

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 536 076**

51 Int. Cl.:

**C07D 311/92** (2006.01)

**C07D 295/096** (2006.01)

**G03C 1/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.12.2006 E 06839020 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.02.2015 EP 1966180**

54 Título: **Naftopiranos condensados con indeno fotocromicos**

30 Prioridad:

**21.12.2005 US 314142**

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

**20.05.2015**

73 Titular/es:

**TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%)  
9251 BELCHER ROAD  
PINELLAS PARK, FL 33782, US**

72 Inventor/es:

**CHOPRA, ANU**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 536 076 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 condensados con indeno fotocromicos

**Antecedentes**

5 El documento WO 01/70719 divulga compuestos de naftopirano hidroxilados/carboxalados fotocromicos, llevando entre otras cosas grupos fenilo sustituidos en la posición 3 del naftopirano. Pero esta aplicación está inactiva con respecto a la combinación de un 4-fluorofenilo y un grupo 4-aminofenilo en la posición 3.

10 Diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación relacionadas con materiales fotocromicos que comprenden naftopiranos condensados con indeno que tienen sustituyentes que comprenden un 4-fluorofenilo y un grupo 4-aminofenilo enlazado en la posición 3 del naftopirano. Los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación pueden presentar también velocidades de regulación según se comparan con naftopiranos condensados con indeno similares sin un grupo 4-fluorofenilo y un 4-aminofenilo enlazado a la posición 3 del naftopirano. Otras realizaciones no limitantes de la presente divulgación también se refieren a los 2-propil-1-oles sustituidos para la síntesis de los naftopiranos indeno-condensados divulgados en el presente documento. Aún otras realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se refieren a composiciones fotocromicas y artículos tales como elementos ópticos, que incorporan los materiales fotocromicos.

20 Muchos materiales fotocromicos convencionales, tales como, por ejemplo, naftopiranos fotocromicos, pueden sufrir una transformación a partir de una primera forma o estado en respuesta a la absorción de radiación electromagnética. Por ejemplo, muchos materiales fotocromicos térmicamente reversibles son capaces de transformación entre una primera forma de estado base "transparente" o "blanqueada" y una segunda forma de estado activado "coloreada" en respuesta a la absorción de ciertas longitudes de onda de radiación electromagnética (o "radiación actínica"). Como se usa en el presente documento el término "radiación actínica" se refiere a la radiación electromagnética que es capaz de causar un material fotocromico para transformar desde una primera forma o estado hasta una segunda forma o estado. El material fotocromico puede después revertir de nuevo a la forma de estado base transparente en respuesta a energía térmica en la ausencia de radiación actínica. Artículos y composiciones fotocromicas que contienen uno o más materiales fotocromicos, por ejemplo, lentes fotocromicas para aplicaciones de anteojos, generalmente presentan estados ópticamente transparentes y coloreados que corresponden al/a los material(es) fotocromico(s) que ellos contienen. Así, por ejemplo, lentes de anteojos que contienen materiales fotocromicos pueden transformarse desde un estado transparente a un estado coloreado tras exposición a radiación actínica, tal como ciertas longitudes de onda encontradas en la luz solar y pueden revertir de nuevo al estado transparente en ausencia de tal radiación tras absorción de energía térmica.

30 Cuando se utilizan en artículos fotocromicos y composiciones fotocromicas, los materiales fotocromicos convencionales están típicamente incorporados en una matriz de polímeros huéspedes por uno de embebimiento, mezcla y/o enlace. Alternativamente, el material fotocromico puede embeberse en un artículo o revestimiento preformado. Como se usa en el presente documento, el término "composición fotocromica" se refiere a un material fotocromico en combinación con uno o más materiales diferentes, que pueden ser o pueden no ser un material fotocromico.

40 Para muchas aplicaciones fotocromicas, es generalmente deseable tener un material fotocromico que puede revertir rápidamente de la forma de estado activado, coloreada a la forma de estado base, transparente, manteniendo mientras aún características aceptables tales como densidad de color. Por ejemplo, en aplicaciones de anteojos fotocromicos, las lentes ópticas que comprenden materiales fotocromicos se transforman desde un estado ópticamente transparente a un estado coloreado según el que las lleva se mueve desde una región de radiación actínica baja, tal como interiores, hasta una región de radiación actínica alta, tal como en luz solar directa. Según las lentes llegan a colorearse, menos radiación electromagnética desde las regiones visibles y/o ultravioleta del espectro electromagnético se transmiten a través de las lentes a los ojos del que las lleva. En otras palabras, se absorbe más radiación electromagnética por las lentes en el estado coloreado que en el estado ópticamente transparente. Cuando el que los lleva se mueve subsiguientemente desde la región de radiación actínica alta de vuelta a una región de radiación actínica baja, los materiales fotocromicos en el anteojos revierten desde la forma de estado coloreado, activada hasta la forma de estado base, transparente en respuesta a la energía térmica. Si esta transformación desde coloreada hasta transparente lleva varios minutos o más, la visión del que los lleva puede ser menos que óptima durante este tiempo debido al efecto combinado de la luz ambiente más baja y a la transmisión reducida de luz visible a través de las lentes coloreadas.

50 De acuerdo con ello, para ciertas aplicaciones, puede ser ventajoso desarrollar materiales fotocromicos que pueden realizar transición más rápidamente desde la forma coloreada hasta la forma transparente, según se comparan con materiales fotocromicos convencionales. Como se usa en el presente documento, el término "velocidad de regulación" es una medida de la velocidad a la que el material fotocromico se transforma desde el estado coloreado activado hasta el estado transparente inactivado. La velocidad de regulación para un material fotocromico se puede medir, por ejemplo, activando un material fotocromico hasta saturación en condiciones controladas en una matriz dada, midiendo su absorbancia en el estado estacionario (es decir, densidad óptica saturada) y después determinando la duración del

tiempo que le lleva a la absorbancia del material fotocromico disminuir a la mitad el valor de absorbancia en el estado estacionario activado. Según se mide de este modo, la velocidad de regulaci3n se designa por  $T_{1/2}$ , con unidades de segundos.

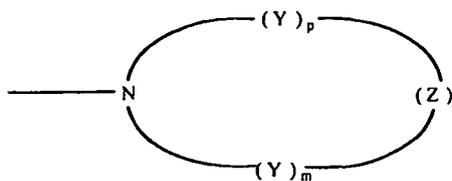
5 El espectro de absorci3n de un material fotocromico en la forma del estado activado corresponde al color del artculo que contiene el material fotocromico, por ejemplo, el color de las lentes de anteojos, cuando se exponen a radiaci3n actínica. Según las longitudes de onda específicas dentro de la regi3n visible de radiaci3n electromagnética se absorben por un material fotocromico en la forma de estado activado, las longitudes de onda en la regi3n visible que se transmiten (es decir, no se absorben) corresponden al color del material fotocromico en la forma abierta. La absorci3n de longitudes de onda de luz alrededor de aproximadamente 500 nm a alrededor de 520 nm en la regi3n visible del espectro electromagnético da como resultado un material fotocromico que presenta un color "rojizo", es decir, absorbe radiaci3n visible a partir de la longitud de onda corta o del extremo azul del espectro visible y transmite radiaci3n desde la longitud de onda más corta o desde el extremo rojo del espectro visible. A la inversa, la absorci3n de longitudes de onda de luz alrededor de aproximadamente 580 nm a alrededor de 610 nm en la regi3n visible del espectro electromagnético da como resultado un material fotocromico que presenta un color "más azul", es decir, absorbe radiaci3n visible a partir de la longitud de onda más larga o del extremo rojo del espectro visible y transmite radiaci3n desde la longitud de onda más larga o el extremo azul del espectro visible..

20 Muchos compuestos fotocromicos actuales tienen espectros de absorci3n en el estado activado que absorben luz visible hacia el extremo azul del espectro visible y presentan un color rojizo en la forma activada. Si el material fotocromico tiene un espectro de absorci3n en el estado activado que se cambia batocromicamente, es decir, se cambia para absorber luz que tiene una longitud de onda más larga, el material fotocromico presentará un color más azul que el material fotocromico actual. Para ciertas aplicaciones puede ser deseable tener un material fotocromico que tiene una forma de espectro de absorci3n para radiaci3n actínica y que puede por lo tanto presentar un color más azul.

**Breve sumario**

25 Diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se refieren a materiales fotocromicos que comprenden naftopiranos condensados con indeno que tienen sustituyentes que comprenden un grupo 4-fluorofenilo y un grupo 4-aminofenilo enlazado en la posici3n 3 del naftopirano condensado con pireno. Materiales fotocromicos de acuerdo con ciertos elementos no limitantes pueden tener velocidades de regulaci3n más rápidas que un naftopirano condensado con indeno comparable que no tiene sustituyentes que comprende un grupo 4-fluorofenilo y un grupo 4-aminofenilo enlazado a la posici3n 3 del naftopirano condensado con indeno.

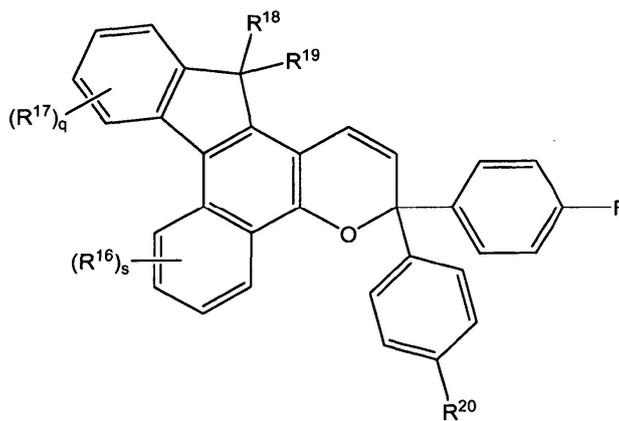
35 En una realizaci3n no limitante, el material fotocromico puede comprender un naftopirano condensado con indeno que comprende un grupo B unido a la posici3n 3 del mismo y un grupo B' unido a la posici3n 3 del mismo. El grupo B puede ser un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' puede ser un grupo fenilo 4-sustituido, en los que el sustituyente en la posici3n 4 del grupo fenilo 4 sustituido es  $-NR^1R^2$ , en el que  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ , o  $R^1$  y  $R^2$  vienen conjuntamente con el átomo de hidrógeno para formar un anillo que contiene nitr3geno representado por la fórmula II gráfica siguiente:



II

40 en la que cada -Y- se elige independientemente de cada aparici3n a partir de  $-CH_2-$ ,  $-CH(R^3)-$ ,  $-C(R^3)_2-$ ,  $-CH(arilo)-$ ,  $-C(arilo)_2-$  y  $-C(R^3)(arilo)-$  y Z es  $-Y-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(R^3)-$ , o  $-N(arilo)-$ , en el que cada  $R^3$  es independientemente alquilo  $C_1-C_6$ , cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3 y p es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando p es 0, Z es  $-Y-$ .

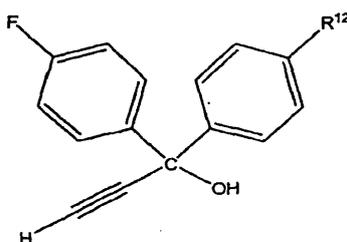
45 Realizaciones no limitantes aún adicionales de la presente divulgaci3n se refieren a un material fotocromico que tiene la estructura como se expone en la estructura III:



III

en la que R<sup>16</sup>, R<sup>17</sup>, R<sup>18</sup>, R<sup>19</sup> y R<sup>20</sup> representan grupos según se describen en el presente documento y según se exponen en las reivindicaciones.

- 5 Realizaciones no limitantes aún adicionales de la presente divulgación se refieren a un compuesto químico que tiene la estructura como se expone en la estructura VI:



VI

- 10 en el que R<sup>12</sup> representa un grupo como se describe en el presente documento y como se expone en las reivindicaciones. Realizaciones no limitantes aún adicionales de la presente divulgación se refieren a un procedimiento de elaboración de un material fotocromático que comprende hacer reaccionar el compuesto de la figura VI con un 7H-benzo[C]fluoren-5-ol para formar un 3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Otras realizaciones no limitantes se refieren a artículos fotocromáticos que comprenden un sustrato y el material fotocromático de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento.

15 **Breve descripción de los dibujos**

Las diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento pueden entenderse mejor cuando se interpretan en conjunción con las siguientes figuras.

Las figuras 1-2 ilustran diagramas esquemáticos de esquemas de reacción para elaborar intermedios para la síntesis de materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento.

- 20 La figura 3 ilustra un diagrama esquemático de un esquema de reacción para elaborar las materiales fotocromáticos de acuerdo con las diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento.

**Descripción detallada**

Como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas del singular "un", "uno" y "el" incluyen referentes plurales a menos que de forma expresa e inequívoca se limiten a un referente.

- 25 Adicionalmente, para los propósitos de esta memoria descriptiva, a menos que se indique de otro modo, se entiende que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otras propiedades de parámetros usados en la memoria descriptiva están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". De acuerdo con ello, a menos que se indique otra cosa, debe entenderse que los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones. Por último y no como un  
30 intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, se deben interpretar

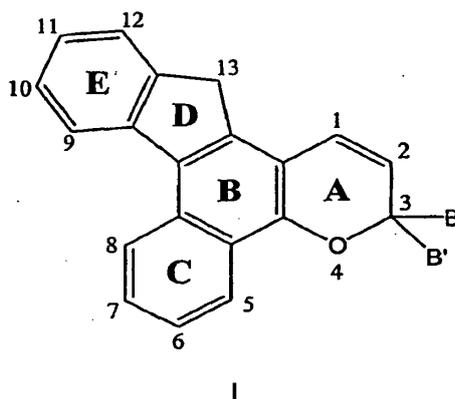
los parámetros numéricos a la vista del número de cifras significativas comunicadas y de la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

Adicionalmente, mientras los intervalos numéricos y los parámetros numéricos que expone el alcance amplio de la invención son aproximaciones como se explica anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de ejemplos se comunican de forma tan precisa como sea posible. Debe entenderse, sin embargo, que tales valores numéricos contienen inherentemente ciertos errores resultantes del equipamiento de medida y/o de la técnica de medida.

Los compuestos fotocromáticos y los materiales de acuerdo con las diversas realizaciones no limitantes de la invención se discutirán ahora. Como se usa en el presente documento, el término "fotocromático" quiere decir que tiene un espectro de absorción para al menos radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica. Como se usa en el presente documento el término "radiación actínica" se refiere a la radiación electromagnética que es capaz de causar un material fotocromático para transformar desde una primera forma o estado hasta una segunda forma o estado. Adicionalmente, como se usa en el presente documento, el término "material fotocromático" quiere decir cualquier sustancia que está adaptada para presentar propiedades fotocromáticas, es decir, adaptadas para tener un espectro de absorción para al menos radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica. Como se usa en el presente documento, el término "composición fotocromática" se refiere a un material fotocromático en combinación con uno o más materiales diferentes, que pueden ser o pueden no ser un material fotocromático.

Como se usa en el presente documento, el término "naftopirano condensado con indeno" se define como un compuesto fotocromático que tiene un esqueleto de anillos que comprende un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se muestra más adelante en (I). Naftopiranos condensados con indeno son ejemplos de naftopiranos fotocromáticos. Como se usa en el presente documento, el término "naftopiranos fotocromáticos" hace referencia a naftopiranos que son capaces de transformación entre una primera "forma cerrada" y una segunda "forma abierta" en respuesta a la absorción de radiación actínica. Como se usa en el presente documento, el término "forma cerrada" corresponde a la forma de estado base del naftopirano condensado con indeno y el término "forma abierta" corresponde a la forma de estado activado del naftopirano condensado con indeno.

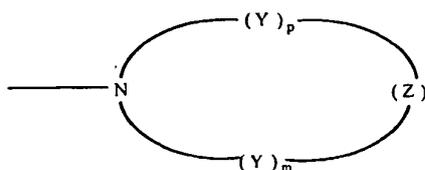
Como se usa en el presente documento, los términos "posición 3", "posición 6", "posición 11" y así sucesivamente se refieren a la posición 3-, 6- y 11 respectivamente de los átomos de carbono del esqueleto de naftopirano condensado con indeno, como se ilustra por las posiciones numeradas en la estructura (I) dada más adelante. Adicionalmente, lo anillos de esqueleto de naftopirano condensado se pueden denotar por una letra desde A hasta E, de tal forma que cada anillo puede referirse por su letra correspondiente. Así por ejemplo, como se usa en el presente documento, los términos "anillo de C" o "anillo de C del naftopirano condensado con indeno" corresponden al anillo inferior de la subestructura de naftilo del naftopirano condensado con indeno, como se designa por el anillo marcado "C" en la estructura (I) dada más adelante. Como se usa en el presente documento, el término "enlazado a un carbono del anillo C" significa enlazado a un carbono en al menos una de la posición 5, la posición 6, la posición 7 o la posición 8, de acuerdo con la numeración expuesta en la estructura (I):



De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, los grupos B y B' en la posición 3 del naftopirano condensado con indeno son parte del esqueleto de naftopirano condensado con indeno fotocromático ilustrado anteriormente en (I). Sin pretender adhesión a ninguna teoría particular, se cree que los grupos B y B' pueden ayudar a estabilizar la forma abierta de la estructura de naftopirano condensado con pireno. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas anteriormente, los grupos B y/o B' pueden ser cualesquiera estructuras que tienen al menos un enlace pi capaz de estar en conjugación con el sistema pi de la forma abierta de la estructura de naftopirano condensada con núcleo de indeno, tal como, en las diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, un sustituyente de fenilo sustituido. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, los grupos B y B' de los materiales fotocromáticos pueden comprender cada uno un grupo fenilo

4-sustituido, en el que el sustituyente en la posición 4 de cada grupo fenilo 4-sustituido de los grupos B y B' son como se exponen en el presente documento.

Diversas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos de la presente divulgación se discutirán ahora en detalle. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, la presente divulgación proporciona un material fotocromico que comprende un naftopirano condensado con indeno que comprende un grupo B unido a la posición 3 del naftopirano condensado con indeno y un grupo B' unido a la posición 3 del naftopirano condensado con indeno. El grupo B puede ser un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' puede ser un grupo fenilo 4-sustituido, en el que el sustituyente en la posición 4 del grupo fenilo 4-sustituido es  $-NR^1R^2$ . De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes,  $R^1$  y  $R^2$  pueden ser cada uno independientemente: hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo monosustituido y fenilo disustituido en los que dichos sustituyentes de fenilo pueden ser alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ , o  $R^1$  y  $R^2$  pueden venir conjuntamente con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica II:



II

en el que cada -Y- puede elegirse independientemente para cada aparición a partir de  $-CH_2-$ ,  $-CH(R^3)-$ ,  $-C(R^3)_2-$ ,  $-CH(arilo)-$ ,  $-C(arilo)_2-$  y  $-C(R^3)(arilo)-$  y Z es  $-Y-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(R^3)-$ , o  $-N(arilo)-$ , en el que cada  $R^3$  es independientemente alquilo  $C_1-C_6$ , cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, "m" es un número entero 1, 2 o 3 y "p" es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando "p" es 0, Z es -Y-.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos pueden tener una velocidad de regulación más rápida, según se mide en un chip de polimetacrilato, que un material fotocromico comparable que comprende un naftopirano condensado con indeno en el que el naftopirano condensado con indeno carece de un grupo 4-fluorofenilo unido a la posición 3 del mismo y un fenilo 4-sustituido en la posición 3, en el que el sustituyente en la posición 4 del fenilo 4-sustituido es  $-NR^1R^2$ .

Como se usa en la presente divulgación, el término "velocidad de regulación" representa un valor cinético que se puede expresar midiendo el valor  $T_{1/2}$  del material fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "velocidad de regulación" es una medida de la velocidad a la que el material fotocromico se transforma desde el estado coloreado activado hasta el estado transparente inactivado. La velocidad de regulación para un material fotocromico se puede medir, por ejemplo, activando un material fotocromico hasta saturación en condiciones controladas en una matriz dada, midiendo su absorbancia en el estado estacionario (es decir, densidad óptica saturada) y después determinando la duración del tiempo que le lleva a la absorbancia del material fotocromico disminuir a la mitad el valor de absorbancia en el estado estacionario activado. Según se mide de este modo, la velocidad de regulación se designa por  $T_{1/2}$ , con las unidades de segundos. Así, cuando la velocidad de regulación se dice que es "más rápida", el compuesto fotocromico cambia desde el estado activado coloreado al estado base transparente a una velocidad más rápida. La velocidad de regulación más rápida se puede indicar, por ejemplo, por un decrecimiento en el valor de la medida de  $T_{1/2}$  para el material fotocromico. Es decir, a medida que la velocidad llega a ser más rápida, el periodo de tiempo para que la absorbancia disminuya a la mitad del valor de absorbancia activado inicial llegará a ser más corto. Procedimientos de medida más detallados para determinar los valores de  $T_{1/2}$  para los materiales fotocromicos divulgados en el presente documento, se exponen en los ejemplos dados más adelante.

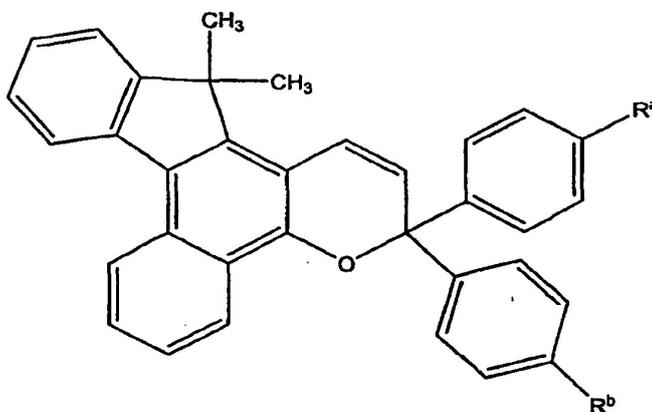
Se apreciará por los expertos en la técnica que la velocidad de regulación del material fotocromico puede ser dependiente del medio en el que se incorpora el material fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "incorporado" cuando se usa en relación a un material fotocromico es un medio quiere decir físicamente y/o químicamente combinado con. En la presente divulgación, todos los datos de realización fotocromica divulgados en el presente documento, por ejemplo, velocidad de regulación ( $T_{1/2}$ ), longitud de absorbancia máxima ( $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$ ), densidad óptica saturada y velocidad de actuación, se miden usando un protocolo estándar que implica la incorporación del material fotocromico en un chip de prueba polimérico que comprende un polímero de metacrilato, a menos que se destaque especialmente lo contrario. Como se usa en el presente documento, los términos "longitud de onda de absorbancia máxima" o " $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$ " es la longitud de onda en el espectro visible en el que se da la absorbancia máxima de la forma activada (coloreada) del material fotocromico. Como se usa en el presente documento, el término "densidad óptica saturada" (abreviada "Sat'd OD"), es una medida de la absorbancia en el estado estacionario (es decir, densidad óptica) del material fotocromico activado en condiciones convencionales según se define en los ejemplos. Como se usa en el presente documento, el término "velocidad de actuación" o "PR" es una medida de la realización de un material fotocromico y se calcula por la ecuación:

$$\text{Velocidad de actuación} = ((\text{Sat'd OD})/T_{1/2}) \times 10.000.$$

Las velocidades de actuación típicamente tienen valores desde 1 hasta 100, con valores más altos prefiriéndose generalmente.

La realización de pruebas de actuación fotocromica y el protocolo estándar para formación del chip de prueba polimérico, que incorpora los materiales fotocromicos de los diversos elementos no limitantes de la presente divulgación, se divulgan en mayor detalle en la sección de ejemplos en el presente documento. Un experto en la técnica reconocerá que aunque valores exactos para velocidades de regulación y otros datos de realización fotocromica pueden variar dependiendo de los medios de incorporación, los datos de actuación fotocromica divulgados en el presente documento pueden ser ilustrativos de valores relativos y los valores de datos que se esperan para el material fotocromico cuando se incorporan en otros medios.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el material fotocromico comprende un naftopirano condensado con indeno donde el grupo B puede ser un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' puede ser un 4-morfolinofenilo, un 4'-piperidinofenilo, un 4-(piperidino sustituido)fenilo, un 4-pirrolidinofenilo, un 4-(pirrolidino sustituido)fenilo, o un 4-piperizinofenilo, en el que el sustituyente puede ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. En ciertas realizaciones no limitantes, el 4-piperizinofenilo puede ser 4-(N-sustituido)piperizinofenilo, en el que la sustitución del nitrógeno puede ser un sustituyente de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. De acuerdo a realizaciones no limitantes aún adicionales, el grupo B' puede ser un 4-(N,N-dialquilamino)fenilo, en el que los grupos alquilo pueden ser el mismo o diferente y pueden ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, tales como, por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo y butilo.



Estructura (A)

A1 R<sup>a</sup> = F, R<sup>b</sup> = piperidino

A2 R<sup>a</sup> = F, R<sup>b</sup> = morfolino

A3 R<sup>a</sup> = H, R<sup>b</sup> = H

A4 R<sup>a</sup> = H, R<sup>b</sup> = piperidino

A5 R<sup>a</sup> = H, R<sup>b</sup> = morfolino

A6 R<sup>a</sup> = F, R<sup>b</sup> = H

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, los materiales fotocromicos que comprenden un naftopirano condensado con indeno que tienen un grupo B que comprende un 4-fluorofenilo y un grupo B' que comprende un 4-aminofenilo, como se expone en un grupo B' y se reivindica en el presente documento, puede tener una velocidad de regulación, según se mide por un valor de T<sub>1/2</sub>, que es más rápida que un naftopirano condensado con indeno sin los grupos B y B' combinados como se expone anteriormente. Por ejemplo y con referencia a la Estructura (A), el compuesto **A1**, de acuerdo con una realización no limitante específica, el material fotocromico en el que el grupo B es un 4-fluorofenilo (R<sup>a</sup> = F) y el grupo B' es un 4-piperidinofenilo (R<sup>b</sup> = piperidino) tiene una velocidad de regulación de T<sub>1/2</sub> = 118 segundos. En contraste y con referencia a Estructura (A), los compuestos A3 y A4, dos materiales fotocromicos comparables donde el grupo B es fenilo (R<sup>a</sup> = H) y el grupo B' bien es fenilo (R<sup>b</sup> = H) o bien es 4-piperidinofenilo (R<sup>b</sup> = piperidino), respectivamente, tienen valores de T<sub>1/2</sub> de velocidad de regulación más lenta de 723 segundos y 180 segundos, respectivamente. Además, con referencia a la Estructura (A), compuesto A6, el material fotocromico comparable donde el grupo B es 4-fluorofenilo (R<sup>a</sup> = F) y el grupo B' es fenilo (R<sup>b</sup> = H) tiene un valor de T<sub>1/2</sub> de velocidad de regulación más lenta de 542 segundos.

Adicionalmente, con referencia a la Estructura (A), el compuesto A2, de acuerdo con una realización no limitante específica, el material fotocromico en el que el grupo B es un 4-fluorofenilo (R<sup>a</sup> = F) y el grupo B' es un

4-morfolinofenilo ( $R^b$  = morfolino) tiene una velocidad de regulación de  $T_{1/2} = 151$  segundos. En contraste y con referencia a Estructura (A), los compuestos **A3** y **A5**, dos materiales fotocromicos comparables donde el grupo B es fenilo ( $R^a = H$ ) y el grupo B' bien es fenilo ( $R^b = H$ ) o bien es 4-piperidinofenilo ( $R^b =$  piperidino), respectivamente, tienen valores de  $T_{1/2}$  de velocidad de regulación más lenta de 723 segundos y 241 segundos, respectivamente. Además, con referencia a la Estructura (A), compuesto **A6**, el material fotocromico comparable donde el grupo B es 4-fluorofenilo ( $R^a = F$ ) y el grupo B' es fenilo ( $R^b = H$ ) tiene un valor de  $T_{1/2}$  de velocidad de regulación más lenta de 542 segundos.

Ciertas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromicos pueden comprender, además de los grupos B y B' según se describen en el presente documento, un primer grupo que retira electrones enlazado a un carbono del anillo C del naftopirano condensado a indeno. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes del material fotocromico, el primer grupo que retira electrones puede estar enlazado a la posición 6 del anillo C del naftopirano condensado con indeno.

Como se usan en el presente documento, los términos "grupo" o "grupos" quieren decir una disposición de uno o más átomos. Como se usa en el presente documento, el término "grupo que retira electrones" se puede definir como un grupo que retira densidad electrónica de su sistema pi, tal como, por ejemplo, el sistema pi del esqueleto de naftopirano indeno-condensado. Adicionalmente, un "grupo que retira electrones", como se usa en el presente documento, puede definirse como un grupo que tiene un valor Hammett  $\sigma_p$  positivo, cuando el grupo se une a un carbono que participa en un sistema pi aromático, tal como el sistema pi aromático del núcleo de naftopirano condensado con indeno. Como se usa en el presente documento, el término "valor Hammett  $\sigma_p$ " es una medida de la influencia electrónica bien como una influencia que dona electrones o bien como una influencia que retira electrones, de un sustituyente unido a un carbono que participa en un sistema pi aromático que se transmite a través de un sistema electrónico pi polarizable, tal como, por ejemplo, un sistema de electrones pi aromático. El valor Hammett  $\sigma_p$  es una medida relativa que compara la influencia electrónica del sustituyente en la posición para de un anillo fenilo con la influencia electrónica de un hidrógeno sustituido en la posición para. Típicamente para sustituyentes aromáticos en general, un valor Hammett  $\sigma_p$  negativo es indicativo de un grupo o sustituyente que tiene una influencia que dona electrones en un sistema de electrones pi (es decir, un grupo que dona electrones) y un valor Hammett  $\sigma_p$  es indicativo de un grupo o sustituyente que tiene una influencia que retira electrones en un sistema de electrones pi (es decir, un grupo que retira electrones).

Grupos que retiran electrones adecuados para usar en conexión con diversas realizaciones no limitantes del material fotocromico descrito en el presente documento pueden tener un valor Hammett  $\sigma_p$  que varía desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,75. Los grupos que retiran electrones pueden comprender, por ejemplo y sin limitación: halógeno, tal como fluoro ( $\sigma_p = 0,06$ ), cloro ( $\sigma_p = 0,23$ ) y bromo ( $\sigma_p = 0,23$ ); perfluoroalquilo (por ejemplo,  $-CF_3$ ,  $\sigma_p = 0,54$ ) o perfluoroalcoxi (por ejemplo,  $-OCF_3$ ,  $\sigma_p = 0,35$ ), donde la porción de perfluoroalquilo bien del perfluoroalquilo o bien del perfluoroalcoxi puede comprender, por ejemplo, trifluorometilo u otras porciones del perfluoroalquilo que tienen la fórmula  $C_nF_{2n+1}$ , donde "n" es un número entero desde 1 hasta 10; ciano ( $\sigma_p = 0,66$ );  $-OC(=O)R^4$  (por ejemplo,  $-OC(=O)CH_3$ ,  $\sigma_p = 0,31$ );  $-SO_2X$  (por ejemplo,  $-SO_2CH_3$ ,  $\sigma_p = 0,68$ ); o  $-C(=O)-X$ , donde X es hidrógeno ( $-CHO$ ,  $\sigma_p = 0,22$ ), alquilo  $C_1-C_6$  (por ejemplo,  $-C(=O)CH_3$ ,  $\sigma_p = 0,50$ ),  $-OR^5$  ( $\sigma_p \approx 0,4$ ), o  $-NR^6R^7$  (por ejemplo,  $-C(=O)NH_2$ ,  $\sigma_p = 0,36$ ), en el que cada uno de  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$  y  $R^7$  puede ser independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo monosustituido, fenilo di-sustituido, alquilenglicol, o polialquilenglicol, en los que los sustituyentes fenilo pueden ser alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ . Sustituyentes que retiran electrones adecuados adicionales que tienen valores de Hammett  $\sigma_p$  en el intervalo desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 0,75 se exponen en la "Section 9 Physicochemical Relationships" en el documento *Lange's Handbook of Chemistry*, 15<sup>a</sup> ed. J.A. Dean, editor, McGraw Hill, 1999, páginas 9.1-9.8. Se apreciará por los expertos en la técnica que el subíndice "p", cuando se usa en conexión con el valor de Hammett  $\sigma$ , hace referencia al valor de Hammett  $\sigma_p$  según se mide cuando el grupo está localizado en la posición para de un anillo fenilo de un sistema modelo, tal como un sistema modelo de ácido benzoico para-sustituido.

Como se usa en el presente documento, el término "polialquilenglicol" quiere decir un sustituyente que tiene la estructura general de  $-[O(C_aH_{2a})_b-OR]^n$ , donde "a" y "b" son cada uno independientemente números enteros desde 1 hasta 10 y "R" puede ser H, alquilo, un sustituyente reactivo, o un segundo material fotocromico. Ejemplos no limitantes de polialquilenglicoles se pueden encontrar en la Patente de los EE.UU. N.º: 6.113.814, columna 3, líneas 30-64. Ejemplos no limitantes de sustituyentes reactivos pueden encontrarse en la Patente de los Estados Unidos de N.º de Serie 11/102.280, párrafos [0033]-[0040].

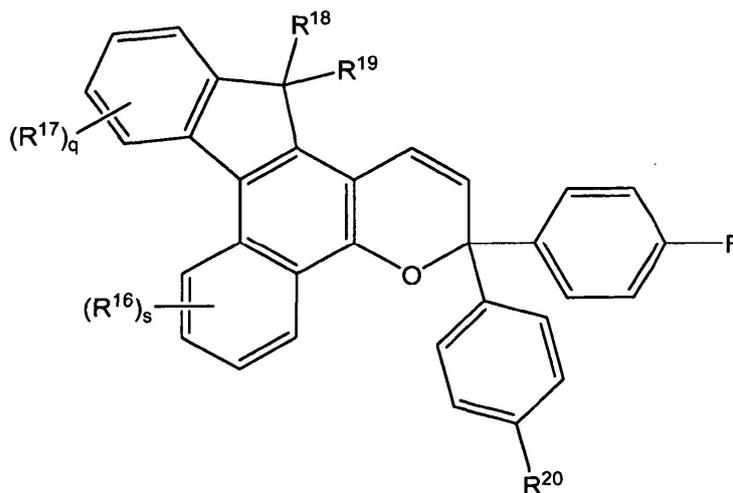
De acuerdo con realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación pueden comprender adicionalmente un segundo grupo que retira electrones enlazado en la posición 11 del naftopirano condensado con indeno. De acuerdo con diversas realizaciones, el segundo grupo de retirada de electrones puede ser fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano,  $-OC(=O)R^8$ ,  $-SO_2X$ , o  $-C(=O)-X$ , X es hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ ,  $-OR^9$ , o  $-NR^{10}R^{11}$ , en el que  $R^8$ ,  $R^9$ ,  $R^{10}$  y  $R^{11}$  son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo monosustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ .

Discusión adicional del material fotocromico que comprende un naftopirano condensado a indeno, un primer grupo que retira electrones y en ciertas realizaciones no limitantes, un segundo grupo que retira electrones, como se expone

anteriormente, se puede encontrar en la Solicitud no Provisional de los EE.UU. de N.º de Serie: 11/314,141, titulada "Photochromic Materials Having Electron-Withdrawing Substituents", presentada al mismo tiempo adjunta al presente documento.

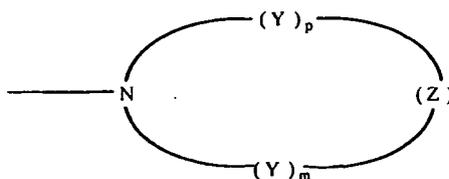
- 5 De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación pueden comprender un naftopirano condensado a indeno en el que el primer grupo que retira electrones enlazado a la posición 6 del mismo puede ser un primer grupo fluoro y el segundo grupo que retira electrones enlazado a la posición 11 del mismo puede ser un segundo grupo fluoro.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación tienen la estructura representada por fórmula (III), dada más adelante.



III

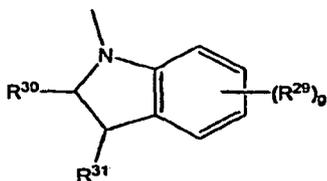
- 10 Con referencia a la estructura (III), "s" puede ser un número entero que varía desde 0 hasta 3 y "q" puede ser un número entero que varía desde 0 hasta 3. Cada R<sup>16</sup> y cada R<sup>17</sup> pueden comprender por cada aparición, por ejemplo, hidrógeno; fluoro; cloro; bromo; perfluoroalquilo; perfluoroalcoxi; ciano; -OC(=O)R<sup>21</sup>; -SO<sub>2</sub>X; -C(=O)-X, en el que X puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -OR<sup>22</sup>, o -NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, en los que R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> y R<sup>24</sup> pueden ser independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo monosustituído, o fenilo disustituído, en los que dichos sustituyentes fenilo pueden ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; fenilo sustituido o insustituido; -OR<sup>25</sup>, en el que R<sup>25</sup> puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) monoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) monoalcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, o monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> sustituido y dichos sustituyentes de fenilo pueden ser alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un fenilo mono-sustituído, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en la que el sustituyente es; un residuo de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un residuo de diamina o derivado del mismo, un residuo de amino alcohol o derivado del mismo, un residuo de poliol o un derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>]-, en los que "t" es el número entero 2, 3, 4, 5 o 6 y "k" es un número entero desde 1 hasta 50, estando conectado el sustituyente a un grupo arilo en otro material fotocromico; o -N(R<sup>26</sup>)R<sup>27</sup>, en el que R<sup>26</sup> y R<sup>27</sup> pueden ser cada uno independientemente, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</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>, en el que dicho grupo arilo es fenilo o naftilo. Alternativamente, R<sup>26</sup> y R<sup>27</sup> pueden venir junto con el átomo de nitrógeno a formar un anillo hetero-bicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o un anillo hetero-tricicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica IVA:



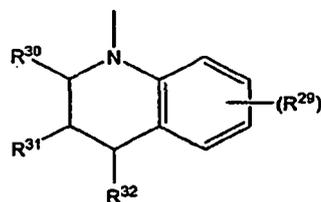
IVA

en el que cada -Y- puede elegirse independientemente para cada aparición a partir de -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>28</sup>)-, -C(R<sup>29</sup>)<sub>2</sub>-,

-CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>29</sup>)(arilo)- y Z es -Y-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>3</sup>)-, o -N(arilo)-, en el que cada R<sup>29</sup> puede ser independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, "m" es un número entero 1, 2 o 3 y "p" es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando "p" es 0, Z es -Y-; un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IVB o IVC.

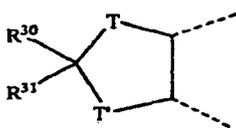


IVB

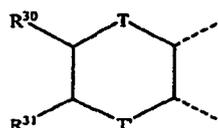


IVC

en las que R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup> pueden ser cada uno independientemente, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, o naftilo, o los grupos R<sup>30</sup> y R<sup>31</sup> pueden formar conjuntamente un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y cada R<sup>29</sup> puede ser independientemente para cada aparición alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoro o cloro y "g" es un número entero 0, 1, 2, o 3; o una amina espirobicíclica C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> insustituida, mono-, o di-sustituida, o una amina espirotríclica C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub> insustituida, mono- y di-sustituida C<sub>4</sub>-C<sub>18</sub>, en la que dichos sustituyentes son independientemente arilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Adicionalmente, un R<sup>16</sup>, grupo en la posición 6 y un grupo R<sup>16</sup> en la posición 7 conjuntamente pueden formar un grupo representado por una de IVD e IVE:



IVD

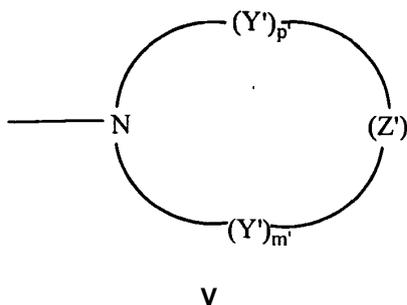


IVE

en las que T y T' pueden ser independientemente cada uno oxígeno en el grupo -NR<sup>26</sup>-, donde R<sup>26</sup>, R<sup>30</sup> y R<sup>31</sup> pueden ser como se exponen anteriormente.

Adicionalmente, con referencia a la estructura (III), R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> pueden ser independientemente, por ejemplo: hidrógeno; hidroxilo; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; alilo; fenilo sustituido o insustituido; bencilo sustituido o insustituido; cloro; fluoro; el grupo -C(=O)W, en el que W puede ser, por ejemplo, hidrógeno, hidroxilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los grupos arilo insustituidos, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi mono- o di-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, fenoxi mono- o di-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, amino, monoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, fenilamino, fenilamino mono- o di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, o fenilamino mono- o di-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido; -OR<sup>33</sup>, en el que R<sup>33</sup> puede ser, por ejemplo, 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>) monoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) mono(alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, 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> monoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) sustituido, cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alilo, o el grupo -CH(R<sup>34</sup>)W', en el que R<sup>34</sup> puede ser hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y W' puede ser CN, CF<sub>3</sub>, o COOR<sup>35</sup>, en el que R<sup>35</sup> puede ser hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>, o R<sup>33</sup> puede ser el grupo, -C(=O)W", en el que W" puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los grupos arilo fenilo o naftilo insustituidos, mono o disustituidos, fenoxi, fenoxi mono-, o di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, fenoxi mono- o di-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, amino, monoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, dialquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)amino, fenilamino, fenilamino mono- o di-alquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, o fenilamino mono- o di-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes de grupos fenilo, bencilo, o arilo pueden ser independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; o un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en el que el sustituyente es: un residuo de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un residuo de diamina o derivado del mismo, un residuo de amino alcohol o derivado del mismo, un residuo de poliolo o derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>]-, en el que "t" es a partir de un número entero 2, 3, 4, 5 o 6 y "k" es un número entero desde 1 hasta 50, estando conectado el sustituyente a un grupo arilo en otro material fotocromico. Alternativamente, R<sup>18</sup> y R<sup>19</sup> pueden formar conjuntamente un grupo oxo, un grupo espiro-carbocíclico que contiene 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo espiro-heterocíclico que contiene 1 a 2 átomos de oxígeno y 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de espirocarbono, estando dichos grupos espiro-carbocíclicos y espiro-heterocíclicos anillados con 0, 1 o 2 anillos bencénicos.

Refiriéndose aún a la estructura (III), R<sup>20</sup> puede ser -NR<sup>36</sup>R<sup>37</sup>, en la que R<sup>36</sup> y R<sup>37</sup> pueden ser cada uno independientemente, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. Alternativamente, R<sup>36</sup> y R<sup>37</sup> pueden venir conjuntamente con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica V:



5 en la que cada -Y' puede ser independientemente para cada aparición -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>38</sup>)-, -C(R<sup>38</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>-, o -C(R<sup>38</sup>)(arilo)- y Z' puede ser -Y'-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>38</sup>)-, o -N(arilo)-, en la que cada R<sup>38</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m' es un número entero 1, 2 o 3 y p' es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando p' es 0, Z' es -Y'.

De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, cuando R<sup>20</sup> es morfolino, R<sup>16</sup>, puede no ser un piperidino 4-sustituido unido a la posición 7 del esqueleto de naftopirano condensado con indeno.

10 De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, el material fotocromico puede comprender una estructura de acuerdo con la estructura (III) donde R<sup>20</sup> puede comprender dialquilamino, morfolino, piperidino, piperidino sustituido, pirrolidino, pirrolidino sustituido, piperizino, o piperizino sustituido. El sustituyente en el resto piperidino, pirrolidino, o piperizino puede comprender alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>). Los sustituyentes alquilo del dialquilamino pueden ser los mismos o diferentes y pueden ser alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

15 De acuerdo con realizaciones no limitantes aún adicionales, el material fotocromico puede comprender una estructura de acuerdo con la estructura (III) donde R<sup>16</sup> puede ser un grupo fluoro localizado en la posición 6 del naftopirano condensado con indeno de estructura (III) y R<sup>17</sup> puede comprender un segundo grupo fluoro localizado en la posición 11 del naftopirano condensado con indeno de estructura (III).

20 Procedimientos no limitantes de elaborar materiales fotocromicos de diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación se pueden discutir con referencia a las figuras 1 y 2. Se pueden encontrar diversos procedimientos para sintetizar compuestos de 7H-benzo[C]fluoren-5-ol adecuados para usar en la presente divulgación, por ejemplo, en la Patente de los Estados Unidos N.º: 6.296.785 en la col. 11, línea 6 hasta la col. 28, línea 35 y los ejemplos; Patente de los Estados Unidos N.º: 5.645.767 en la col. 6, línea 32 a col. 8, línea 32 y los ejemplos; Solicitud de Número de Serie de los EE.UU. N.º: 11/102.280 (presentada el 8 de abril, 2005), párrafos [0069] hasta [0072] y los ejemplos; y la Solicitud de Número de Serie de los EE.UU. N.º: 11/102.279 (presentada el 8 de abril, 2005), párrafos [0099] a [0106] y los ejemplos.

30 Por ejemplo, la figura 1 ilustra un esquema de reacción no limitante para elaborar compuestos 7H-benzo[C]fluoren-5-ol que puede, en ciertas realizaciones no limitantes, tener sustituyentes R' y R'', tales como, por ejemplo un primer y un segundo grupos que retiran electrones. Los compuestos 7H-benzo[C]fluoren-5-ol sustituidos y no sustituidos pueden después hacerse reaccionar adicionalmente, como se representa en la figura 3, con un 1-(4-aminofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol (cuya síntesis general se muestra en la figura 2), como se describe más adelante, para formar materiales fotocromicos que comprenden un 3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento), que comprenden adicionalmente un grupo B unido a la posición 3 del mismo y un grupo B' unido a la posición 3 del mismo, en los que el grupo B y el grupo B' pueden ser según se define y reivindica en el presente documento. Se apreciará que estos esquemas de reacción se presentan para propósitos de ilustración solamente y no se desean para estar limitando en el presente documento. Ejemplos adicionales de procedimientos de elaboración de los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se exponen en los Ejemplos.

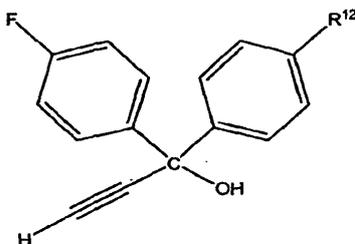
40 En referencia ahora a la figura 1, benzofenona 1, que puede estar sustituida, por ejemplo, con un primer sustituyente R' y/o un segundo sustituyente R'', sufre una condensación de Stobbe con succinato de dimetilo para dar ácido carboxílico 2, como una mezcla de isómeros de doble enlace (cuando R' no es el mismo que R'', la mezcla de isómeros se puede separar en este punto o se toma en consideración directamente para las reacciones subsiguientes y se separa más tarde). El ácido carboxílico 2 se hace reaccionar con anhídrido acético a temperatura elevada para producir naftaleno sustituido 3, donde R\* es acetato. El acetato se hidroliza para dar naftol 4 (R\* = H). El éster de naftol 4 se hace reaccionar con bromuro de metilmagnesio para dar diol 5 tras procesamiento acuoso. El diol 5 se cicla con un ácido sulfónico, tal como, por ejemplo, ácido dodecilsulfónico ("DBSA") para dar el 7H-benzo[C]fluoren-5-ol 6.

En referencia ahora a la figura 2, en la que se presenta una aproximación no limitante al 1-(4-aminofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol, 4,4'-difluorobenzofenona (7) se hace reaccionar con una amina

secundaria HNR<sup>'''</sup>R<sup>''''</sup> para dar la 4-amino-4'-fluorobenzofenona **8**, donde R<sup>'''</sup> y R<sup>''''</sup> pueden ser las mismas que R<sup>36</sup> y R<sup>37</sup>, respectivamente, como se expone y reivindica en el presente documento. Anión acetilida, por ejemplo, acetilida de sodio en dimetilformamida saturada de acetileno, se añade al carbonilo de 4-amino-4'-fluorobenzofenona **8** para dar, tras procesamiento acuoso, 1-(4-aminofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol **9**.

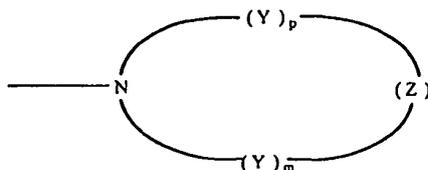
5 En referencia ahora a la figura 3, 7H-benzo[C]fluoren-5-ol **6** (una síntesis del cual se muestra en la figura 1) se puede hacer reaccionar con 1-(4-aminofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol **9** (una síntesis del cual se muestra en la figura 2). La condensación de **6** y **9** está catalizada con un ácido sulfónico, tal como, por ejemplo DBSA o ácido metanosulfónico y proporciona 3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano **10**, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, que comprenden un grupo B unido a la posición 3 del mismo y un grupo B' unido a la posición 3 del mismo, en las que el grupo B y el grupo B' se pueden definir según se reivindica en el presente documento. Un experto en la técnica reconocerá que diversas modificaciones de materiales, reactivos y/o condiciones de reacción pueden hacerse para los esquemas de reacción expuestos en las figuras 1-3 para proporcionar las diversas realizaciones no limitantes de los materiales fotocromáticos que comprenden naftopiranos condensados con indeno sustituidos, como se expone y reivindica en el presente documento y que tales modificaciones están dentro del alcance de la invención de la presente divulgación.

Como se explica anteriormente, la síntesis de los materiales fotocromáticos de la presente divulgación puede incluir reacción de 7H-benzo[C]fluoren-5-ol **6** sustituido o no sustituido con un 1-(4-aminofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol **9**. Adicionalmente, el grupo amino del 1-(4-aminofenil)-1-(4-fluorofenil)-2-propin-1-ol **9** puede sustituirse como se expone en el presente documento. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, la presente divulgación proporciona un compuesto químico representado por la estructura (VI):



VI

donde el grupo B puede ser un sustituyente 4-fluorofenilo y el grupo B' representa un sustituyente fenilo 4-sustituido donde el sustituyente R<sup>12</sup> puede ser -NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>. De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> pueden ser cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> pueden venir conjuntamente con el átomo de nitrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica II:



II

en la que cada -Y- puede elegirse independientemente para cada aparición a partir de -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>15</sup>)-, -C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>15</sup>)(arilo)- y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>3</sup>)-, o -N(arilo)-, en el que cada R<sup>15</sup> puede ser independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada arilo puede ser independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3 y p es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando p es 0, Z es -Y.

35 De acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de 2-propil-1-ol de estructura VI, R<sup>12</sup> puede comprender dialquilamino, morfolino, piperidino, piperidino sustituido, pirrolidino, pirrolidino sustituido, piperizino, o piperizino sustituido. Los sustituyentes en el resto piperidino, pirrolidino, o piperizino pueden comprender, por ejemplo, alquilo (C<sub>r</sub>C<sub>6</sub>). Los sustituyentes alquilo del dialquilamino pueden ser los mismos o diferentes y pueden ser alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

Ciertas realizaciones no limitantes distintas de los materiales fotocromáticos de la presente divulgación pueden representarse por el nombre químico según se determina, al menos en parte, por el sistema IUPAC de nomenclatura. Los materiales fotocromáticos contemplados por la presente divulgación incluyen:

(a) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

- (b) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-metilpiperidino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 (f) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-metilpiperidino)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (g) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperizino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperizino)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (i) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-pirrolidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 (j) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-pirrolidinofenil)-6,11-dimetil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (k) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N,N-dietilamino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- (l) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N,N-dietilamino)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

15 Los materiales fotocromicos de la presente divulgación, por ejemplo, materiales fotocromicos que comprenden un naftopirano condensado con indeno que comprende un grupo B unido a la posición 3 de los mismos y un grupo B' unido a la posición 3 de los mismos, en los que el grupo B es un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' es un grupo fenilo 4-sustituido, en el que el sustituyente en la posición 4 del grupo fenilo 4-sustituido es -NR<sup>2</sup>, como se expone en el presente documento, se puede usar en aquellas aplicaciones en las que los materiales fotocromicos se pueden emplear, tales como, elementos ópticos, por ejemplo, un elemento oftálmico, un elemento de presentación, una ventana, un espejo, un elemento celular de cristal líquido activo, o un elemento celular de cristal líquido pasivo. Como se usa en el presente documento, el término "óptico" quiere decir que pertenece a o está asociado con luz y/o visión. Como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" quiere decir que pertenece a o está asociado con el ojo y la visión. Como se usa en el presente documento, el término "presenta" quiere decir la representación visible o legible por máquina de información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Ejemplos no limitantes de presentación incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, tales como marcas de seguridad. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" quiere decir una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Ejemplos no limitantes de ventanas incluyen parabrisas de aeronaves y de automoción, transparencias de automoción y de aeronaves, por ejemplo, techos en T, luces laterales y retroiluminaciones, filtros, celosías e inversores ópticos. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" quiere decir una superficie que refleja especularmente una gran fracción de luz incidente. Como se usa en el presente documento, el término "célula de cristal líquido" hace referencia a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ordenarse. Un ejemplo limitante de un elemento de célula de cristal líquido es una presentación de cristal líquido.

35 En ciertas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación pueden usarse en un elemento oftálmico, tal como, lentes correctoras, incluyendo lentes de visión simple o lentes de multivisión, que pueden ser bien lentes de multivisión segmentadas o bien lentes de multivisión no segmentadas (tales como, pero no limitadas a, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), lentes no correctivas, una lente de aumento, una visera, anteojos de protección y una lente para un instrumento óptico, tal como una lente de cámara o de telescopio. En otras realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos de la presente divulgación se pueden usar en películas de plástico y en láminas, tejidos y revestimientos.

45 Adicionalmente, se contempla que los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se pueden usar cada una sola, en combinación con otros materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, o en combinación con un material fotocromico convencional complementario apropiado. Por ejemplo, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se pueden usar en conjunción con materiales fotocromicos convencionales que tienen absorción máxima activada dentro del intervalo de aproximadamente 400 a aproximadamente 800 nanómetros. Adicionalmente, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se pueden usar en conjunción con un material fotocromico polimerizable convencional complementario o compatibilizado, tal como por ejemplo, los divulgados en las Patentes de los Estados Unidos N.ºs: 6.113.814 (en la col. 2, línea 39 hasta la col. 8, línea 41) y 6.555.028 (en la col. 2, línea 65 hasta la col. 12, línea 56).

50 Como se explica anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, las composiciones fotocromicas pueden contener una mezcla de materiales fotocromicos. Por ejemplo,

aunque no limitantes en el presente documento, las mezclas de los materiales fotocromicos se pueden usar para alcanzar ciertos colores activados tales como un gris cerca del neutro o un marrón cerca del neutro. Véase, por ejemplo, la Patente de los EE.UU. N.º: 5.645.767, col. 12, línea 66 hasta col. 13, línea 19, que describe los parámetros que definen colores grises y marrones neutros.

- 5 Diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento proporcionan una composición fotocromica que comprende un material orgánico, siendo dicho material orgánico al menos uno de material polimérico, un material oligomérico y material monomérico y un material fotocromico de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes expuestas anteriormente incorporadas en al menos una porción del material orgánico. De acuerdo con  
10 diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, el material fotocromico se puede incorporar en una porción del material orgánico por al menos uno de mezclar y enlazar el material fotocromico con el material orgánico o un precursor del mismo. Como se usa en el presente documento con referencia a la incorporación de materiales fotocromicos en un material orgánico, los términos "mezclar" y "mezclado" quieren decir que el material fotocromico está entremezclado o entreverado con al menos una porción del material orgánico, pero no enlazado al material orgánico. Adicionalmente, como se usa en el presente documento con referencia a la incorporación de  
15 materiales fotocromicos en un material orgánico, los términos "enlazar" o "enlazado" quieren decir que el material fotocromico está unido en una porción del material orgánico o de un precursor del mismo.

Como se explica anteriormente, las composiciones fotocromicas de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento pueden comprender un material orgánico elegido de un material polimérico, un material oligomérico y/o un material monomérico. Ejemplos de materiales poliméricos que se pueden usar en  
20 conjunción con realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento incluyen, sin limitación: polímeros de monómeros de bis(alilcarbonato), monómeros de dimetilacrilato de dietilenglicol; monómeros de diisopropenilbenceno; 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 acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado, tales como monómeros de propano triacrilato de trimetilol etoxilado; monómeros de acrilato de uretano, monómeros de vinilbenceno; y estireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados  
25 incluyen polímeros de monómeros de acrilato y/o de metacrilato polifuncionales, por ejemplo, mono-, di- o multi-funcionales; poli(alquil C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> metacrilatos), tales como poli(metilmetacrilato); dimetacrilato de poli(oxialquenileno); poli(metacrilatos de fenol alcoxilados); acetato de celulosa; triacetato de celulosa; acetato propionato de celulosa; acetato butirato de celulosa; poli(vinilacetato); poli(vinilalcohol); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); poliuretanos; politiuretanos; policarbonatos termoplásticos; poliésteres; poli(tereftalato de etileno); poliestireno; poli(α-metilestireno); copolímeros de estireno y metacrilato de metilo; copolímeros de estireno y acrilonitrilo; polivinilbutiral; y polímeros de dialilideno pentaeritritol, en particular copolímeros con monómeros de poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, dietilenglicol bis(carbonato de alilo) y monómeros de acrilato, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo. También se contemplan copolímeros de los monómeros, combinaciones y mezclas de los  
30 polímeros mencionados y copolímeros con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos en redes interpenetrantes.

Adicionalmente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en las que se desea la transparencia de la de la composición fotocromica, el material orgánico puede ser un material polimérico transparente. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el material polimérico puede ser un material polimérico ópticamente  
40 transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tal como la resina derivada de bisfenol A y fosgeno, que se vende con el nombre comercial, LEXAN®; un poliéster, tal como el material vendido con el nombre comercial, MYLAR®; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material vendido con el nombre comercial, PLEXIGLAS®; y polimerizados de un monómero de poliol(carbonato de alilo), especialmente dietilenglicol bis(carbonato de alilo), monómero que se vende con el nombre comercial CR-39®; y polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea uretano), que se preparan, por ejemplo, por la reacción de un oligómero de poliuretano y un agente de curación de diamina, una composición de un polímero tal que se vende con el nombre comercial TRIVEX® por PPG Industries, Inc. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos incluyen polimerizados de copolímeros de un poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, con otros materiales monoméricos  
45 co-polimerizables, tales como, pero no limitados a: copolímeros con acetato de vinilo, copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad de diacrilato terminal y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya porción terminal contiene grupos funcionales alilo o acrililo. Aún otros materiales adecuados incluyen, sin limitación, poli(acetato de vinilo), polivinilbutiral, poliuretano, politiuretanos, polímeros elegidos de monómeros de de dimetilacrilato 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 y monómeros de triacrilato de trimetilopropano, acetato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirano de celulosa, poliestireno y co-polímeros de estireno con metacrilato de metilo, acetato de vinilo y acrilonitrilo. De acuerdo con una realización no limitante, el material polimérico pueden ser resinas ópticas vendidas por PPG Industries, Inc. con la designación CR, tales como, por ejemplo, CR-307, CR-407 y CR-607.

De acuerdo con cierta realización específica no limitante, el material orgánico puede ser un material polimérico elegido de poli(carbonato), copolímeros de etileno y de acetato de vinilo; copolímeros de etileno, acetato de vinilo y alcohol  
60 vinílico (tales como los que resultan de la saponificación parcial de copolímeros de etileno y de acetato de vinilo), butirato acetato de celulosa; poli(uretano); poli(acrilato); poli(metacrilato); epoxis; polímeros funcionales de

aminoplastos; poli(anhídrido); poli(urea uretano); polímeros funcionales de N-alcoximetil(met)acrilamida; poli(siloxano); poli(silano); y combinaciones y mezclas de los mismos.

5 Diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento proporcionan artículos fotocromáticos que comprenden un sustrato y un material fotocromático de acuerdo con cualquiera de las realizaciones no limitantes discutidas anteriormente conectadas a o incorporadas en una porción del sustrato. Como se usa en el presente documento, el término "conectado a" quiere decir asociado con , bien directa o bien indirectamente por otro material o estructura. En una realización no limitante, los artículos fotocromáticos de la presente divulgación pueden ser un elemento óptico, por ejemplo, pero no limitado a, un elemento oftálmico, un elemento de presentación, una ventana, un espejo, un elemento de célula de cristal líquido activo y un elemento de célula de cristal líquido y un elemento de célula de cristal líquido pasivo. En ciertas realizaciones no limitantes, el artículo fotocromático es un elemento oftálmico, por ejemplo, pero no limitado a, lentes correctoras, incluyendo lentes de visión simple o lentes de multivisión, que pueden ser bien lentes de multivisión segmentadas o bien lentes de multivisión no segmentadas (tales como, pero no limitadas a, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), lentes no correctivas, una lente de aumento, una visera, anteojos de protección y una lente para un instrumento óptico.

15 De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento en las que el sustrato del artículo fotocromático comprende un material polimérico, el material fotocromático puede estar conectado a al menos una porción del sustrato incorporando el material fotocromático dentro de al menos una porción del material polimérico de sustrato, o al menos una porción del material oligomérico o monomérico del que está formado el sustrato. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromático se puede incorporar en el material polimérico del sustrato por el procedimiento de moldeado in situ. Adicionalmente o alternativamente, el material fotocromático puede incorporarse en al menos una porción del material polimérico del sustrato por inhibición. El embebido y el procedimiento de moldeado in situ se explican anteriormente.

25 De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el material fotocromático puede conectarse al menos a una porción del sustrato del artículo fotocromático como parte de un revestimiento que está conectado a al menos una porción de un sustrato. De acuerdo con esta realización no limitante, el sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero no limitado a, un sustrato de vidrio). Adicionalmente, el material polimérico se puede incorporar dentro de al menos una porción de la composición de revestimiento antes de la aplicación de revestimiento al sustrato, o alternativamente, una composición de revestimiento se puede aplicar al sustrato, al menos parcialmente ajustada y a partir de ahí el material fotocromático puede embeberse en al menos una porción del revestimiento. Como se usa en el presente documento, los términos "ajustar" y "ajustando" incluyen, sin limitación , curar, polimerizar, reticular, enfriar y secar.

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

35 El revestimiento al menos parcial que comprende un material fotocromático puede estar conectado directamente al sustrato, por ejemplo, aplicando directamente una composición de revestimiento que comprende un material fotocromático en al menos una porción de una superficie del sustrato y ajustando al menos parcialmente la composición de revestimiento. Adicionalmente o alternativamente, el revestimiento al menos parcial que comprende un material fotocromático puede estar conectado al sustrato, por ejemplo, a través de uno o más revestimientos adicionales. Por ejemplo, aunque no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, se puede aplicar una composición de revestimiento adicional a al menos una porción de la superficie del sustrato, al menos parcialmente ajustada y a partir de ahí la composición de revestimiento que comprende un material fotocromático se puede aplicar sobre el revestimiento adicional y al menos parcialmente ajustado. Los procedimientos no limitantes de aplicar composiciones de revestimiento se explican en el presente documento más adelante.

45 Ejemplos no limitantes de revestimientos y películas adicionales que se pueden usar en conjunción con los artículos fotocromáticos divulgados en el presente documento incluyen revestimientos cebadores o de compatibilización, revestimientos protectores, incluyendo revestimientos transicionales, revestimientos resistentes a la abrasión y revestimiento distinto que protege contra los efectos de productos químicos de reacción de polimerización y/o protege contra deterioro debido a condiciones ambientales tales como humedad, calor, luz ultravioleta, oxígeno (por ejemplo revestimientos que escudan contra los rayos ultravioleta y revestimientos que sirven de barrera frente al oxígeno), revestimientos antirreflectores, revestimiento fotocromático convencional; y revestimientos polarizantes y películas extendidas polarizantes; y combinaciones de los mismos.

55 Ejemplos no limitantes de revestimientos cebadores o de compatibilización que se pueden usar en conjunción con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento incluyen revestimientos que comprenden agentes de acoplamiento, al menos hidrolizados parciales de agentes de acoplamiento y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento "agente de acoplamiento" quiere decir un material que tiene un grupo capaz de reaccionar, unirse y/o asociarse con un grupo sobre una superficie. Los agentes de acoplamiento de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento pueden incluir productos organometálicos

tales como silanos, titanatos, circonatos aluminatos aluminatos de circonio, hidrolizados de los mismos y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento la frase "hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento" quiere decir que algunos de todos los grupos hidrolizables del agente de acoplamiento están hidrolizados. Otros ejemplos no limitantes de revestimientos cebadores que son adecuados para usar en conjunción con los diversos elementos no limitantes divulgados en el presente documento incluyen aquellos revestimientos cebadores descritos en la Patente de los Estados Unidos 6.025.026 en col. 3, línea 3 hasta col. 11, línea 40 y la Patente de los Estados Unidos 6.150.430 en col. 2, línea 39 hasta col. 7, línea 58.

Como se usa en el presente documento, el término "revestimiento transicional" quiere decir un revestimiento que ayuda en crear un gradiente en propiedades entre dos revestimientos. Por ejemplo, aunque no limitante en el presente documento, se puede añadir un revestimiento transicional en crear un gradiente de dureza entre un revestimiento relativamente duro (tal como un revestimiento resistente a la abrasión) y un revestimiento relativamente blando (tal como un revestimiento fotocromático). Ejemplos no limitantes de revestimientos transicionales incluyen películas finas basadas en acrilato, curadas por radiación, como se describe en la Publicación de Solicitud de Patente 2003/0165686 en párrafos [0079]-[0173].

Como se usa en el presente documento el término "revestimiento resistente a la abrasión" se refiere a un material polimérico protector que demuestra una resistencia a la abrasión que es mayor que un material de referencia estándar, por ejemplo, un polímero hecho de monómero CR-39® disponible de PPG Industries, Inc, como se puso a prueba en un procedimiento comparable al Procedimiento de Prueba Estándar de ASTM F-735 para Resistencia a Abrasión de Plásticos y Revestimientos transparentes Usando el Procedimiento de Arena Oscilante. Ejemplos no limitantes de revestimientos resistentes a la abrasión incluyen revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden organosilanos, organosiloxanos, revestimientos resistentes a la abrasión basados en materiales inorgánicos tales como sílice, titanía y/o zirconia y revestimientos resistentes a la abrasión orgánicos del tipo que son curables por luz ultravioleta.

Ejemplos no limitantes de revestimientos antirreflectantes incluyen revestimientos monocapa, multicapa de óxidos metálicos, fluoruros metálicos u otros materiales tales que se pueden depositar sobre los artículos divulgados en el presente documento (o sobre películas que se autorrespaldan que se aplican a los artículos), por ejemplo, por deposición en el vacío, pulverización catódica, etc.

Ejemplos no limitantes de revestimientos fotocromáticos convencionales incluyen, pero no se limitan a, revestimientos que comprenden materiales fotocromáticos de revestimiento.

Ejemplos no limitantes de revestimientos polarizantes y películas extendidas polarizantes incluyen, pero no se limitan a, revestimientos (tales como los descritos en la Publicación de Solicitud de Patente de los EE.UU. N.º: 2005/0151926) y películas extendidas que comprenden compuestos dicróicos que se conocen en la técnica.

Como se explica en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, un revestimiento adicional al menos parcial o una película pueden formarse sobre el sustrato antes de formar el revestimiento que comprende el material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento sobre el sustrato. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes un revestimiento cebador o revestimiento de compatibilización puede formarse sobre el sustrato antes de aplicar la composición de revestimiento que comprende el material fotocromático. Adicionalmente o alternativamente, un revestimiento al menos parcial adicional puede formarse sobre el sustrato después de formar revestimiento comprendiendo el material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento sobre el sustrato, por ejemplo, como un sobrerrevestimiento sobre el revestimiento fotocromático. Por ejemplo, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes, se puede formar un revestimiento transicional sobre el revestimiento que comprende el material fotocromático y el revestimiento resistente a la abrasión se puede formar sobre el revestimiento transicional.

Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante se proporciona un artículo fotocromático que comprende un sustrato (tal como, pero no limitado a un sustrato de lente oftálmica plano-cóncava o a un sustrato de lente oftálmica plano-convexa), que comprende un revestimiento resistente a la abrasión en al menos una porción de una superficie del mismo; un revestimiento cebador o de compatibilización sobre al menos una porción del revestimiento resistente a la abrasión; un revestimiento fotocromático que comprende un material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento sobre al menos una porción del revestimiento cebador o de compatibilización; un revestimiento transicional sobre al menos una porción del revestimiento fotocromático; y un revestimiento resistente a la abrasión sobre al menos una porción del revestimiento transicional. Adicionalmente, de acuerdo con esta realización no limitante, el artículo fotocromático puede comprender también, por ejemplo, un revestimiento antirreflectivo que está conectado a una superficie del sustrato y/o a un revestimiento polarizante o película polarizante que está conectada a una superficie del sustrato.

Los procedimientos no limitantes de elaborar composiciones fotocromáticas y artículos fotocromáticos, tales como elementos ópticos, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se discutirán ahora. Una realización no limitante proporciona un procedimiento de elaboración de una composición

fotocrómica, comprendiendo el procedimiento incorporar un material fotocrómico en al menos una porción de un material orgánico. Procedimientos no limitantes de incorporar materiales fotocrómicos dentro de un material orgánico incluyen, por ejemplo, mezclar el material fotocrómico dentro de una solución o fusión de un material polimérico, oligomérico o monomérico y subsiguientemente al menos ajustar parcialmente el material polimérico, oligomérico, o monomérico (con o sin enlazar el material fotocrómico al material orgánico); y embeber el material fotocrómico dentro del material orgánico (con o sin enlazar el material fotocrómico al material orgánico).

Otra realización no limitante proporciona un procedimiento de elaboración de un artículo fotocrómico que comprende conectar un material fotocrómico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes discutidas anteriormente con al menos una porción de un sustrato. Por ejemplo, si el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocrómico puede estar conectado a al menos una porción del sustrato por al menos uno del procedimiento de moldeado in situ y por embebido. Por ejemplo, en el procedimiento de moldeado in situ, el material fotocrómico puede estar mezclado con una solución o fusión polimérica, u otra solución o mezcla oligomérica y/o monomérica, que se moldean subsiguientemente dentro de un molde que tiene una forma deseada y se ajustan al menos parcialmente para formar el sustrato. Opcionalmente, de acuerdo con esta realización no limitante, el material fotocrómico puede estar unido a una porción del material polimérico del sustrato, por ejemplo, por copolimerización con un precursor monomérico del mismo. En el procedimiento de embebido, el material polimérico puede difundirse dentro del material polimérico del sustrato después de que este se forme, por ejemplo, sumergiendo un sustrato en una solución que contiene el material fotocrómico, con o sin calentamiento. A partir de ahí, aunque no se requiera, el material fotocrómico puede estar unido con el material polimérico.

Otras realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento propocionan un procedimiento de elaboración de un elemento óptico que comprende conectar un material fotocrómico a al menos un porción de un sustrato por al menos uno de moldeado en molde, revestimiento y laminación. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocrómico puede estar conectado a al menos una porción de un sustrato por moldeado en molde. De acuerdo con esta realización no limitante, una composición de revestimiento que comprende el material fotocrómico, que puede ser una composición de revestimiento líquido o una composición de revestimiento en polvo, se aplica a la superficie de un molde y se ajusta al menos parcialmente. A partir de ahí, una solución o fusión polimérica, o una solución o mezcla oligomérica o polimérica se moldea sobre el revestimiento y se ajusta al menos parcialmente. Después de ajustar, el sustrato revestido se retira del molde. Ejemplos no limitantes de revestimientos en polvo en los que los materiales fotocrómicos de acuerdo con diversas realizaciones divulgadas en el presente documento se pueden emplear como se exponen en la Patente de los EE.UU. N.º: 6.068.797 en la col. 7, línea 50 hasta la col. 19, línea 42.

De acuerdo con aún otra realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico tal como vidrio, el material fotocrómico puede conectarse a al menos una porción de un sustrato por revestimiento. Ejemplos no limitantes de procedimientos de revestimiento adecuados incluyen revestimiento por centrifugación, revestimiento por pulverización (por ejemplo, usando un revestimiento líquido o un revestimiento en polvo), revestimiento de cortina, revestimiento con rollo, revestimiento por centrifugación y pulverización, sobremoldeo y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocrómico se puede conectar al sustrato por sobremoldeo. De acuerdo con esta realización no limitante, una composición de revestimiento que comprende el material fotocrómico (que puede ser una composición de revestimiento líquido o una composición de revestimiento en polvo como de explica previamente) se puede aplicar a un molde y después el sustrato se puede situar en el molde de tal forma que el sustrato pone en contacto el revestimiento causando que este se disperse sobre al menos una parte de la superficie del sustrato. A partir de ahí, la composición de revestimiento puede ajustarse al menos parcialmente y el sustrato revestido puede retirarse del molde. Alternativamente, el sobremoldeo puede hacerse situando el sustrato en un molde tal que se define una región abierta entre el sustrato y el molde y a partir de ahí inyectando una composición de revestimiento que comprende el material fotocrómico en la región abierta. A partir de ahí, la composición de revestimiento puede ajustarse al menos parcialmente y el sustrato revestido puede retirarse del molde.

Adicionalmente o alternativamente, una composición de revestimiento (con o sin un material fotocrómico) se puede aplicar a un sustrato (por ejemplo, por cualquiera de los procedimientos precedentes), la composición de revestimiento puede ajustarse al menos parcialmente y a partir de ahí, un material fotocrómico puede embeberse en la composición de revestimiento(como se explica previamente)).

De acuerdo con todavía otra realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico tal como vidrio, el material fotocrómico puede conectarse a al menos una porción de un sustrato por laminación. De acuerdo con esta realización no limitante, una película que comprende el material fotocrómico puede adherirse o conectarse de otro modo al menos a una porción del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. A partir de ahí, si se desea, se puede aplicar un segundo sustrato sobre la primera superficie y los dos sustratos pueden laminarse conjuntamente (es decir, por la aplicación de calor y presión) para formar un elemento en el que la película que comprende el material fotocrómico se interpone entre los dos sustratos. Los procedimientos de formación de películas que comprenden un material fotocrómico pueden incluir por ejemplo y sin limitación, combinar un material fotocrómico con una solución polimérica o solución oligomérica o mezcla oligomérica, moldear o extrudir una película de los mismos y si se requiere, ajustar al menos parcialmente la película. De forma adicional o

alternativa, se puede formar una película (con o sin un material fotocromico) y se puede embeber con el material fotocromico (como se explica anteriormente).

Adicionalmente, diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento contemplan el uso de diversas combinaciones de los procedimientos precedentes para formar artículos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento. Por ejemplo y sin limitación en el presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, se puede conectar un material fotocromico a sustrato por incorporación en un material orgánico del que está formado el sustrato (por ejemplo, usando el procedimiento de moldeado in situ y/o embebido) y a partir de ahí un material fotocromico (que puede ser el mismo o diferente del material fotocromico mencionado anteriormente) puede conectarse a una parte del sustrato usando los procedimientos de moldeado en molde y/o los procedimientos de laminación discutidos anteriormente.

Adicionalmente, se apreciará por los expertos en la técnica que las composiciones fotocromicas y los artículos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento pueden comprender adicionalmente otros aditivos que ayudan en el procesamiento y/o actuación de la composición o artículo. Ejemplos no limitantes de tales aditivos incluyen fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de polimerización, disolventes, fotoestabilizadores (tales como, pero no limitados a, absorbedores de luz ultravioleta y fotoestabilizadores, tales como fotoestabilizadores de amina impedida (HALS)), estabilizadores de calor, agentes de liberación del molde, agentes de control de reología, agentes de nivelación (tales como, pero no limitados a, tensioactivos), aceptores de radicales libres, promotores de adhesión (tales como diacrilato de hexanodiol y agentes de acoplamiento) y combinaciones y mezclas de los mismos.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los materiales fotocromicos descritos en el presente documento se pueden usar en cantidades (o proporciones) tales que el material orgánico o sustrato dentro del que se incorporan o conectan de otro modo los materiales fotocromicos presenta propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, la cantidad y tipos de materiales fotocromicos se pueden seleccionar de tal forma que el material o sustrato orgánico puede ser transparente o incoloro cuando el material fotocromico está en la forma cerrada (es decir, en el estado blanqueado o inactivado) y puede presentar un color resultante deseado cuando el material fotocromico está en la forma abierta (es decir, cuando se activa por radiación actínica). La cantidad precisa del material fotocromico a utilizarse en las diversas composiciones y artículos fotocromicos descritos en el presente documento no es crítica dado que se usa una cantidad suficiente para producir el efecto deseado. Se debe apreciar que la cantidad particular del material fotocromico usado puede depender de una diversidad de factores, tales como pero ni limitados a, las características de absorción del material fotocromico, el color e intensidad del color deseado tras la activación y el procedimiento usado para incorporar o conectar el material fotocromico al sustrato. Aunque no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento, la cantidad del material fotocromico que se incorpora en un material orgánico puede variar desde el 0,01 hasta el 40 por ciento en peso en base al peso del material orgánico.

Diversas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se ilustrarán en los siguientes ejemplos no limitantes.

### **Ejemplos**

En la Parte I de los Ejemplos, los procedimientos sintéticos usados para elaborar materiales fotocromicos de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes divulgadas en el presente documento se exponen en los ejemplos 1-4. En la Parte II, la formación de chips de prueba de metacrilato que incorporan ciertos materiales fotocromicos como se describen en el presente documento, junto con materiales fotocromicos comparativos y procedimientos de prueba para determinar velocidad de regulación ( $T_{1/2}$ ), longitud de onda de absorbancia máxima y densidad óptica saturada se describen.

### **Parte I: procedimientos de síntesis**

#### **Ejemplo 1**

##### Etapa 1

Se añadieron piperidina (23,4 gramos ("g")), 4,4'-difluorobenzofenona (60 g), trietilamina (30,6 g) a un matraz de reacción conteniendo 100 mililitros ("ml") de dimetilsulfóxido. La mezcla resultante se calentó a 105 °C y se agitó durante toda una noche en una atmósfera de nitrógeno. Después de agitar durante 24 horas a 105 °C, la reacción se vertió en 1400 ml de agua con agitación vigorosa para ver precipitar aparte un sólido marrón claro. El sólido se filtró, se lavó con agua y se secó abierto al aire para obtener 79,5 g del producto deseado, 4-fluoro-4'-piperidinobenzofenona. Este material se usó en la etapa siguiente sin purificación adicional.

##### Etapa 2

El producto de la etapa 1, 4-fluoro-4'-piperidinobenzofenona (78 g) se añadió a una matraz de reacción conteniendo 500 ml de *N,N*-dimetilformamida saturada con acetileno. La mezcla resultante se agitó usando un agitador mecánico a

temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió acetilida de sodio en xilenos/aceite mineral (73,5 g de un 18 % en solución en peso) durante treinta minutos a la mezcla de reacción mientras se agita. Después de agitar durante una hora a temperatura ambiente, la reacción se llevó a cabo en 4 l de agua con agitación vigorosa para ver un sólido marrón amarillento precipitar aparte. El sólido se filtró, se lavó con agua y se secó abierto al aire para obtener 85 g del producto deseado, 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol. Este material se usó en la etapa 7 sin purificación adicional.

### Etapa 3

Se pesó t-butoxido de potasio (68,8 g) en un matraz de reacción equipado con un agitador mecánico, situado en una atmósfera de nitrógeno y se añadieron 700 ml de tolueno seguidos por 4,4'-difluorobenzofenona (100 g). La mezcla de reacción se agitó mecánicamente y se calentó a 70 °C. Se añadió una solución de succinato de dimetilo (80 g) en 100 ml de tolueno a la mezcla de reacción durante un periodo de 60 minutos. La mezcla de reacción se calentó a 70 °C durante 4 horas. Después de enfriar a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en 500 ml de agua y la fase de tolueno se descartó. La fase acuosa se extrajo con éter dietílico (1 x 400 ml) para retirar los productos neutros y después acidificar la fase acuosa con HCl concentrado. Un sólido aceitoso amarillo parduzco se obtuvo a partir de la fase acuosa y se extrajo con 3 x 300 ml de acetato de etilo. Las fases orgánicas se combinaron, se lavaron con solución de NaCl saturada (1 x 500 ml) y se secaron sobre sulfato de magnesio anhidro. La retirada del disolvente por evaporación rotatoria proporcionó 122 g de ácido 4,4-di(4-fluorofenil)-3-metoxicarbonil-3-butenico como un sólido aceitoso parduzco. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la etapa siguiente.

### Etapa 4

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

### Etapa 5

Se combinaron 1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6-fluoronaftaleno de la etapa 4 (110 g) y 400 ml de metanol en un matraz de reacción. Se añadieron 5 ml de ácido clorhídrico concentrado y se calentaron a reflujo durante 4 horas en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y después a 0 °C. Se obtuvieron cristales blancos del producto deseado (1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxi-6-fluoronaftaleno, 65 g) y se filtraron subsiguientemente y se secaron al vacío. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la etapa siguiente.

### Etapa 6

El producto de la etapa 5 (1-(4-fluorofenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxi-6-fluoronaftaleno, 39,4 g) se añadió a un matraz de reacción conteniendo 300 ml de tetrahydrofurano. La mezcla resultante se enfrió en un baño de agua helada y se agitó en una atmósfera de nitrógeno. 167 ml de una solución de bromuro de metilmagnesio (3M en éter dietílico) se añadieron gota a gota durante treinta minutos. La mezcla de reacción amarilla resultante se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante toda una noche. La mezcla de reacción se vertió en 400 ml de agua y se neutralizó con HCl concentrado hasta que fue ácida. La mezcla se extrajo con tres porciones de 300 ml de éter y las porciones orgánicas se combinaron y lavaron con 1 l de solución de NaCl saturada. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se concentra por evaporación rotatoria. El aceite marrón resultante (37,8 g) se transfirió dentro de un recipiente de reacción (ajustado con una trampa de Dean-Stark) conteniendo 300 ml de xileno al que se añadieron cinco gotas de ácido dodecilbensulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 3 horas y se enfrió. El xileno se retiró por medio de evaporación rotatoria para proporcionar 35 g de 3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno como un aceite marrón claro. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la etapa siguiente.

### Etapa 7

El producto de la etapa 6 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 5,55 g), el producto de la etapa 2 (1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol, 5,8 g), 8 gotas de ácido metanosulfónico y 250 ml de cloroformo se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperaturas de reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, se añadieron 3,0 g adicionales del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol y 8 gotas de ácido dodecilbensulfónico a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó a 50 °C durante toda una noche y después se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 250 ml de una solución de bicarbonato y 250 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio y se concentro por evaporación rotatoria. El residuo se cromatografió en una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano y de acetato de etilo (95/5) como el eluyente. Las reacciones fotocromicas se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener un sólido blanco azulado (8,0 g). La espuma blanca azulada se purificó

adicionalmente por precipitación a partir de metanol para proporcionar 3,5 g de un sólido blanco verdoso. Un espectro de RMN mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Ejemplo 2

### 5 Etapa 1

El producto del ejemplo 1, etapa 2 en la Patente de los Estados Unidos 5.645.767 (1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno, 50 g) se añadió a un matraz de reacción conteniendo 500 ml de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se enfrió en un baño de agua helada y se agitó en una atmósfera de nitrógeno. 703 ml de una solución de cloruro de metilmagnesio (1 M en tetrahidrofurano) se añadieron gota a gota durante 10 cuarentaicinco minutos. La mezcla de reacción amarilla resultante se agitó a 0 °C durante 2 horas y se calentó lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en 2 l de una mezcla de hielo/agua. El éter etílico (1 l) se añadió y las fases se separaron. La fase acuosa se extrajo con dos porciones de 500 ml de éter y las porciones orgánicas se combinaron y lavaron con 1 l de agua. La fase orgánica se seca sobre sulfato de sodio anhidro y se concentra por evaporación rotatoria. El aceite resultante se transfirió dentro de un recipiente de reacción (ajustado con una trampa de Dean-Stark) conteniendo 500 ml de tolueno al que se añadieron diez gotas de ácido 15 dodecibencensulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas y se enfrió. El tolueno se retiró por medio de evaporación rotatoria para proporcionar 40.2 g de un sólido amarillo claro. Un espectro de RMN mostró que el producto tiene una estructura consistente con 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno. Este material no se purificó adicionalmente sino que se usó directamente en la etapa siguiente.

### 20 Etapa 2

El producto de la etapa 1, 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno (6,0 g), el producto de ejemplo 1, etapa 2, 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol (7,1 g), siete gotas de ácido metanosulfónico y 250 ml de cloroformo se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperaturas de reflujo. Después de dos horas, se añadieron 2,0 g adicionales de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol y cuatro gotas de ácido metanosulfónico a la 25 mezcla de reacción. Esto se siguió por otra adición de 1,0 g del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol y de cuatro gotas de ácido metanosulfónico después de otras dos horas. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 6 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 200 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturada y 200 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio y se concentro por evaporación rotatoria. El residuo se cromatografió en una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano y de acetato de etilo (93/7) como el eluyente. Las fracciones fotocromicas se 30 recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener un sólido azulado (11 g). El sólido azul se purificó adicionalmente por cristalización a partir de una mezcla 1:1 de éter dietílico y hexano para proporcionar 9,2 g de un sólido blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno [2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### 35 Ejemplo 3

El producto del ejemplo 1, etapa 6 (3,9-difluoro-7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno, 5,0 g), el producto de la etapa 2 (1-(4-fluorofenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol, 5,3 g), 7 gotas de ácido metanosulfónico y 200 ml de cloroformo se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperaturas de reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Después de una hora, se añadieron 5,0 g adicionales del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol a 40 la mezcla de reacción y el calentamiento continuó. Después de dos horas, se añadieron 2,0 g adicionales del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol y 4 gotas de ácido metanosulfónico a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó durante otras cuatro horas y después se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 125 ml de una solución de bicarbonato saturada y 125 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio y se concentro por evaporación rotatoria. El residuo se cromatografió en una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano, cloruro de metileno y acetato de etilo 45 (60/35/5) como el eluyente. Las reacciones fotocromicas se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener un sólido azul (4,0 g). El sólido azul se purificó adicionalmente por cristalización a partir de una mezcla 1:1 de éter dietílico y hexano para proporcionar 3,4 g de un sólido blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13- 50 dimetilo-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Ejemplo 4

El producto del ejemplo 2, etapa 1 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno (4,0 g), 1-(4-fluorofenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (6,3 g), 8 gotas de ácido metanosulfónico y 200 ml de cloroformo se combinaron en un matraz de reacción y se agitaron a temperaturas de reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Después 55 de una hora, se añadieron 4,6 g adicionales del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol a la mezcla de reacción y el calentamiento continuó. Después de dos horas, se añadieron 5,0 g adicionales del 1-(4-fluorofenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol y 4 gotas de ácido metanosulfónico a la mezcla de reacción. La

mezcla de reacción se calentó durante toda una noche y después se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó cuidadosamente con una mezcla de 100 ml de una solución de bicarbonato saturada y 100 ml de agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró por evaporación rotatoria. El residuo se cromatografió en una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano, cloruro de metileno y acetato de etilo (60/37/3) como el eluyente. Las reacciones fotocromáticas se recogieron y se concentraron por evaporación rotatoria para obtener un sólido azul (8,2 g). El sólido azul se purificó adicionalmente por cristalización a partir de éter dietílico para proporcionar 4,4 g de un sólido blanco. Un espectro de RMN mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13- dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

## Parte II: realización

La actuación fotocromática de los materiales fotocromáticos de los ejemplos 1-4 y el ejemplo comparativo CE1-CE6 se pusieron a prueba usando la siguiente configuración de punto de referencia óptico. Además, se puso a prueba un quinto compuesto de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes de la presente divulgación, ejemplo 5. Se apreciará por los expertos en la técnica que los materiales fotocromáticos de ejemplo 5 y de ejemplos comparativos CE1-CE6 pueden elaborarse de acuerdo con las enseñanzas y los ejemplos divulgados en el presente documento con modificaciones apropiadas, que serán fácilmente patentes para los expertos en la técnica tras leer la presente divulgación. Adicionalmente, los expertos en la técnica reconocen que diversas modificaciones a los procedimientos divulgados, así como otros procedimientos, se pueden usar en realizar los materiales fotocromáticos de los Ejemplos 1-4 sin desviación del alcance de la presente divulgación como se expone en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones en el presente documento.

### Procedimiento de chip de metacrilato

Una cantidad del material fotocromático a ponerse a prueba, calculada para producir una solución  $1,5 \times 10^{-3}$  M se añadió a un matraz que contiene 50 g de una mezcla monomérica de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de poli(etilenglicol) 600 dimetacrilato y 0,033 por ciento en peso de 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) ("AIBN"). El material fotocromático se disolvió en la mezcla monomérica mediante agitación y calentamiento suave. Después de que se obtuvo una solución transparente, se desgasificó al vacío antes de verterse en un molde de lámina plana que tiene las dimensiones interiores de 2,2 mm x 15,24 cm (6 pulgadas) x 15,24 cm (6 pulgadas). El molde se selló y se situó en un flujo de aire horizontal, se programó horno programable para incrementar la temperatura desde 40 °C hasta 95 °C durante un intervalo de 5 horas, mantener la temperatura a 95 °C durante 3 horas y después bajar la temperatura hasta 60 °C durante al menos 2 horas. Después de que el molde se abrió, la lámina polimérica se cortó usando una sierra de cuchilla de diamante en cuadrados de prueba de 5,1 cm (2 pulgadas).

Los cuadrados de prueba que incorporan los materiales fotocromáticos preparados como se describe anteriormente se pusieron a prueba para respuesta fotocromática de un punto de referencia óptico. Antes de poner a prueba en el punto de referencia óptico, los cuadrados de prueba fotocromáticos se expusieron a 365 nm de luz ultravioleta durante aproximadamente 15 minutos para causar que los materiales fotocromáticos en ellos se transformen del estado inactivado (o blanqueado) a un estado activado (o coloreado) y después se pusieron en un horno a 75 °C durante aproximadamente 15 minutos para permitir que el material fotocromático revierta de nuevo al estado inactivado. Los cuadrados de prueba se enfriaron después a temperatura ambiente, se expusieron a iluminación ambiente fluorescente durante al menos 2 horas y se mantuvieron cubiertos (es decir, en un ambiente oscuro) durante al menos 2 horas antes de poner a prueba en un punto de referencia óptico mantenido a 23 °C. El punto de referencia se ajustó con una lámpara de arco de xenón de 300 vatios, un obturador que funciona por control remoto, un filtro Melles Griot KG2 que modifica las longitudes de onda de UV y de IR y actúa como filtro(s) de densidad neutra, disipador(es) de calor y un soporte para muestras, situado dentro de un baño de agua a 23 °C, en el que se insertó el cuadrado a someterse a pruebas. Un haz de luz colimado a partir de una lámpara de tungsteno se hizo pasar a través del cuadrado a un ángulo pequeño (aproximadamente 30 °) normal con respecto al cuadrado. Después de pasar a través del cuadrado, la luz de la lámpara de tungsteno se dirigió hacia una esfera de recogida, donde la luz se mezcló y sobre un espectrómetro Ocean Optics S2000 donde el espectro del haz de medición se recogió y analizó. La  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  es la longitud de onda en el espectro visible a la que tiene lugar la absorción máxima de la forma activada (coloreada) del material fotocromático en el cuadrado de prueba. La longitud de onda  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  se determinó poniendo a prueba los cuadrados de prueba fotocromáticos en un espectrofotómetro UV-visible Varian Cary 4000. Las señales de salida del detector se procesaron por un radiómetro.

La densidad óptica saturada ("Sat'd OD") para cada cuadrado de prueba se determinó abriendo el obturador a partir de la lámpara de xenón y midiendo la transmitancia después de exponer el chip de prueba a radiación UV durante 30 minutos. La  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  en la Sat'd OD se calculó a partir de los datos activados medidos por el espectrómetro S2000 en el punto de referencia óptico. La Velocidad de Regulación, según se mide por la semivida de regulación (es decir,  $T_{1/2}$ ), es el intervalo temporal en segundos para la absorbancia de la forma activada del material fotocromático en los cuadrados de prueba para alcanzar la mitad de valor de absorbancia de Sat'd OD a temperatura ambiente (23 °C), después de retirada de la fuente de luz activadora. La velocidad de actuación ("PR") se calcula a partir de la D.O en saturación y el  $T_{1/2}$  por la ecuación:

$$PR = ((\text{SAT'D OD})/T_{1/2}) \times 10.000.$$

Los datos fotocromicos de ciertos materiales fotocromicos de acuerdo con la presente divulgación están presentes en la Tabla 1. Los datos fotocromicos para materiales fotocromicos comparativos (es decir naftopiranos condensados con indeno fotocromicos en los que los grupos B y B', combinados, no son un grupo 4-fluorofenilo y un grupo 4-aminofenilo, como se expone en el presente documento) están presentes en la tabla 2.

5

Tabla 1: materiales fotocromicos y resultados de prueba

| Ej. | Material fotocromico   | $\lambda_{\text{máx } \sigma}$ (nm) | SAT'D OD | T <sub>1/2</sub> | PR |
|-----|--|-------------------------------------|----------|------------------|----|
| 1   | 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano | 613                                 | 0,48     | 64               | 75 |
| 2   | 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano               | 595                                 | 0,97     | 118              | 82 |
| 3   | 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano  | 595                                 | 0,58     | 74               | 78 |
| 4   | 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano                | 579                                 | 1,06     | 151              | 70 |
| 5   | 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-metilpiperidinol)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano     | 603                                 | 1,01     | 124              | 82 |

Tabla 2: materiales fotocromicos comparativos y resultados de prueba comparativos

| Ej. | Material fotocromico   | $\lambda_{\text{máx } \sigma}$ (nm) | SAT'D OD | T <sub>1/2</sub> | PR |
|-----|--|-------------------------------------|----------|------------------|----|
| CE1 | 3,3-difenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano                                 | 532                                 | 1,50     | 723              | 21 |
| CE2 | 3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano | 616                                 | 0,73     | 94               | 78 |
| CE3 | 3-fenil-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano               | 599                                 | 1,04     | 180              | 50 |
| CE4 | 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano  | 599                                 | 0,84     | 122              | 69 |
| CE5 | 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano                | 583                                 | 1,45     | 241              | 60 |

(continuación)

| Ej. | Material fotocromico   | $\lambda_{\text{máx } \sigma}$ (nm) | SAT'D OD | T <sub>1/2</sub> | PR |
|-----|--|-------------------------------------|----------|------------------|----|
| CE6 | 3-(4-fluorofenil)-3-fenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano | 533                                 | 1,53     | 542              | 28 |

10 Se debe entender que la presente descripción ilustra aspectos de la invención relevantes para una comprensión clara de la invención. Ciertos aspectos de la invención que podrían ser patentes para los expertos en la técnica y que, por lo tanto, no facilitarían una mejor comprensión de la invención no se han presentado con el fin de simplificar la presente descripción. Aunque la presente invención se ha descrito en conexión con ciertas realizaciones, la presente invención no está limitada a las realizaciones particulares divulgadas, pero se desea para cubrir modificaciones que están dentro del alcance de la invención, según se define en las reivindicaciones adjuntas.

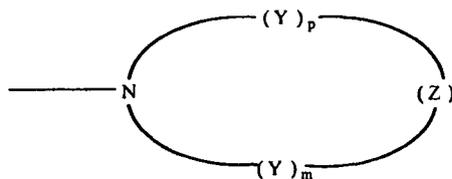
15

22

REIVINDICACIONES

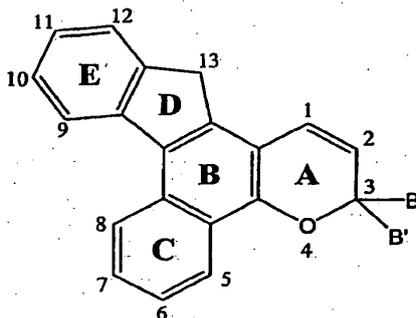
1. Un material fotocromico que comprende

un naftopirano condensado a indeno que comprende un grupo B unido a la posición 3 del mismo y un grupo B' unido a la posición 3 del mismo, en el que el grupo B es un grupo 4-fluorofenilo y el grupo B' es un grupo fenilo 4-sustituido, en el que el sustituyente en la posición 4 del grupo fenilo 4-sustituido es -NR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>, en el que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, o R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> vienen conjuntamente con el átomo de hidrógeno para formar un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula II gráfica siguiente:



II

en la que cada -Y- se elige independientemente de cada aparición de -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>3</sup>)-, -C(R<sup>3</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>3</sup>)(arilo)- y Z es -Y-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>3</sup>)-, o -N(arilo)-, en el que cada R<sup>3</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3 y p es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando p es 0, Z es -Y- en la que los términos usados se refieren a la estructura (I).



I

2. El material fotocromico de la reivindicación 1, en el que el grupo B' es uno de 4-(N,N-dialquilamino)fenilo, 4-piperidinofenilo, 4-(piperidino sustituido)fenilo, 4-pirrolidinofenilo, 4-(pirrolidino sustituido)fenilo, 4-piperizino fenilo, o 4-(piperizino sustituido)fenilo, en las que el sustituyente en el piperidino, pirrolidino, o piperizino comprende alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) y los grupos alquilo del dialquilamino son, el mismo o diferentes, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

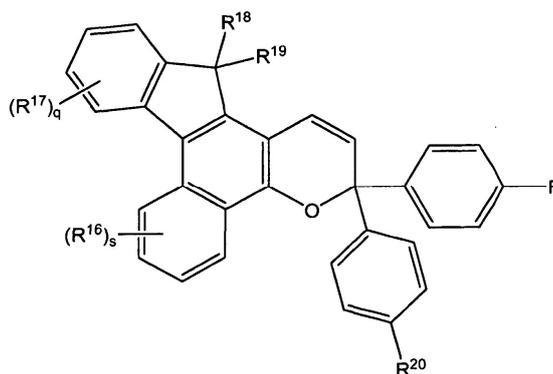
3. El material fotocromico de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un primer grupo que retira electrones unido a un carbono del anillo C del naftopirano condensado con indeno, unido preferentemente a la posición 6 del naftopireno condensado con indeno.

4. El material fotocromico de la reivindicación 3, en el que el primer grupo que retira electrones es fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano, -OC(=O)R<sup>4</sup>, -SO<sub>2</sub>X, o -C(=O)-X, X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -OR<sup>5</sup>, o -NR<sup>6</sup>R<sup>7</sup>, en los que R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup>, R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en el que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

5. El material fotocromico de la reivindicación 3, que comprende adicionalmente un segundo grupo que retira electrones unido a la posición 11 del naftopirano condensado con indeno.

6. El material fotocromico de la reivindicación 5, en el que el segundo grupo que retira electrones es fluoro, cloro, bromo, perfluoroalquilo, perfluoroalcoxi, ciano, -OC(=O)R<sup>8</sup>, -SO<sub>2</sub>X, o -C(=O)-X, X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -OR<sup>9</sup>, o -NR<sup>10</sup>R<sup>11</sup>, en los que R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup>, R<sup>10</sup> y R<sup>11</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>.

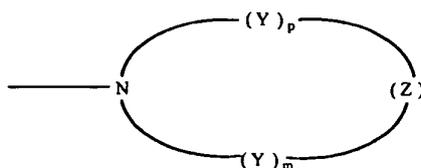
7. Un material fotocromico que tiene la estructura:



III

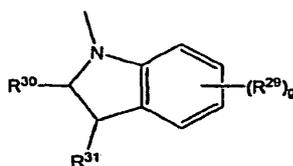
en la que

s es un número entero que varía desde 0 hasta 3, q es un número entero que varía desde 0 hasta 3 y cada R<sup>16</sup> y cada R<sup>17</sup> es para cada aparición comprende: hidrógeno; fluoro; cloro; bromo; perfluoroalquilo; perfluoroalcoxi; ciano; -OC(=O)R<sup>21</sup>; -SO<sub>2</sub>X; -C(=O)-X, en el que X es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, -OR<sup>22</sup>, o -NR<sup>23</sup>R<sup>24</sup>, en los que R<sup>21</sup>, R<sup>22</sup>, R<sup>23</sup> y R<sup>24</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo monosustituido, o fenilo disustituido, en los que dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>; fenilo sustituido o insustituido; -OR<sup>25</sup>, en el que R<sup>25</sup> es 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>) monoalquil (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) monoalcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) sustituido, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, o monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) cicloalquil C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> sustituido y dichos sustituyentes de fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en la que el sustituyente es: un residuo de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un residuo de diamina o derivado del mismo, un residuo de amino alcohol o derivado del mismo, un residuo de poliol o un derivado del mismo, -CH<sub>2</sub>-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>k</sub>]-, en los que t es el número entero 2, 3, 4, 5 o 6 y k es un número entero desde 1 hasta 50, estando conectado el sustituyente a un grupo arilo en otro material fotocromático; -N(R<sup>26</sup>)R<sup>27</sup>, en el que R<sup>26</sup> y R<sup>27</sup> pueden ser cada uno independientemente, por ejemplo, hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, 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>, en el que dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, o R<sup>26</sup> y R<sup>27</sup> vienen junto con el átomo de nitrógeno a formar un anillo hetero-bicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o un anillo hetero-tricicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>; un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica IVA:

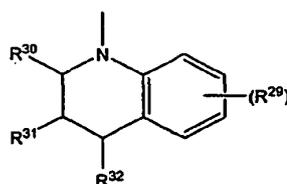


IVA

en la que cada -Y- se elige independientemente para cada aparición a partir de -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>28</sup>)-, -C(R<sup>28</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>28</sup>)(arilo)- y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>28</sup>)-, o -N(arilo)-, en el que cada R<sup>28</sup> es independientemente alquilo C<sub>r</sub>-C<sub>6</sub>, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3 y p es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando p es 0, Z es -Y-; un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IVB o IVC:



IVB

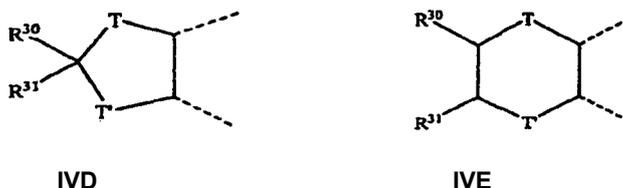


IVC

en las que R<sup>30</sup>, R<sup>31</sup> y R<sup>32</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>9</sub>, fenilo, o naftilo, o los grupos R<sup>30</sup>

y  $R^{31}$  pueden formar conjuntamente un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y cada  $R^{29}$  puede ser independientemente para cada aparición alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , fluoro o cloro y g es un número entero 0, 1, 2, o 3; o una amina espirobicíclica  $C_4-C_{18}$  insustituída, mono-, o di-sustituída, o una amina espirotríclica  $C_4-C_{18}$  insustituída, mono- y di-sustituída  $C_4-C_{18}$ , en la que dichos sustituyentes son independientemente arilo, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , o fenilalquilo ( $C_1-C_6$ ); o

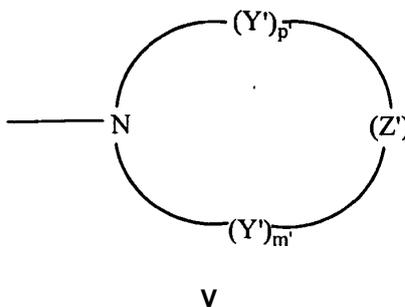
5 un grupo  $R^{16}$  en la posición 6 y un grupo  $R^{16}$  en la posición 7 conjuntamente pueden formar un grupo representado por una de IVD e IVE:



10 en las que T y T' son independientemente cada uno oxígeno en el grupo  $-NR^{26}-$ , donde  $R^{26}$ ,  $R^{30}$  y  $R^{31}$  son como se definen anteriormente;

$R^{18}$  y  $R^{19}$  pueden ser independientemente, hidrógeno; hidroxi; alquilo  $C_1-C_6$ ; cicloalquilo  $C_3-C_7$ ; alilo; fenilo sustituido o insustituido; bencilo sustituido o insustituido; cloro; fluoro; el grupo  $-C(=O)W$ , en el que W es hidrógeno, hidroxi, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , los grupos arilo insustituídos, mono- o di-sustituídos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi mono- o di-alcoxi ( $C_1-C_6$ ) sustituido, fenoxi mono- o di-alcoxi ( $C_1-C_6$ ) sustituido, amino, monoalquil ( $C_1-C_6$ ) amino, di-alquil ( $C_1-C_6$ ) amino, fenilamino, fenilamino mono- o di-alquil ( $C_1-C_6$ ) sustituido, o fenilamino mono- o di-alcoxi ( $C_1-C_6$ ) sustituido;  $-OR^{33}$ , en el que  $R^{33}$  es alquilo  $C_1-C_6$ , fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) monoalquil ( $C_1-C_6$ ) sustituido, fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) mono(alcoxi ( $C_1-C_6$ ) sustituido, alcoxi  $C_1-C_6$  alquilo ( $C_2-C_4$ ), cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$  monoalquil ( $C_1-C_4$ ) sustituido, cloroalquilo  $C_1-C_6$ , fluoroalquilo  $C_1-C_6$ , alilo, o el grupo  $-CH(R^{34})W'$ , en el que  $R^{34}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$  y  $W'$  es CN,  $CF_3$ , o  $COOR^{35}$ , en el que  $R^{35}$  es hidrógeno o alquilo  $C_1-C_3$ , o  $R^{33}$  puede ser el grupo,  $-C(=O)W''$ , en el que  $W''$  puede ser, por ejemplo, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , los grupos arilo fenilo o naftilo insustituídos, mono o disustituídos, fenoxi, fenoxi mono-, o di-alquil ( $C_1-C_6$ ) sustituido, fenoxi mono- o di-alcoxi ( $C_1-C_6$ ) sustituido, amino, monoalquil ( $C_1-C_6$ ) amino, dialquil ( $C_1-C_6$ ) amino, fenilamino, fenilamino mono- o di-alquil ( $C_1-C_6$ ) sustituido, o fenilamino mono- o di-alcoxi ( $C_1-C_6$ ) sustituido, en el que cada uno de dichos sustituyentes de grupos fenilo, bencilo, o arilo pueden ser independientemente alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ; o un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en el que el sustituyente es: un residuo de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un residuo de diamina o derivado del mismo, un residuo de amino alcohol o derivado del mismo, un residuo de poliol o derivado del mismo,  $-CH_2-$ ,  $-(CH_2)_t-$ , o  $-[O-(CH_2)]_k-$ , en el que t es un número entero 2, 3, 4, 5 o 6 y k es un número entero desde 1 hasta 50, estando conectado el sustituyente a un grupo arilo en otro material fotocromático, o  $R^{18}$  y  $R^{19}$  pueden formar conjuntamente un grupo oxo, un grupo espiro-carbocíclico que contiene 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo espiro-heterocíclico que contiene 1 a 2 átomos de oxígeno y 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de espirocarbono, estando dichos grupos espiro-carbocíclicos y espiro-heterocíclicos anillados con 0, 1 o 2 anillos bencénicos, y

35  $R^{20}$  es  $-NR^{36}R^{37}$ , en la que  $R^{36}$  y  $R^{37}$  son cada uno independientemente, hidrógeno, alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$ , fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ , o  $R^{36}$  y  $R^{37}$  vienen a formar conjuntamente con un átomo de nitrógeno un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica V siguiente:



40 en la que cada  $-Y'$  se elige independientemente para cada aparición de  $-CH_2-$ ,  $-CH(R^{38})-$ ,  $-C(R^{38})_2-$ ,  $-CH(arilo)-$ ,  $-C(arilo)_2-$  y  $-C(R^{38})(arilo)-$  y  $Z'$  es  $-Y'$ ,  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-S(O)-$ ,  $-SO_2-$ ,  $-NH-$ ,  $-N(R^{38})-$ , o  $-N(arilo)-$ , en la que cada  $R^{38}$  es independientemente alquilo  $C_1-C_6$ , cada arilo es independientemente fenilo o naftilo,  $m'$  es un número entero 1, 2 o 3 y  $p'$  es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando  $p'$  es 0,  $Z'$  es  $-Y'$ ;

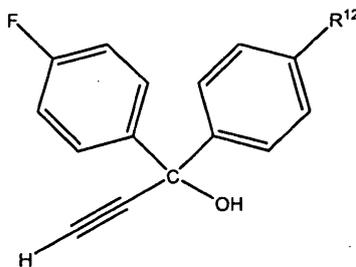
con la condición de que si R<sup>20</sup> es morfolino, R<sup>16</sup> no es piperidino 4-sustituido en la posición 7 de la estructura III.

8. El material fotocromico de la reivindicación 1 o la reivindicación 7, en el que cuando la reivindicación 8 depende de la reivindicación 1 dicho material fotocromico comprende un primer sustituyente fluoro unido a la posición 6 del naftopirano condensado con indeno y un segundo sustituyente fluoro en la posición 11 del naftopirano condensado con indeno y cuando la reivindicación 8 depende de la reivindicación 7, R<sup>16</sup> es un grupo fluoro en la posición 6 y R<sup>17</sup> es un grupo fluoro en la posición 11.

9. El material fotocromico de la reivindicación 7, elegido de:

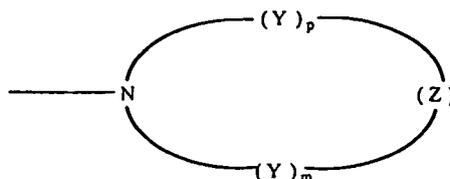
- (a) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 (c) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperidinofenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-metilpiperidino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (f) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-metilpiperidino)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- 15 (g) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperizino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-piperizino)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (i) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-pirrolidinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (j) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-pirrolidinofenil)-6,11-dimetil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (k) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N,N-dietilamino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- 20 (l) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(N,N-dietilamino)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

10. Un compuesto químico representado por la estructura:



VI

25 en la que R<sup>12</sup> es -NR<sup>13</sup>R<sup>14</sup>, en el que R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>, fenilo, fenilo mono-sustituido, o fenilo di-sustituido, en los que dichos sustituyentes fenilo son alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> vienen a formar conjuntamente con un átomo de nitrógeno un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica II:



II

30 en la que cada -Y- se elige independientemente para cada aparición de -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>15</sup>)-, -C(R<sup>15</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(arilo)-, -C(arilo)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>15</sup>)(arilo)- y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>3</sup>)-, o -N(arilo)-, en el que cada R<sup>15</sup> es

independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cada arilo puede ser independientemente fenilo o naftilo, m es un número entero 1, 2 o 3 y p es un número entero 0, 1, 2, o 3 y cuando p es 0, Z es -Y.

5 **11.** El compuesto de la reivindicación 7 o la reivindicación 10, en el que R<sup>20</sup> cuando la reivindicación 11 dependa de la reivindicación 7 o R<sup>12</sup> en el caso de la reivindicación 11 dependa de la reivindicación 10 comprende dialquilamino, morfolino, piperidino, piperidino sustituido, pirrolidino, pirrolidino sustituido, piperizino, o piperizino sustituido, en el que el sustituyente en el piperidino, pirrolidino, o piperizino comprende alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) y los grupos alquilo del dialquilamino son, el mismo o diferente, alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>).

**12.** Un procedimiento de fabricación de un material fotocromico:

10 haciendo reaccionar el compuesto químico de la reivindicación 10 con un 7H-benzo[C]fluoren-5-ol para formar un 3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

**13.** Un artículo fotocromico que comprende:

un sustrato; y

15 el material fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1 conectado al menos a una porción del sustrato, en el que el artículo fotocromico es preferentemente un elemento óptico, siendo dicho elemento óptico al menos uno de un elemento oftálmico, un elemento de presentación, una ventana, un espejo, un elemento de célula de cristal líquido activo, o un elemento de célula de cristal líquido pasivo.

20 **14.** El artículo fotocromico de la reivindicación 13, en el que el sustrato comprende un material polimérico y el material fotocromico es incorporado en al menos una parte del material polimérico por al menos uno de mezcla con al menos una porción del material polimérico, unido a al menos una porción del material polimérico y embebido en al menos una parte del material polimérico.

**15.** El artículo fotocromico de la reivindicación 13, en el que el artículo fotocromico comprende un revestimiento al menos parcial conectado a al menos una parte del sustrato, comprendiendo el revestimiento al menos parcial el material fotocromico.



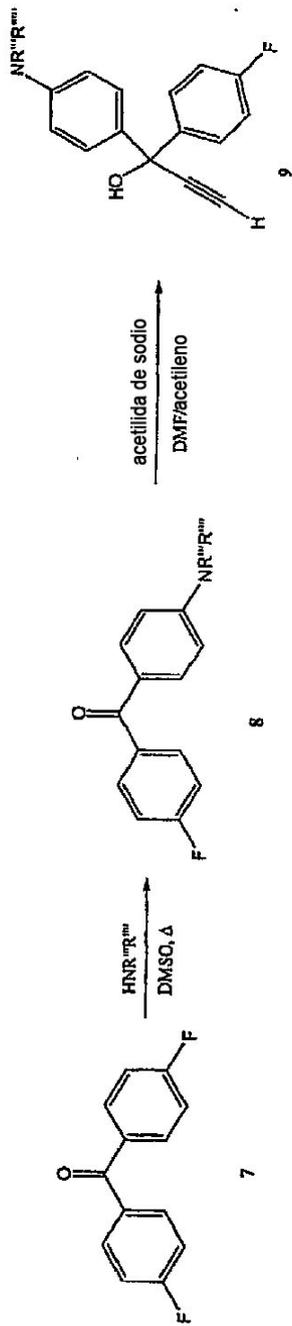


Fig. 2

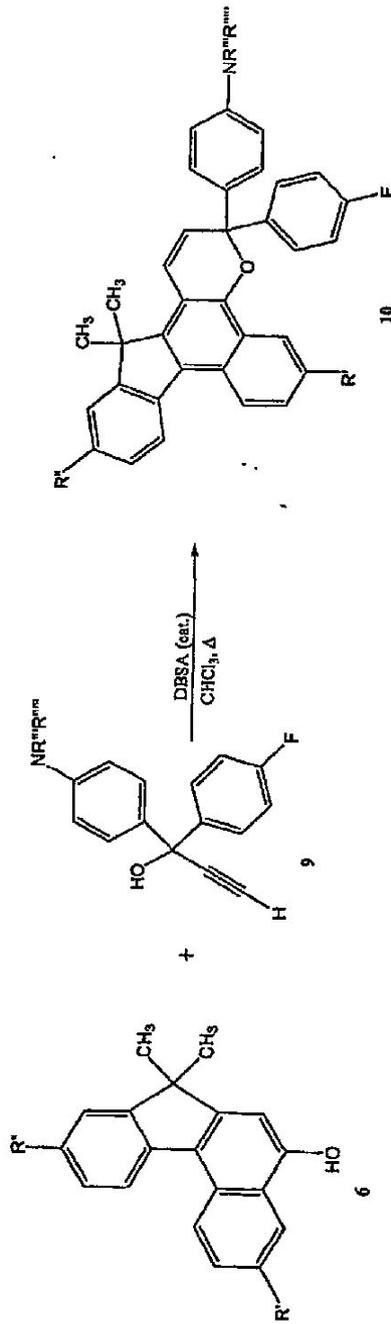


Fig. 3