieron el producto de la Etapa 4 (132 gramos), xilenos (1,5 l) y ácido dodecibencenosulfónico (9,2 gramos) a un matraz y se calentó a reflujo. Tras 5 horas, se enfrió la mezcla de reacción hasta la temperatura ambiente y se lavó con una solución del 5 por ciento en peso de bicarbonato de sodio (300 ml). Se dejó solidificar la emulsión resultante durante una noche y se separaron las capas de fase que se habían formado. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se eliminó el disolvente mediante rotavaporización, produciendo un líquido concentrado. Se eluyó el líquido concentrado a través de una columna de sílice con un lecho corto con hexano:acetato de etilo (30:1). Se eliminó el disolvente del eluyente resultante mediante rotavaporización, produciéndose un aceite. Se produjo la cristalización con tolueno y hexano, produciendo 28 gramos de un producto de color tostado claro. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-fluoro-7H-benzo[C]fluoreno.

#### Etapa 6

Se añadieron tetrahidrofurano anhidro (600 ml) y morfolina (70 ml) a un matraz de 3 l de múltiples bocas, que se había colocado en un agitador magnético bajo atmósfera de nitrógeno, y se enfrió hasta 0 °C. Se añadió una solución de metil-litio 1,6M (450 ml) en gotas durante un período de 1 hora con agitación. Tras 2 horas más de agitación, se retiró el hielo y se calentó la suspensión hasta la temperatura ambiente. Se añadió una solución de 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-fluoro-7H-benzo[C]fluoreno (20 gramos) de la Etapa 5 en 250 ml de tetrahidrofurano anhidro lentamente al matraz y se agitó a 65 °C. Tras 13 horas, se enfrió la reacción hasta la temperatura ambiente y se vertió en 2 l de agua desionizada. Se añadió acetato de etilo (500 ml) para provocar la separación de fases. Se

separaron las capas que se formaron. Se basificó la capa acuosa hasta un pH 8 con 5 por ciento en peso de solución acuosa de hidróxido de sodio y se extrajo 2 veces, cada una con 200 ml de acetato de etilo. Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con agua, se eliminó el disolvente mediante rotavaporización, proporcionando un aceite que se hizo cristalizar en acetato de etilo. Se recogió un precipitado de color marrón (13 gramos) mediante filtración al vacío. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolin-7*H*-benzo[*C*]fluoreno.

#### Etapa 7

Se combinaron 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolino-7*H*-benzo[*C*]fluoreno (2 gramos) de la Etapa 6, 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (2 gramos), dos gotas de ácido dodecilbenceno-sulfónico y cloroformo (50 ml) en una cuba de reacción, y se agitó a temperatura ambiente durante una noche. Se añadió agua (100 ml) a la mezcla de reacción y se agitó durante 30 minutos. Se separó la capa orgánica y se lavó con una solución de hidróxido de sodio al 10 por ciento en peso seguido de un lavado con agua. Se secó la capa orgánica sobre sulfato de magnesio y se retiró el disolvente mediante rotavaporización, produciendo un residuo. Se sometió el residuo a cromatografía sobre gel de sílice usando cloroformo como eluyente. Se recogieron las fracciones fotocromáticas, se concentraron mediante rotavaporización y se recrystalizó el sólido resultante en éter dietílico, proporcionando 1,3 gramos de cristales que tenían un punto de fusión de 258-261 °C. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con el 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

#### **Ejemplo 2**

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que en el Etapa 7, se usó 1-fenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol. El producto recuperado tenía un punto de fusión de 163-164 °C. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3-fenil-3-(4-morfolin-fenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto-[1,2-*b*]pirano.

#### **Ejemplo 3**

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que en el Etapa 7, se usó 1,1-di(4-(2-metoxietoxifenil))-2-propin-1-ol en lugar de 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol. El producto recuperado tenía un punto de fusión de 153-155 °C. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3,3-di(4-(2-metoxietoxifenil))-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

#### **Ejemplo 4**

##### Etapa 1

Se añadieron el producto de la Etapa 3 del Ejemplo 1, 4-hidroxi-1-(4-fluorofenil)-2-fenoxicarbonil-naftaleno (10 g), una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 por ciento en peso (50 ml) y metanol (50 ml) a un matraz de reacción, y se calentó a reflujo durante 3 horas y luego se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se vertió la mezcla de reacción a una mezcla de solución acuosa de ácido clorhídrico 4*N* y hielo (aproximadamente 400 ml). Se formó un precipitado blanco y se recogió mediante filtración al vacío, se lavó con agua y se secó al aire. La recrystalización en etanol (95 por ciento en peso) dio ácido 1-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-2-naftoico (7 gramos).

##### Etapa 2

Se añadieron ácido 1-(4-fluorofenil)-4-hidroxi-2-naftoico (7 gramos) de la Etapa 1 y ácido dodecilbencenosulfónico (1 gramo) a un matraz de reacción que contenía xileno (1 l), y se calentó a reflujo y se mantuvo a esa temperatura durante 36 horas. Se enfrió la reacción y se recogió el precipitado rojo resultante mediante filtración al vacío y se lavó con tolueno. Se secó el sólido rojo al aire, produciendo 4 g de producto. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 9-fluoro-5-hidroxi-7*H*-benzo[*C*]fluoren-7-ona.

##### Etapa 3

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, Etapa 6, a excepción de que se usó 9-fluoro-5-hidroxi-7*H*-benzo[*C*]fluoren-7-ona de la Etapa 2 anterior en lugar de 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-fluoro-7*H*-benzo[*C*]flúor. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 9-morfolin-5-hidroxi-7*H*-benzo[*C*]fluoren-7-ona.

##### Etapa 4

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1, Etapa 7, a excepción de que se usó 9-morfolin-5-hidroxi-7*H*-benzo[*C*]fluoren-7-ona de la Etapa 3 anterior en lugar de 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolin-7*H*-benzo[*C*]flúor. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13-oxo-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

##### Etapa 5

Se añadió el producto de la Etapa 4, 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13-oxo-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-

b]pirano (2 gramos) a un matraz de reacción que contenía tetrahidrofurano (50 ml). Bajo una atmósfera de nitrógeno a 0 °C, se añadió un exceso de cloruro de etil-magnesio (10 ml de una solución 2M en tetrahidrofurano) al matraz de reacción. Se agitó la reacción resultante a 0 °C durante 30 minutos y luego se calentó hasta la temperatura ambiente. Se vertió la mezcla de reacción en 200 ml de agua con hielo y luego se acidificó hasta un pH 3 con una solución acuosa 2N de ácido clorhídrico. Se añadió éter dietílico (100 ml) y se separó la fase orgánica. Se eliminaron los disolventes mediante rotavaporización y se sometió el aceite resultante a una cromatografía sobre una columna de sílice usando hexano:acetato de etilo (2:1) como eluyente. Se concentraron las fracciones fotocromicas y se cristalizó el residuo en metanol, dando 1 g de un sólido blanco que tenía un punto de fusión de 222-225 °C. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con el 3,3-di(4-metoxifenil)-13-hidroxi-13-etil-11-morfolino-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 5

### Etapa 1

Se añadieron 1,2-dimetoxibenceno (292 gramos) y una solución de cloruro de benzoilo (297 gramos en 500 ml de cloruro de metileno) a un matraz de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno. Se añadió cloruro de aluminio anhidro sólido (281 gramos) en porciones a la mezcla de reacción de vez en cuando, enfriando la mezcla de reacción en un baño de hielo/agua. Tras completar la adición, se agitó la reacción a temperatura ambiente durante 3 horas. Se vertió la mezcla de reacción en una mezcla de hielo/HCl 1N (1:1) (300 ml) y se agitó vigorosamente durante 15 minutos. Tras formarse las diferentes capas, se separó la capa acuosa y se extrajo en cloruro de metileno (100 ml) tres veces. Se combinaron las capas orgánicas y se lavaron dos veces con hidróxido de sodio al 10 por ciento en peso (100 ml cada vez), y luego dos veces con agua (100 ml cada vez). Se retiró el disolvente mediante rotavaporización, dando un sólido amarillo. La recristalización en etanol al 95 % produjo 490 gramos de agujas de color beis que tenían un punto de fusión de 103-105 °C. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3,4-dimetoxibenzofenona.

### Etapa 2

Se combinaron el producto de la Etapa 1, 3,4-dimetoxi-benzofenona (490 gramos) y succinato de dietilo (354 gramos) en un matraz de reacción que contenía 600 ml de tolueno bajo una atmósfera de nitrógeno. Se calentó la mezcla hasta 45 °C y luego se añadió *t*-butóxido potásico (248 gramos) en porciones durante un período de 1 hora. Tras completar la adición, se calentó la mezcla de reacción hasta 45 °C y se mantuvo a esa temperatura durante 5 horas y después se enfrió hasta la temperatura ambiente. Se añadió agua (500 ml) a la mezcla de reacción y se separaron las fases en capas. Se recogió la capa acuosa y se acidificó hasta un pH 2 con HCl 4N. Se extrajo la solución ácida resultante cinco veces en cloruro de metileno (50 ml cada vez). Se combinaron los extractos orgánicos y se concentraron mediante rotavaporización, proporcionando un aceite marrón espeso. El espectro de RMN mostró que el producto deseado tenía una estructura concordante con 4-(3,4-dimetoxifenil)-4-fenil-metoxicarbonil-3-butenoico. Este material no se purificó adicionalmente, sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

### Etapa 3

Se añadió el producto de la Etapa 2 (620 gramos) a un matraz de reacción que contenía anhídrido acético (2,1 l) bajo una atmósfera de nitrógeno y se calentó a reflujo. Se mantuvo la mezcla de reacción a la temperatura de reflujo durante 6 horas, se enfrió hasta la temperatura ambiente y se eliminó el disolvente (anhídrido acético) mediante rotavaporización, dando una goma espesa que solidificó en reposo. Se añadió el sólido a un matraz de reacción y se disolvió en metanol a ebullición (3 l). Tras enfriarse durante una noche, se recogieron los cristales (249 gramos) formados mediante filtración al vacío, se lavaron con metanol y se secaron al aire. El espectro de RMN mostró que los cristales tenían una estructura concordante con el 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxi-naftaleno. El isómero 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-naftaleno permaneció en el filtrado como una mezcla enriquecida con 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno en metanol.

### Etapa 4

Se combinaron el filtrado procedente de la Etapa 3 que contenía 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-naftaleno y 5 ml de HCl concentrado en un matraz de reacción y se calentaron a reflujo durante 1 hora. Se enfrió la reacción y se recogió el precipitado formado mediante filtración al vacío, lavando con metanol frío, produciendo 27 gramos de agujas de color beis. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxinaftaleno.

### Etapa 5

Se añadió tetrahidrofurano anhidro (100 ml) a un matraz de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno que contenía 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxinaftaleno (25 gramos) de la Etapa 4. Se enfrió la mezcla de reacción en un baño de hielo y luego se añadieron 264 ml de una solución de metil-litio (1,4M en tetrahidrofurano) en gotas durante 40 minutos. Se agitó la mezcla de reacción resultante de color amarillo a 0 °C durante 2 horas y después se calentó lentamente hasta la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se vertió la mezcla de reacción

cuidadosamente en 200 ml de una mezcla de hielo/agua. Se añadió acetato de etilo (100 ml) y se separaron las capas. Se recogió la capa acuosa y se extrajo con cuatro porciones de 75 ml de acetato de etilo. Se combinaron los extractos orgánicos y se lavaron con dos porciones de 50 ml de agua. Se recogió la capa orgánica, se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y después se concentró mediante rotavaporización. Se transfirió el aceite resultante a una cuba de reacción (dotada de una trampa Dean-Stark) con 500 ml de xileno y 200 mg de ácido dodecilbenzeno-sulfónico. Se calentó la mezcla de reacción a reflujo durante 2 horas, se enfrió, y se eliminó el xileno mediante rotavaporización. Se cristalizó el aceite oscuro resultante en etanol (95 %) a temperatura de reflujo, y se recogieron los cristales resultantes mediante filtración al vacío y se lavaron con etanol. Se obtuvo un sólido de color beis, 14 gramos. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 7,7-dimetil-5-hidroxi-9,10-dimetoxi-7*H*-benzo[C]fluoreno.

#### Etapa 6

Se pesó morfolina (3,4 gramos) en un matraz de reacción seco. Se añadió tetrahidrofurano anhidro (50 ml) al matraz de reacción y se agitó la mezcla resultante bajo una atmósfera de nitrógeno a temperatura ambiente. Se añadió metil-litio (25,1 ml de una solución 1,4M en éter dietílico) en gotas a la mezcla de reacción durante un período de 10 minutos. La temperatura de la mezcla de reacción aumentó y precipitó un sólido blanco. Se añadió 7,7-dimetil-5-hidroxi-9,10-dimetoxi-7*H*-benzo[C]fluoreno (2,5 gramos) de la etapa 5 durante un período de 5 minutos a la mezcla de reacción. Se calentó la solución resultante de color marrón amarillento durante una noche a temperatura de reflujo. Tras enfriar hasta la temperatura ambiente, se vertió la mezcla de reacción en 200 ml de agua. Se recogió la capa acuosa y se añadió ácido clorhídrico al 10 por ciento en peso hasta que un pH de 6. Se añadió una solución de cloruro de sodio saturado (200 ml) a la capa acuosa. Se extrajo la mezcla resultante con tres porciones de 200 ml de acetato de etilo. Se recogieron las capas orgánicas, se combinaron, se lavaron una vez con una solución saturada de cloruro sódico (300 ml) y se secaron sobre sulfato de sodio anhidro. Se separó el disolvente (acetato de etilo) mediante rotavaporización, dando un aceite de color marrón amarillento que se convirtió en espuma tras el secado. Este material (identificado como 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolino-10-metoxi-7*H*-benzo[C]fluoreno mediante espectroscopia de masas) no se purificó, sino que se usó directamente en la siguiente etapa.

#### Etapa 7

Se combinaron 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolino-10-metoxi-7*H*-benzo[C]fluoreno (1,30 gramos) de la Etapa 6, 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (1,16 gramos), ácido dodecilbenzeno-sulfónico (aproximadamente 10 miligramos) y cloruro de metileno (200 ml) en un recipiente de reacción, y se agitaron a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno durante 2 horas. Se lavó la mezcla de reacción dos veces con una solución saturada de bicarbonato sódico (300 ml cada vez) y se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se eliminó el disolvente (cloruro de metileno) mediante rotavaporización. Se purificó el sólido negro amarronado resultante mediante cromatografía en columna y se hizo que cristalizara en éter dietílico, dando 1,0 g de un sólido amarillo claro. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3,3-di-(4-metoxifenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]-nafto[1,2-b]pirano.

#### **Ejemplo 6**

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 6 a excepción de que, en la Etapa 6, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (1,6 gramos) en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (1,16 gramos). Se purificó el sólido negro amarronado resultante mediante cromatografía en columna y se hizo que cristalizara en éter dietílico, dando 1,0 g de un sólido amarillo claro. El análisis de RMN mostró tener una estructura concordante con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]-nafto[1,2-b]pirano.

#### **Ejemplo 7**

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que, en la Etapa 7, se usó 1-(3,4-dimetoxifenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol, produciendo un sólido que tenía un punto de fusión de 197-199 °C. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3-(3,4-dimetoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

#### **Ejemplo 8**

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 a excepción de que, en la Etapa 7, se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. Cuando se disolvió una parte del producto recuperado en éter dimetílico de dietilenglicol y se expuso a la radiación ultravioleta, la solución se volvió de color verde azulado. Al interrumpir la exposición a la radiación ultravioleta, la solución se volvió incolora.

#### **Ejemplos Comparativos 1-5**

Los ejemplos comparativos (EC) 1 a 5 se prepararon siguiendo los procedimientos de las patentes estadounidenses n.º 5.645.767 y 6.296.785 B1. El análisis de RMN mostró que los productos tenían estructuras concordantes con los

siguientes nombres.

EC-1 - 3,3-di(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

EC-2 - 3-fenil-3-(4-morfolin-fenil)-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto-[1,2-b]pirano.

EC-3 - 3,3-di(4-(2-metoxietoxifenil))-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

5 EC-4 - 3,3-di(4-metoxifenil)-13-hidroxi-13-etil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

EC-5 - 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinifenil)-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 9

10 La prueba de rendimiento fotocromico del indenonaftopirano comprende la preparaci3n de las muestras de ensayo polim3ricas fotocromicas usando los ejemplos de la presente invenci3n y los ejemplos comparativos de la parte A y la prueba del rendimiento fotocromico segun lo descrito en la Parte B.

#### Parte A

15 El ensayo se realiz3 con los materiales fotocromicos descritos en los Ejemplos 1 a 7 y los Ejemplos comparativos 1-6 de la siguiente manera. Se aadi3 una cantidad de compuesto fotocromico calculada para producir una soluci3n  $1,5 \times 10^{-3}$  molal a un matraz que contenia 50 gramos de una mezcla de mon3meros de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600 y 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo) al 0,033 por ciento en peso (AIBN). Se disolvi3 el compuesto fotocromico en la mezcla de mon3meros por agitaci3n y se calent3 suavemente, cuando fue necesario. Tras obtenerse una soluci3n transparente, se verti3 en un molde de l3mina plana que tenia las dimensiones interiores de 2,2 mm x 15,24 cm x 15,24 cm. Se sell3 el molde y se coloc3 en un horno programable de flujo de aire horizontal, programado para aumentar la temperatura de 20 40 °C a 95 °C durante un intervalo de 5 horas, mantener la temperatura a 95 °C durante 3 horas, reducirla a 60 °C durante un intervalo de 2 horas y luego mantenerlo a 60 °C durante 16 horas. Tras abrir el molde, se cort3 la l3mina de polimero usando una cuchilla de sierra de diamante en cuadrados de ensayo de 5,1 centimetros.

#### Parte B

25 La respuesta fotocromica de los cuadrados de ensayo fotocromicos de la Parte A se analiz3 en un banco 3ptico. Antes del ensayo en el banco 3ptico, se expusieron los cuadrados de ensayo fotocromicos a luz ultravioleta de 365 nm durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm de las l3mparas para activar el compuesto fotocromico y luego se colocaron en un horno a 75 °C durante 15 minutos para blanquear t3rmicamente los compuestos fotocromicos. Se midi3 la irradiancia UVA (315 a 380 nm) de la muestra con un 30 espectrorradi3metro Modelo Li-1800 de Licor y se determin3 en 22,2 vatios por metro cuadrado. A continuaci3n, se enfriaron los cuadrados de ensayo hasta la temperatura ambiente, mientras se exponian a la iluminaci3n ambiente fluorescente, aproximadamente a 1000 Lux durante al menos 2 horas y despu3s se mantuvieron tapados durante otras 2 horas antes de realizar el ensayo en el banco 3ptico.

35 El banco 3ptico estaba dotado de una l3mpara de arco de xen3n de 300 vatios Modelo Oriel #66011, un obturador controlado a distancia, lente de colimaci3n, ba3o de sulfato de cobre que actua como un disipador de calor para la l3mpara de arco, filtro de corte Schott WG-320 nm para eliminar la radiaci3n de longitud de onda corta; filtro/s de densidad neutra y un portamuestras. La c3mara de aire en la que se realizaron las pruebas se mantuvo a 22 °C. La irradiancia de la muestra se midi3 usando un espectrorradi3metro Modelo Li-1800 de Licor y se determin3 en 2,5 vatios por metro cuadrado UVA (315-380 nm) y 2,78 Klux. La coherencia entre los experimentos de irradiancia se verific3 mediante el uso de un fot3metro port3til Modelo S-371 GRASEBY Optronics y mediante la ejecuci3n de una 40 prueba de respuesta preliminar con un patr3n de referencia cuadrado de ensayo fotocromico antes de utilizar las muestras.

Una alimentaci3n de CC, Modelo SRL 20-50, de Sorensen control3 el iluminador Nicolas que contenia una l3mpara de tungsteno de 6 voltios que se us3 como la fuente de luz de seguimiento para las mediciones de las respuestas fotocromicas. Se pas3 el haz de luz colimado de seguimiento de la l3mpara de tungsteno a trav3s del cuadrado de 45 muestra en un 3ngulo peque3o (aproximadamente 30°) normal al cuadrado y en un monocromador de modelo GM-200 de Spectral Energy Corporation. Se configur3 el monocromador en la lambda max visible determinada previamente del compuesto fotocromico objeto de ensayo. Se midi3 la luz en la longitud de onda fijada tras salir del monocromador con un sistema radi3metro de investigaci3n adjunto de International Light, Modelo IL1700, dotado de un detector de alta ganancia, Modelo SHD033. Se us3 el programa de control y adquisici3n de datos Notebook LabTech versi3n 11.0 para procesar los datos y controlar el funcionamiento del banco 3ptico. 50

Las mediciones de las respuestas, en t3rminos de cambio en la densidad 3ptica ( $\Delta DO$ ) de un estado desactivado o un estado blanqueado al estado activado u oscurecido se determinaron estableciendo la transmitancia desactivada inicial, abriendo el obturador de la/s l3mpara/s de xen3n y midiendo la transmitancia mediante la activaci3n a intervalos seleccionados de tiempo, por ejemplo, 30 segundos y 15 minutos, midiendo la transmitancia en el estado 55 activado y calculando el cambio en la densidad 3ptica segun la f3rmula:  $\Delta DO = \log(\%T_b / \%T_a)$ , en la que  $\%T_b$  es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado,  $\%T_a$  es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo est3 en base 10.

Se midi3 la  $\Delta DO/\text{min}$ , que representa la sensibilidad de la respuesta del compuesto fotocromico a la luz ultravioleta,

5 tras los primeros cinco (5) segundos de exposición a UV, y a continuación, se expresó en minutos. La  $\lambda$  max en el intervalo ultravioleta ( $\lambda$  max (UV)) es la longitud de onda del pico de absorción principal del intervalo ultravioleta más próximo al espectro visible. La  $\lambda$  max en el intervalo de luz visible ( $\lambda$  max (Vis)) es la longitud de onda del espectro visible a la que se produce la absorción máxima de la forma activada del compuesto fotocromico. La  $\lambda$  max (Visible y UV) se determinó analizando los materiales polimerizados cuadrados de ensayo fotocromicos de la Parte A en un espectrofotómetro UV-visible Varian Cary 3.

10 La semivida a oscuras (T 1/2) es el intervalo de tiempo en segundos para que la  $\Delta$ DO de la forma activada del material fotocromico de los cuadrados de ensayo alcance la mitad de la  $\Delta$ DO medida tras quince minutos de activación a 22 °C, tras retirar la fuente de luz de activación, por ejemplo, mediante el cierre del obturador. Los resultados de la prueba de rendimiento fotocromico del indenonaftopirano se incluyen en la Tabla 1.

La Tabla 1 muestra que los compuestos de cada ejemplo demuestran un desplazamiento batocromico en el espectro visible  $\lambda$  max y un aumento de la sensibilidad en comparación con los respectivos compuestos de los ejemplos comparativos de la prueba de rendimiento fotocromico del indenonaftopirano.

TABLA 1

Ejemplo n.º	$\lambda$ max (UV)	$\lambda$ max (Vis)	Sensibilidad $\Delta$ DO/min	$\Delta$ DO a los 30 s, 15 min.		T 1/2 (segundos)
1	395	604	0,54	0,26	1,10	363
CE 1	355	561	0,33	0,19	0,78	129
2	395	615	0,54	0,29	1,65	736
CE 2	355	583	0,42	0,21	1,23	248
3	395	602	0,54	0,29	1,27	369
CE 3	354	557	0,39	0,20	0,78	133
4	380	609	0,43	0,20	0,55	48
CE 4	360	562	0,29	0,12	0,27	47
5	391	603	0,58	0,29	1,07	236
CE 1	355	561	0,33	0,19	0,78	129
6	393	622	0,58	0,27	0,98	167
CE 5	356	589	0,36	0,17	0,61	99
7	363	604	0,63	0,31	1,43	490
CE 1	355	561	0,33	0,19	0,78	129

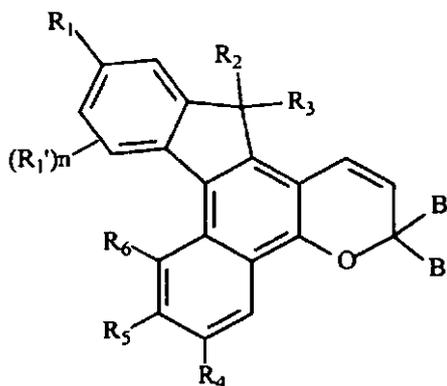
15

## REIVINDICACIONES

1. Un material fotocromico de estructura de indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano **caracterizado porque** comprende:

un sustituyente que contiene azufre que es el grupo -SR<sub>7</sub>, en el que R<sub>7</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo, arilo monosustituido o disustituido, siendo dicho grupo arilo fenilo o naftilo, y seleccionándose cada uno de dichos sustituyentes arilo independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno; preferentemente, R<sub>7</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilo; que está en el átomo del anillo situado en la posición 11, siendo dichos átomos del anillo enumerados según las reglas de nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, partiendo del átomo del anillo situado en la posición 1 que es el átomo de carbono situado *para* con respecto al átomo de oxígeno del anillo de pirano y numerando a partir del mismo en el sentido de las agujas del reloj, estando dicho material fotocromico libre de sustituyentes espiro en la posición 13.

2. El naftopirano de la reivindicación 1 representado por la siguiente fórmula gráfica:



en la que:

(a) R<sub>1</sub> está representado por:

- SR<sub>7</sub>, en el que R<sub>7</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilo, arilo monosustituido o disustituido, siendo dicho grupo arilo fenilo o naftilo, y siendo cada uno de dichos sustituyentes arilo seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o halógeno;

(b) R<sub>1</sub>' se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 ó 2;

(c) R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se seleccionan cada uno independientemente entre:

(i) hidrógeno, hidroxilo, amino, amino monosustituido o disustituido, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alquilideno C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub>, alquilidino C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, vinilo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alilo, bencilo, bencilo monosustituido, cloro, flúor o -C(O)W, en el que W es hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, fenilo monosustituido, amino, nonoalquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, morfolino, piperidino o pirrolidilo; siendo dichos sustituyentes amino alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, bencilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes bencilo y fenilo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(ii) un grupo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido seleccionado entre fenilo, naftilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo o indolilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo de (c)(ii) seleccionado independientemente para cada aparición entre cloro, flúor, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(iii) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* que es -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> o -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub> unido a un grupo arilo que forma parte de otro material fotocromico, y t se selecciona entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

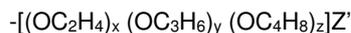
(iv) -OR<sub>8</sub>, en el que R<sub>8</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalcoxilo 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> sustituido con monoalquilo 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, trialquilsililo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, trialcoxisililo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxisililo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilsililo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, benzoilo, benzoilo monosustituido, naftoilo o naftoilo monosustituido; siendo cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo independientemente seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o en el que R<sub>8</sub> es -CH(R<sub>9</sub>)Q, en el que R<sub>9</sub> se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y Q se selecciona entre -CN, -CF<sub>3</sub> o -COOR<sub>10</sub> y R<sub>10</sub> se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o en el que R<sub>8</sub> es -C(O)V, en el que V se selecciona entre hidrógeno, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenoxilo, fenoxilo sustituido con mono- o di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenoxilo sustituido con mono- o di-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-

C<sub>6</sub>, fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionados independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(v) -CH(Q')<sub>2</sub>, en el que Q' se selecciona entre -CN o -COOR<sub>11</sub> y R<sub>11</sub> se selecciona entre 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> sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(vi) -CH(R<sub>12</sub>)G, en el que R<sub>12</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, y en el que G se selecciona entre -COOR<sub>11</sub>, -COR<sub>13</sub> o -CH<sub>2</sub>OR<sub>14</sub>, en el que R<sub>13</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilamino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, difenilamino, difenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, difenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, morfolino o piperidino; en el que R<sub>14</sub> se selecciona entre hidrógeno, -C(O)R<sub>11</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxil C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-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> sustituido con monoalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(vii) el grupo T representado por la fórmula T:



en las que -Z se selecciona entre -C(O)- o -CH<sub>2</sub>-; Z' se selecciona entre alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o un grupo polimerizable, siendo "x", "y" y "z" seleccionados cada uno independientemente entre un número de 0 a 50, y siendo la suma de "x", "y" y "z" un número entre 2 y 50; o

(viii) R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo oxo;

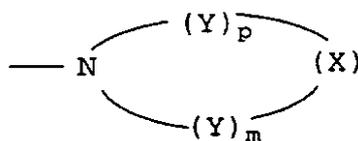
(d) R<sub>4</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o el grupo R<sub>a</sub> seleccionado entre:

(i) -OR<sub>8</sub>', en el que R<sub>8</sub>' se selecciona entre fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> sustituido con monoalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxil 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> sustituido con monoalquilo 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 -CH(R<sub>9</sub>)Q, en el que R<sub>9</sub> se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o

(ii) un grupo seleccionado entre:

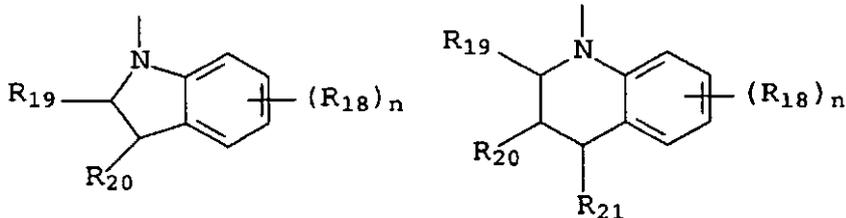
(1) -N(R<sub>15</sub>)R<sub>16</sub>, en el que R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(ii);

(2) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica:



en la que Y, X, m y p son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(iii); o

(3) un grupo representado por las siguientes fórmulas gráficas:



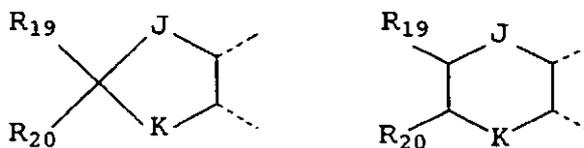
en las que R<sub>18</sub>, R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub>, R<sub>21</sub> y n son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a) (iv);

(e) R<sub>5</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sub>a</sub>, siendo dicho R<sub>a</sub> igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

(f) R<sub>6</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sub>a</sub>, siendo dicho R<sub>a</sub> igual al descrito anteriormente en la

presente memoria en (d); o

(g) R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> forman juntos una de las siguientes fórmulas gráficas:



5 en las que J y K se seleccionan independientemente en cada aparición en cada fórmula entre oxígeno o -N<sub>(R<sub>15</sub>)</sub>-, en el que R<sub>15</sub> es como se ha descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(ii); siendo cada uno de R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> como se ha descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(iv);

(h) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre:

(i) fenilo monosustituido con T;

(ii) un grupo arilo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, fenilo o naftilo;

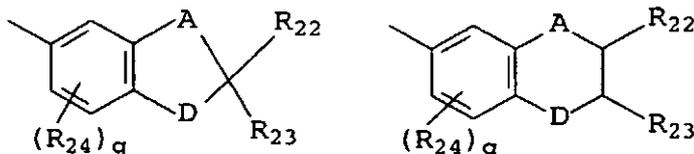
10 (iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes arilo y heteroaromáticos de (h) (ii) y (iii) seleccionados independientemente entre

15 hidroxilo, -C(O)W, descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(i), arilo, monoalcoxiarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialcoxiarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dialquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloroarilo, fluoroarilo, cicloalquilarilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquiloxilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquiloxi C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, arilalcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariloxilo, ariloxialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariloxialcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monodialquiaril o dialquilaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalcoxiaril o dialcoxiaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalquilaril o dialquilaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalcoxiaril o dialcoxiaril C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alcoxilo 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>, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, monoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, acriloxilo, metacriloxilo, bromo, cloro o flúor, seleccionándose dicho arilo entre fenilo o naftilo;

25 (iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, flúor, cloro o bromo;

30 (v) fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente en la posición *para* según lo descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(iii);

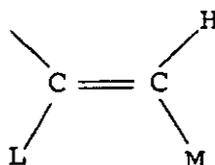
(vi) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



35 en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno; y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o acilo C<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>; siendo cada R<sub>24</sub> seleccionado independientemente para cada aparición en cada fórmula entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxilo, cloro o flúor; siendo cada uno de R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> seleccionado independientemente en cada fórmula entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y siendo q seleccionado entre el número entero 0, 1 ó 2;

40 (vii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, monoalcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, monoalquil C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>-cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, clorocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>, fluorocicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o bicicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;

(viii) un grupo representado por la siguiente fórmula gráfica:



45 en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y M se selecciona entre un grupo no

sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo o tienilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes de los grupos independientemente seleccionados entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor o cloro; o

5 (i) B y B' tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno o fluoren-9-ilideno monosustituido o disustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo espiro-monocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> saturados, anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados o anillos de hidrocarburo espiro-tricíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados; siendo cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno seleccionados independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, flúor o cloro; o

(a) R<sub>1</sub> está representado por:

10 -SR<sub>7</sub>, en el que R<sub>7</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o arilo, siendo dicho grupo arilo fenilo;

(b) R<sub>1</sub>' se selecciona independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y n se selecciona entre los números enteros 0 ó 1;

(c) cada uno de R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> se selecciona independientemente entre:

15 (i) hidrógeno, hidroxilo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, alilo, bencilo o el grupo -C(O)W, en el que W es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(ii) un fenilo no sustituido o monosustituido, siendo dicho sustituyente seleccionado entre cloro, flúor, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>;

20 (iii) un fenilo monosustituido que tiene un sustituyente en la posición *para* que es -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, en los que t se selecciona entre los números enteros 2 ó 3, conectado con un grupo arilo que forma parte de otro naftopirano fotocromico;

(iv) -OR<sub>8</sub>, en el que R<sub>8</sub> se selecciona entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o en el que R<sub>8</sub> es el grupo -CH(R<sub>9</sub>)Q, en el que R<sub>9</sub> es hidrógeno y Q es -COOR<sub>10</sub>, en el que R<sub>10</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; o en el que R<sub>8</sub> es el grupo -C(O)V, en el que V es alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

25 (v) -CH(Q')<sub>2</sub>, en el que R<sub>11</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(vi) -CH(R<sub>12</sub>)G, en el que R<sub>12</sub> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; G es -COOR<sub>11</sub> o -CH<sub>2</sub>OR<sub>14</sub>, en el que R<sub>14</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>-alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(vii) el grupo T representado por la fórmula:



30 en la que -Z es -CH<sub>2</sub>-; Z' es alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o un grupo polimerizable; siendo cada "x", "y" y "z" seleccionado independientemente entre un número entre 0 y 30, y siendo la suma de "x", "y" y "z" entre 2 y 30; o

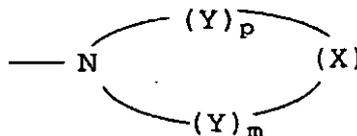
(viii) R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo oxo;

(d) R<sub>4</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sub>a</sub>, siendo dicho R<sub>a</sub> seleccionado entre:

35 (i) -OR<sub>8</sub>', en el que R<sub>8</sub>' es fenilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o

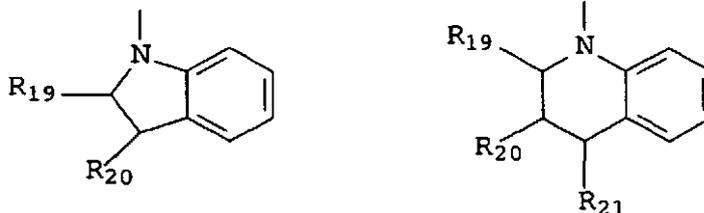
(ii) -N(R<sub>15</sub>)R<sub>16</sub>, en el que cada uno de R<sub>15</sub> y R<sub>16</sub> es igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(ii);

(iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica:



40 , en la que cada Y es -CH<sub>2</sub>-; y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S-, -NH-, -N(R<sub>17</sub>)- o -N(aril)-, en el que R<sub>17</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, siendo dicho arilo seleccionado entre fenilo o naftilo; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 ó 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 ó 3 con la condición de que cuando p es 0, X es Y; o

(iv) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



45 en las que cada uno de R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> y R<sub>21</sub> se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-

C<sub>5</sub> o fenilo;

(e) R<sub>5</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o R<sub>a</sub>, estando dicho R<sub>a</sub> descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

5 (f) R<sub>6</sub> se selecciona entre hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o R<sub>a</sub>, estando dicho R<sub>a</sub> descrito anteriormente en la presente memoria en (d); o

(g) R<sub>5</sub> y R<sub>6</sub> forman juntos una de las siguientes fórmulas gráficas,



10 en las que cada uno de J y K es oxígeno; y R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> son los mismos que se han descrito anteriormente en la presente memoria en (d)(iv);

(h) cada uno de B y B' se selecciona independientemente entre:

(i) fenilo monosustituido con T;

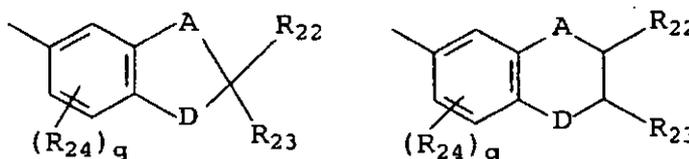
(ii) un grupo arilo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, siendo dicho arilo fenilo o naftilo;

15 (iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, o carbazolo, siendo cada uno de dichos sustituyentes arilo y heteroaromático de (h) (ii) y (iii) seleccionado independientemente entre hidroxilo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquiloxilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, arilalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, ariloxilo, ariloxialcoxilo 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>, diarilamino, piperazino, N-arilpiperazino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, pirrolidilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o flúor;

(iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre fenotiazinilo o fenoxazinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(v) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente en la posición *para* según lo descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(iii);

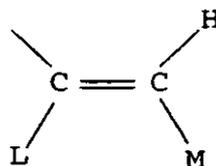
25 (vi) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



30 en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno; y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; cada R<sub>24</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; cada uno de R<sub>22</sub> y R<sub>23</sub> es hidrógeno; y q es el número entero 0, 1 ó 2;

(vii) alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> o bicicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>;

(viii) un grupo representado por la siguiente fórmula gráfica:



35 en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> y M se selecciona entre un fenilo no sustituido, monosustituido o disustituido; siendo cada uno de dichos sustituyentes fenilo seleccionado independientemente entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>; o

40 (i) B y B' tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno o fluoren-9-ilideno monosustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo espiro-monocíclico C<sub>3</sub>-C<sub>12</sub> saturados, anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados o anillos de hidrocarburo espiro-tricíclico C<sub>7</sub>-C<sub>12</sub> saturados; siendo dicho sustituyente de fluoren-9-ilideno seleccionado entre alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub> o alcoxilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

3. El material fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en las que dicho material fotocromico se selecciona entre:

- (a) un solo compuesto fotocromico;
- (b) una mezcla de compuestos fotocromicos;
- (c) un material que comprende al menos un compuesto fotocromico;
- (d) un material al que está unido quimicamente al menos un compuesto fotocromico;
- 5 (e) el material (c) o (d) que comprende además una cubierta para evitar sustancialmente el contacto del al menos un compuesto fotocromico con materiales externos;
- (f) un polimero fotocromico; o
- (g) mezclas de los mismos.

4. Un artículo fotocromico que comprende un polimero al menos parcialmente curado y al menos una cantidad fotocromica de al menos un material fotocromico según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2; que opcionalmente comprende además al menos otro material fotocromico que comprende al menos un máximo de absorción en el intervalo de entre los 400 y los 700 nanómetros, preferentemente seleccionado entre cromenos, espiropiranos, oxazinas, ditiozonatos organometálicos, fulgidas, fulgimidas o una mezcla de los mismos, en el que el polimero al menos parcialmente curado se selecciona preferentemente entre materiales poliméricos orgánicos termoendurecibles o termoplásticos; en el que el polimero al menos parcialmente curado es preferentemente un material polimérico orgánico termoendurecible o termoplástico que se selecciona entre poli(alquilmacrilatos C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), poli(oxialquilen-dimetacrilatos), poli(fenol-metacrilatos alcoxilados), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiuretanos, poli(uretano de urea), poli(etilen-tereftalato), poliestireno, poli(alfa-metilestireno), copoli(estiren-metilmacrilato), copoli(estiren-acrilonitrilo), polivinilbutiral o está polimerizado a partir de monómeros seleccionados entre monómeros de bis(alil-carbonato), monómeros de acrilato polifuncionales, monómeros de metacrilato polifuncionales, monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenil-benceno, monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, monómeros de bismetacrilato de etilenglicol, monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros de bismetacrilato de fenol etoxilado, monómeros de poli(acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado), monómeros de estireno, monómeros de acrilato de uretano, monómeros de acrilato de glicidilo, monómeros de metacrilato de glicidilo, monómeros de pentaeritritol de dialilideno o sus mezclas.

5. El artículo fotocromico de la reivindicación 4 que comprende además un superestrato conectado a al menos una parte del polimero al menos parcialmente curado, comprendiendo dicho sustrato al menos un material polimérico orgánico; en el que preferentemente

- el superestrato está unido adherentemente a al menos una parte de un polimero al menos parcialmente curado; y/o
- el superestrato es un material polimérico orgánico y se selecciona entre materiales termoendurecibles o termoplásticos, en el que preferentemente el superestrato es un material termoplástico y es poliuretano; o
- 35 - el artículo fotocromico comprende además una película al menos parcialmente resistente a la abrasión superpuesta sobre al menos una parte del superestrato, en el que la película al menos parcialmente resistente a la abrasión es preferentemente un material polimérico orgánico seleccionado entre materiales termoplásticos o termoendurecibles, siendo preferentemente la película al menos parcialmente resistente a la abrasión un material termoplástico que es policarbonato; y
- 40 - el artículo fotocromico comprende además opcionalmente una cubierta al menos parcial de una cubierta al menos parcialmente antirreflectante aplicada en la película al menos parcialmente resistente a la abrasión superpuesta en al menos una parte del superestrato.

6. Un artículo fotocromico que comprende un sustrato y una cubierta al menos parcial de una cubierta polimérica fotocromica que comprende un polimero filmógeno y al menos una cantidad fotocromica de al menos un material fotocromico según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, que opcionalmente

- comprende además al menos otro material fotocromico que comprende al menos un máximo de absorción activado en el intervalo de 400 a 700 nanómetros, preferentemente, seleccionado entre cromenos, espiropiranos, oxazinas, ditiozonatos organometálicos, fulgidas, fulgimidas o una mezcla de los mismos, preferentemente
- 50 - el sustrato es papel, vidrio, cerámica, madera, mampostería, producto textil, material metálico o material orgánico polimérico, preferentemente, un material orgánico polimérico seleccionado entre materiales poliméricos orgánicos termoestables o termoplásticos; o preferentemente
- el polimero filmógeno se selecciona entre materiales poliméricos orgánicos termoendurecibles o termoplásticos, preferentemente, el polimero filmógeno es termoendurecible y se selecciona entre poliuretanos, resinas aminoplásticas, polisilanos, polianhídridos, poli(acrilamidas) o resinas epoxi.
- 55

7. El artículo fotocromico de la reivindicación 6 que comprende además una imprimación interpuesta al menos parcialmente entre el sustrato y la cubierta al menos parcial de una composición de revestimiento polimérica fotocromica que opcionalmente

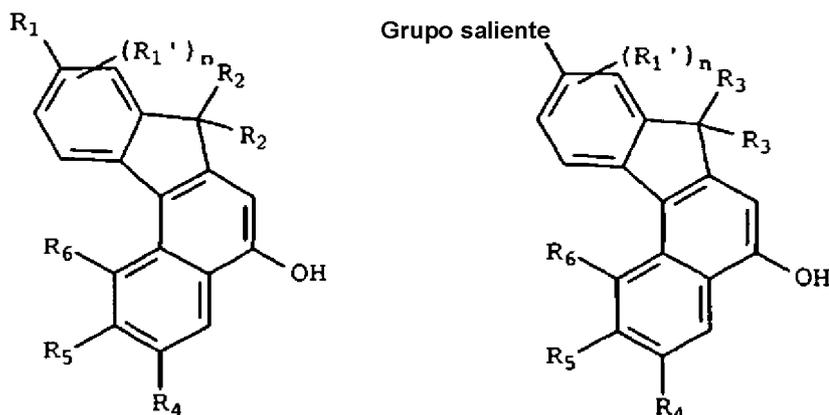
- comprende además una cubierta resistente al menos parcialmente a la abrasión aplicada en al menos una parte de la superficie de la cubierta al menos parcial de una composición de revestimiento polimérica
- 60

fotocrómica; que opcionalmente

- comprende además una cubierta al menos parcial de una cubierta al menos parcialmente antirreflectante aplicada en la cubierta al menos parcialmente resistente a la abrasión aplicada en al menos una parte de la superficie de la cubierta al menos parcial de una composición de revestimiento polimérica fotocrómica.

5 8. El artículo fotocrómico de cualquiera de las reivindicaciones 4 ó 7, en el que el sustrato es un elemento óptico, preferentemente, una lente oftálmica.

9. Un naftol representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



en las que el grupo saliente se selecciona entre halógeno, tosilo, brosilo, mesilo o trifilo;

10 (a)  $R_1$  se representa por:

-  $SR_7$ , en el que  $R_7$  se selecciona entre alquilo  $C_1-C_6$ , arilo, arilo monosustituído o disustituído, siendo dicho grupo arilo fenilo o naftilo, y seleccionándose cada uno de dichos sustituyente arilo independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxilo  $C_1-C_6$  o halógeno;

15 (b)  $R_1'$  se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxilo  $C_1-C_6$  y  $n$  se selecciona entre los números enteros 0, 1 ó 2;

(c) cada uno de  $R_2$  y  $R_3$  se seleccionan independientemente para cada aparición entre:

20 (i) hidrógeno, hidroxilo, amino, amino monosustituído o disustituído, alquilo  $C_1-C_{12}$ , alquilideno  $C_3-C_{12}$ , alquilidino  $C_2-C_{12}$ , vinilo, cicloalquilo  $C_3-C_7$ , haloalquilo  $C_1-C_6$ , alilo, bencilo, bencilo monosustituído, cloro, flúor o  $-C(O)W$ , en el que  $W$  es hidroxilo, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxilo  $C_1-C_6$ , fenilo, fenilo monosustituído, amino, monoalquilamino  $C_1-C_6$ , dialquilamino  $C_1-C_6$ , morfolino, piperidino o pirrolidilo; siendo dichos sustituyentes amino alquilo  $C_1-C_6$ , fenilo, bencilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes bencilo y fenilo alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxilo  $C_1-C_6$ ;

25 (ii) un grupo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido seleccionado entre fenilo, naftilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo o indolilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo de (c)(ii) seleccionado independientemente para cada aparición entre cloro, flúor, alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxilo  $C_1-C_6$ ;

(iii) un fenilo monosustituído, fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* que es  $-(CH_2)_t$  o  $-O-(CH_2)_t-$ , unido a un grupo arilo que forma parte de otro material fotocrómico, y  $t$  se selecciona entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 ó 6;

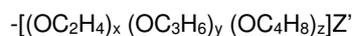
30 (iv)  $-OR_8$ , en el que  $R_8$  se selecciona entre alquilo  $C_1-C_6$ , acilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo  $C_1-C_3$ , fenilalquilo  $C_1-C_3$  sustituido con monoalquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo  $C_1-C_3$  sustituido con monoalcoxilo  $C_1-C_6$ , aloxi  $C_1-C_6$ -alquilo  $C_2-C_4$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  sustituido con monoalquilo  $C_1-C_4$ , cloroalquilo  $C_1-C_6$ , fluoroalquilo  $C_1-C_6$ , alilo, trialquilsililo  $C_1-C_6$ , trialcoxisililo  $C_1-C_6$ , dialquil  $C_1-C_6$ -alcoxisililo  $C_1-C_6$ , dialcoxi  $C_1-C_6$ -alquilsililo  $C_1-C_6$ , benzoilo, benzoilo monosustituído, naftoilo o naftoilo monosustituído; siendo cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo independientemente seleccionados entre alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxilo  $C_1-C_6$ ; o en el que  $R_8$  es  $-CH(R_9)Q$ , en el que  $R_9$  se selecciona entre hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$  y  $Q$  se selecciona entre  $-CN$ ,  $-CF_3$  o  $-COOR_{10}$  y  $R_{10}$  se selecciona entre hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$ ; o en el que  $R_8$  es  $-C(O)V$ , en el que  $V$  se selecciona entre hidrógeno, alcoxilo  $C_1-C_6$ , fenoxilo, fenoxilo sustituido con mono- o di-alquilo  $C_1-C_6$ , fenoxilo sustituido con mono- o di-alcoxilo  $C_1-C_6$ , un grupo arilo no sustituido, monosustituído o disustituído, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino  $C_1-C_6$ , dialquilamino  $C_1-C_6$ , fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo  $C_1-C_6$  o fenilamino sustituido con mono- o di-

35  
40  
alcoxilo  $C_1-C_6$ ; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionados independientemente entre alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxilo  $C_1-C_6$ ;

(v)  $-\text{CH}(\text{Q}')_2$ , en el que  $\text{Q}'$  se selecciona entre  $-\text{CN}$  o  $-\text{COOR}_{11}$  y  $\text{R}_{11}$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$  sustituido con monoalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$  sustituido con monoalcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado independientemente entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ;

(vi)  $-\text{CH}(\text{R}_{12})\text{G}$ , en el que  $\text{R}_{12}$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, y en el que  $\text{G}$  se selecciona entre  $-\text{COOR}_{11}$ ,  $-\text{COR}_{13}$  o  $-\text{CH}_2\text{OR}_{14}$ , en el que  $\text{R}_{13}$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , dialquilamino  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , difenilamino, difenilamino sustituido con mono- o di-alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , difenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , morfolino o piperidino; en el que  $\text{R}_{14}$  se selecciona entre hidrógeno,  $-\text{C}(\text{O})\text{R}_{11}$ , alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_3$ -alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$  sustituido con monoalcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de grupos arilo seleccionado independientemente entre alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ ;

(vii) el grupo  $\text{T}$  representado por la fórmula:



en las que  $-\text{Z}$  se selecciona entre  $-\text{C}(\text{O})-$  o  $-\text{CH}_2-$ ;  $\text{Z}'$  se selecciona entre alcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$  o un grupo polimerizable, siendo "x", "y" y "z" seleccionados cada uno independientemente entre un número de 0 a 50, y siendo la suma de "x", "y" y "z" entre 2 y 50; o

(viii)  $\text{R}_2$  y  $\text{R}_2$  o  $\text{R}_3$  forman juntos un grupo oxo;

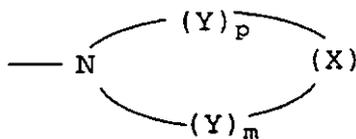
(d)  $\text{R}_4$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o el grupo  $\text{R}_a$  seleccionado entre:

(i)  $-\text{OR}_8'$ , en el que  $\text{R}_8'$  se selecciona entre fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$ , alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$  sustituido con monoalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fenilalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$  sustituido con monoalcoxilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alcoxi  $\text{C}_1\text{-C}_6$ -alquilo  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_7$ , cicloalquilo  $\text{C}_3\text{-C}_7$  sustituido con monoalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_4$ , cloroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , fluoroalquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$ , alilo o  $-\text{CH}(\text{R}_9)\text{Q}$ , en el que  $\text{R}_9$  se selecciona entre hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_3$ ; o

(ii) un grupo seleccionado entre:

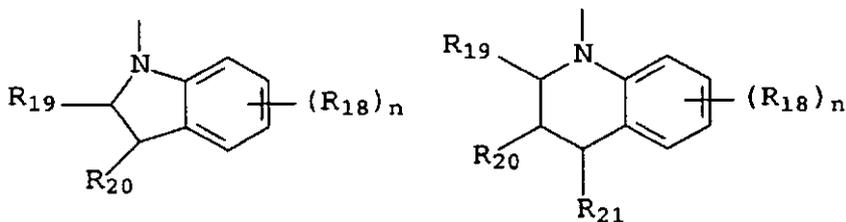
(1)  $-\text{N}(\text{R}_{15})\text{R}_{16}$ , en el que  $\text{R}_{15}$  y  $\text{R}_{16}$  son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(ii);

(2) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica:



en la que  $\text{Y}$ ,  $\text{X}$ ,  $\text{m}$  y  $\text{p}$  son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(iii); o

(3) un grupo representado por las siguientes fórmulas gráficas:

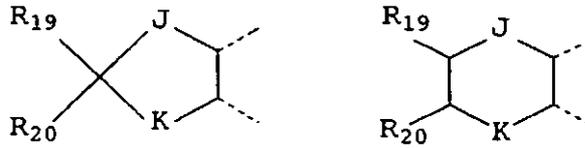


en las que  $\text{R}_{18}$ ,  $\text{R}_{19}$ ,  $\text{R}_{20}$ ,  $\text{R}_{21}$  y  $\text{n}$  son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria;

(e)  $\text{R}_5$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o  $\text{R}_a$ , siendo dicho  $\text{R}_a$  igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

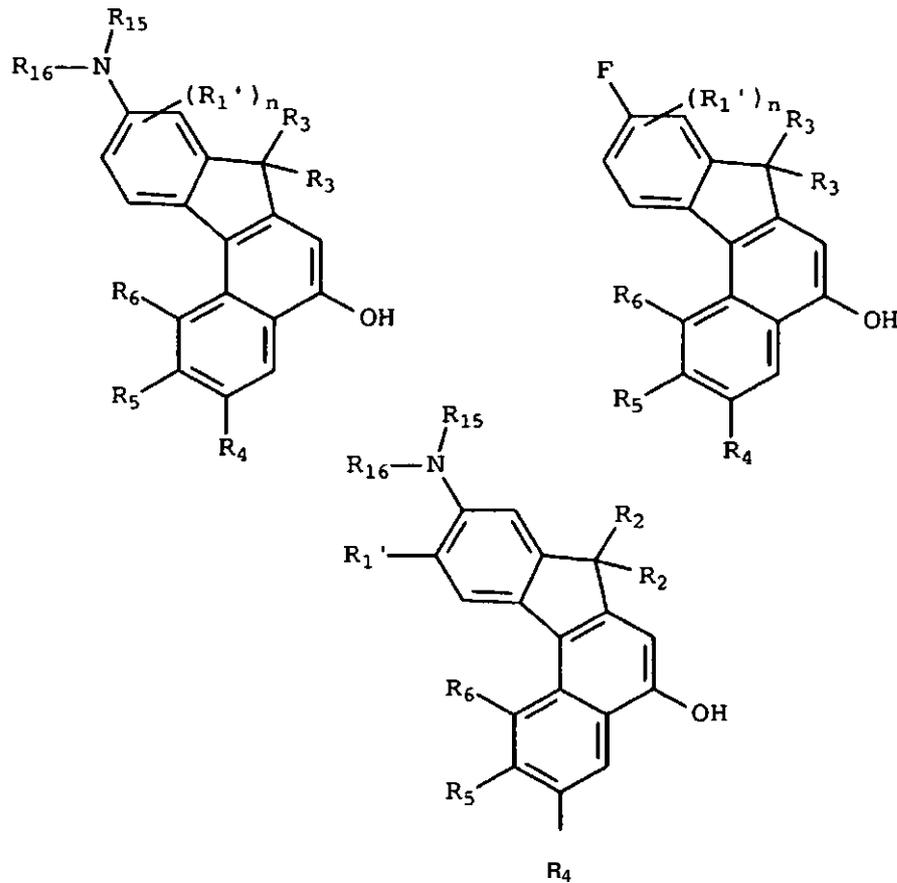
(f)  $\text{R}_6$  se selecciona entre hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_6$  o  $\text{R}_a$ , siendo dicho  $\text{R}_a$  igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (d); o

(g)  $\text{R}_5$  y  $\text{R}_6$  forman juntos una de las siguientes fórmulas gráficas:



en las que cada uno de J y K se seleccionan independientemente en cada aparición en cada fórmula entre oxígeno o -N(R<sub>15</sub>)-, en el que R<sub>15</sub> es como se ha descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(ii); siendo cada uno de R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> como se han descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(iv);

- 5 10. El naftol de la reivindicación 9, en la que dicho naftol está representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



11. El naftol de la reivindicación 10, en la que dicho naftol se selecciona entre:

- 10 (a) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-feniltio-7H-benzo[C]fluoreno;  
 (b) 7-etil-7-metoxi-5-hidroxi-9-feniltio-7H-benzo[C]fluoreno; o  
 (c) mezclas de los mismos.