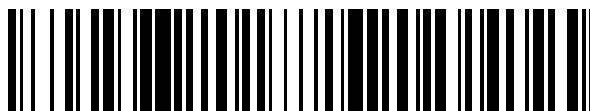


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 539 052**

51 Int. Cl.:

G03C 1/73 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

C07F 7/18 (2006.01)

C07F 7/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.10.2010 E 10776005 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2015 EP 2494408**

54 Título: **Materiales fotocromicos**

30 Prioridad:

28.10.2009 US 255604 P

26.10.2010 US 912133

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

25.06.2015

73 Titular/es:

TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%)

9251 Belcher Road

Pinellas Park, FL 33782, US

72 Inventor/es:

TOMASULO, MASSIMILIANO

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 539 052 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Materiales fotocromicos

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a materiales fotocromicos que incluyen un compuesto fotocromico que incluye un sustituyente fotocromico seleccionado entre piranos fotocromicos, oxazinas fotocromicas y fúlgidos fotocromicos (por ejemplo, un naftopirano condensado con indeno) y al menos un grupo silano colgante unido al sustituyente fotocromico. Los grupos silano colgantes se seleccionan entre determinados grupos siloxi-silano colgantes y/o grupos alcoxi-silano colgantes. Los materiales fotocromicos de la presente invención proporcionan una combinación deseable de coeficientes de absorción molares, tiempos de activación, tiempos de oscurecimiento y oscurecimiento lineal comparados con materiales fotocromicos comparables (por ejemplo, sus sustituyentes fotocromicos solos). Los materiales fotocromicos de la presente invención tienen mejor compatibilidad con las composiciones a las que se pueden incorporar, por ejemplo, composiciones de revestimiento, tales como composiciones de uretano.

Antecedentes de la invención

En respuesta a determinadas longitudes de onda de radiación electromagnética (o "radiación actínica"), los materiales fotocromicos, tales como naftopiranos al mismo con indeno, experimentan normalmente una transformación desde una forma o estado a otra forma, teniendo cada forma una característica o espectro de absorción distinguible asociado a las mismas. Normalmente, tras la exposición a radiación actínica, muchos materiales fotocromicos se transforman desde una forma cerrada, que corresponde a un estado inactivado (o decolorado, por ejemplo, sustancialmente incoloro) del material fotocromico, a una forma abierta, que corresponde a un estado activado (o coloreado) del material fotocromico. En ausencia de exposición a radiación actínica, dichos materiales fotocromicos se transforman de manera reversible desde el estado activado (o coloreado), al estado inactivado (decolorado). Las composiciones y artículos, tales como lentes para gafas, que incluyen materiales fotocromicos o que tienen materiales fotocromicos aplicados a las anteriores (por ejemplo, en forma de una composición de revestimiento fotocromica) muestran normalmente estados incoloros (transparente) y coloreados que corresponden a estados incoloros y coloreados de los materiales fotocromicos incluidos en los anteriores o aplicados a los anteriores.

Tras exposición a radiación actínica (por ejemplo, luz solar, el material fotocromico se transforma normalmente desde el estado inactivado (o decolorado) al estado activado (o coloreado) durante un periodo de tiempo que se denomina tiempo de activación. De forma correspondiente, cuando se detiene la exposición a la radiación actínica (por ejemplo, debido al apantallamiento de la luz solar), el material fotocromico se transforma normalmente desde el estado activado (o coloreado) al estado inactivado (o decolorado) durante un periodo de tiempo que se denomina tiempo de oscurecimiento. Es generalmente deseable que el tiempo de activación y el tiempo de oscurecimiento asociados con un material fotocromico se puedan minimizar en cada caso. Además, es deseable que la velocidad de oscurecimiento asociada a un material fotocromico sea sustancialmente lineal. Con gafas fotocromicas, tales como lentes fotocromicas, una velocidad de oscurecimiento lineal permite que los ojos del usuario se ajusten más uniformemente a medida que el lente se transforma desde un estado coloreado a un estado decolorado.

La cantidad de material fotocromico requerida para conseguir un efecto óptico deseado cuando se incorpora a una composición o artículo depende normalmente, al menos en parte, de la cantidad de radiación actínica que el material fotocromico puede absorber en función de las moléculas. La cantidad de radiación actínica que absorbe un material concreto en función de las moléculas se refiere cuantitativamente con respecto al coeficiente de absorción molar (o "coeficiente de extinción") del material fotocromico. Es más probable que los materiales fotocromicos que tienen un coeficiente de absorción molar relativamente alto se transformen desde una forma cerrada a una forma abierta tras exposición a la radiación actínica que los materiales fotocromicos que tienen un coeficiente de absorción molar relativamente bajo. De forma correspondiente, se pueden usar materiales fotocromicos que tengan un coeficiente de absorción molar más alto en concentraciones más bajas en composiciones y artículos fotocromicos que los materiales fotocromicos que tienen un coeficiente de absorción molar más bajo, sin comprometer el efecto óptico deseado.

En algunas aplicaciones, un material fotocromico que tiene un coeficiente de absorción molar relativamente alto y deseable puede tener una solubilidad limitada en la composición o el material en el cual se va a incorporar (por ejemplo, una composición de revestimiento). De este modo, las composiciones o materiales en los que el material fotocromico tiene una solubilidad baja, pueden ser capaces de haber incorporado en la anterior solo una cantidad limitada o relativamente baja de material fotocromico. Con una cantidad limitada y relativamente baja de material fotocromico incorporada en las anteriores, la composición resultante tendría propiedades fotocromicas reducidas (por ejemplo, una absorbancia reducida cuando se activan completamente), de lo que sería posible si se pudiera incorporar más material fotocromico en la anterior. Por consiguiente, puede ser deseable en algunas aplicaciones aumentar la solubilidad de un material fotocromico en una composición concreta, tal como una composición de revestimiento.

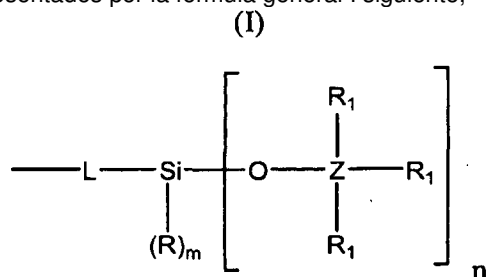
Sería deseable desarrollar nuevos materiales fotocromicos que proporcionen una combinación deseable de coeficientes de absorción molar, tiempos de activación, tiempos de oscurecimiento y oscurecimiento lineal comparados con materiales fotocromicos comparables. Además, sería deseable también que dichos materiales fotocromicos desarrollados recientemente tengan solubilidades mejoradas en determinadas composiciones, por ejemplo, composiciones de revestimiento.

El documento JP-A-2000 226571 describe compuestos fotocromicos que tienen grupos colgantes que se podrían considerar similares con respecto a los de la fórmula general I de la presente invención, pero su resto fotocromico no se selecciona entre piranos, oxazinas y fúlgidos.

Sumario de la invención

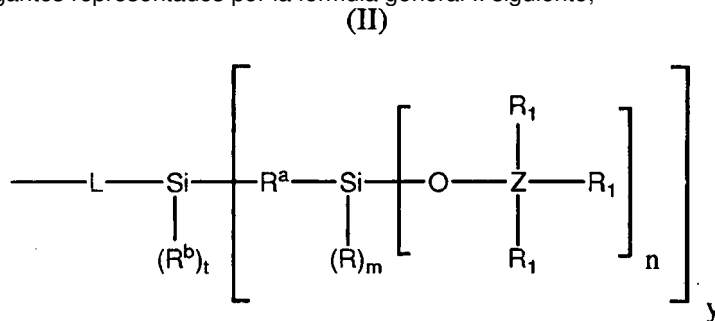
De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material fotocromico que comprende, un compuesto fotocromico que comprende un sustituyente fotocromico seleccionado entre piranos fotocromicos, oxazinas fotocromicas y fúlgidos fotocromicos y al menos un grupo silano colgante unido a dicho sustituyente fotocromico, seleccionándose cada grupo silano colgante entre el grupo que consiste en,

(i) grupos silano colgantes representados por la fórmula general I siguiente,



en la que Z para cada n es independientemente Si o C, R se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, cada R, se selecciona independientemente entre hidrocarbilo C₁-C₁₀ e hidrocarbilo C₁-C₁₀ sustituido con halo, m es 0 o 1, n es 2 o 3, con la condición de que la suma de m y n sea 3, y L es un enlace o un grupo de unión divalente que comprende al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en restos orgánicos divalentes, restos inorgánicos divalentes y sus combinaciones,

(ii) grupos silano colgantes representados por la fórmula general II siguiente,



y sus combinaciones,

en la que Z, R, R₁, m, n y L son cada uno independientemente como se describe con respecto a la fórmula general (I), R^a es un grupo de unión divalente seleccionado entre restos orgánicos divalentes, R^b se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, t es 0, 1 o 2, e y es 1, 2 o 3, con la condición de que la suma de t e y sea 3.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "radiación actínica" significa radiación electromagnética que puede transformar un material fotocromico de una forma o estado en otro.

Tal como se usa en el presente documento, el término "fotocromico" significa que puede mostrar un cambio de color reversible inducido por la luz, por ejemplo, presentando un cambio de color reversible en respuesta a al menos radiación actínica. Además, tal como se usa en el presente documento, el término "material fotocromico" significa cualquier sustancia que se adapta para mostrar propiedades fotocromicas, es decir, se adapta a cambiar de color en respuesta a la luz, por ejemplo, radiación actínica, y que incluye al menos un compuesto fotocromico.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "sustituyente fotocromico" y términos similares, tales como "resto fotocromico" y "sustrato fotocromico", significa un grupo fotocromico que tiene por sí mismo propiedades fotocromicas en ausencia de uno o más grupos silano colgantes. Los compuestos fotocromicos de la presente invención tienen propiedades potenciadas (por ejemplo, solubilidad en la matriz aumentada y/o densidad óptica mejorada y/o velocidades de oscurecimiento aumentadas) con respecto a sus sustituyentes

fotocrómicos solos. Debe entenderse que al menos un grupo silano colgante unido al sustituyente fotocrómico del compuesto fotocrómico puede unirse directamente al "núcleo" del resto fotocrómico (por ejemplo, en una de las posiciones numeradas del compuesto fotocrómico representado por la siguiente fórmula general (III) en el presente documento), o, cuando sea aplicable, unido a un sustituyente que se une directamente al resto fotocrómico del núcleo (por ejemplo, sustituyente R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, y/o R¹² descrito con respecto al compuesto fotocrómico representado por la siguiente fórmula general (III) en el presente documento).

El término "espectro de absorción de forma cerrada", tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, significa el espectro de absorción de un material fotocrómico en la forma cerrada o un estado inactivado del material fotocrómico, y más especialmente, las longitud(es) de onda de la radiación electromagnética que produce un material fotocrómico que experimenta la transformación de la forma cerrada a la forma abierta deseada.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético para preparar un material intermedio que se puede usar en la formación de materiales fotocrómicos de acuerdo con la presente invención;

La Figura 2 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un naftopirano condensado con indeno al cual se puede unir un grupo silano colgante para formar un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención;

La Figura 3 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de naftopiranos al mismo con indeno que tienen un grupo hidroxilo en su posición 13, al cual se puede unir un grupo silano colgante para formar un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención;

La Figura 4 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente un naftopirano condensado con indeno que tiene un grupo metilenol en su posición 13, al cual se puede unir un grupo silano colgante para formar un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención;

La Figura 5 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) a un hidroxilo en posición 13 de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 3;

La Figura 6 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) a un grupo metilenol en posición 13 de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 4;

La Figura 7 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) a un grupo B de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 2;

La Figura 8 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) a cada uno de los grupos B y B' de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 2;

La Figura 9 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) a un hidroxilo en posición 13 de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 3;

La Figura 10 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) en posición 11 de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 2;

La Figura 11 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) a un hidroxilo en posición 13 de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 3; y

La Figura 12 es un diagrama esquemático representativo de un esquema de reacción sintético que representa gráficamente la preparación de un compuesto fotocrómico de acuerdo con la presente invención al cual se une un grupo silano colgante representado por la fórmula general (II) a un hidroxilo en posición 13 de un naftopireno condensado con indeno preparado de acuerdo con el esquema de reacción sintético de la Figura 3.

Descripción detallada de la invención

El material fotocrómico de la presente invención incluye un compuesto fotocrómico que incluye un sustituyente fotocrómico seleccionado entre piranos fotocrómicos, oxazinas fotocrómicas y fúlgidos fotocrómicos que tienen

unidos al mismo al menos un silano colgante seleccionado entre uno o más de los silanos colgantes representados por las fórmulas generales (I) y/o (II). El grupo R de fórmulas (I) y/o (II) puede en cada caso y para cada m seleccionarse independientemente entre hidrógeno, hidrocarbilo C_1-C_{10} .

- 5 Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "hidrocarbilo" y términos similares, tales como "sustituyente de hidrocarbilo," significa: alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado (por ejemplo, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado); alqueno C_2-C_{20} no sustituido o sustituido (por ejemplo, alqueno C_2-C_{10} lineal o ramificado); alquino C_2-C_{20} lineal o ramificado (por ejemplo, alquino C_2-C_{10} lineal o ramificado); cicloalquilo C_3-C_{12} (por ejemplo, cicloalquilo C_3-C_{10}); heterocicloalquilo C_3-C_{12} (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico); arilo C_5-C_{18} (que incluye grupos arilo policíclicos) (por ejemplo, arilo C_5-C_{10}); heteroarilo C_5-C_{18} (que tienen al menos un heteroátomo en el anillo aromático); y aralquilo C_6-C_{24} (por ejemplo, aralquilo C_6-C_{10}).

- 15 Los grupos alquilo representativos incluyen, pero no se limitan a metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo. Los grupos alqueno representativos incluyen, pero no se limitan a vinilo, alilo y propenilo. Los grupos alquino representativos incluyen, pero no se limitan a etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, y 2-butinilo. Los grupos cicloalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a sustituyentes de ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y cicloalquilo. Los grupos heterocicloalquilo representativos incluyen, pero no se limitan a sustituyentes de tetrahidrofurano, tetrahidropirano y piperidino. Los grupos arilo representativos incluyen, pero no se limitan a fenilo y naftilo. Los grupos heteroarilo representativos incluyen, pero no se limitan a furano, pirano y piridino. Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero no se limitan a bencilo, y fenetilo.

- 25 El término hidrocarbilo como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones incluye sustituyentes de halohidrocarbilo (o hidrocarbilo sustituido con halo). Por halohidrocarbilo (o hidrocarbilo sustituido con halo) se entiende que al menos un átomo de hidrógeno del hidrocarbilo (por ejemplo, de los grupos alquilo, alqueno, alquino, cicloalquilo, arilo y aralquilo) está sustituido con un átomo de halógeno seleccionado entre cloro, bromo, flúor y yodo. El grado de halogenación puede variar desde al menos un átomo de hidrógeno sustituido por un átomo de halógeno (por ejemplo, un grupo fluorometilo) para una halogenación completa (perhalogenación) en la que todos los átomos de hidrógeno sustituyentes en el grupo hidrocarbilo se han sustituido por un átomo de halógeno (por ejemplo, trifluorometilo o perfluorometilo). Los grupos perhalohidrocarbilo que se usan en el presente documento y en las reivindicaciones incluyen grupos fenilo y alquilo perhalogenados.

- 35 Los grupos R_1 de los grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y/o (II) pueden, en cada caso y para cada n seleccionarse independientemente entre hidrocarbilo C_1-C_{10} e hidrocarbilo C_1-C_{10} sustituido con halo. Los términos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido con halo con respecto a R_1 son como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto a R. Normalmente, cada R_1 de las fórmulas (I) y (II) se selecciona independientemente entre hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado (por ejemplo, metilo y etilo), y más normalmente entre hidrógeno o metilo. Normalmente, cada R_1 de las fórmulas (I) y (II) se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado (por ejemplo, metilo o etilo), y de forma más normal es metilo. En una realización de la presente invención para los grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y (II), m es 0, n es 3 y cada R_1 es independientemente metilo o etilo.

- 45 Se puede seleccionar el grupo R^b del grupo silano colgante representado por la fórmula (II) entre hidrógeno o hidrocarbilo C_1-C_{10} . El término hidrocarbilo con respecto a R^b es como se ha descrito anteriormente en el presente documento con respecto a R. Normalmente, cada R^b de fórmula (II) se selecciona entre hidrógeno o alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado (por ejemplo, metilo o etilo), y más normalmente hidrógeno o metilo. En una realización de la presente invención, para el grupo silano colgante representado por la fórmula (II): t es 0 e y es 3; m es 0 y n es 3; y cada R_1 es independientemente metilo o etilo.

- 50 El grupo L de unión divalente de los grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y (II) puede ser en cada caso independientemente un enlace o un grupo de unión divalente que comprende al menos un resto divalente seleccionado entre uno o más restos orgánicos divalentes y/o uno o más restos inorgánicos divalentes. El grupo L de unión divalente puede comprender una pluralidad de restos orgánicos divalentes y una pluralidad de restos inorgánicos divalentes. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "restos/resto orgánico divalente" y términos similares, tales como "grupo(s) orgánicos divalentes" puede describirse también como "restos de hidrocarbilo divalentes". Más particularmente, tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, el término "restos/resto orgánico divalente" y términos similares, tales como "grupo(s) orgánicos divalentes" significa alqueno C_1-C_{20} lineal o ramificado sustituido o no sustituido, alqueno C_2-C_{20} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquino C_2-C_{10} , lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalqueno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, heterocicloalqueno C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico), arileno sustituido o no sustituido (por ejemplo, arilo $-C_6-C_{18}$, incluyendo grupos arileno policíclicos), heteroarileno sustituido o no sustituido, (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo o anillos de arileno cíclico).

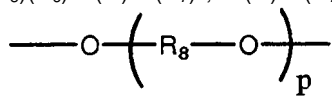
- 65 Con respecto a los restos orgánicos divalentes a partir de los cuales se puede seleccionar el grupo L de unión divalente, los grupos de alqueno divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a metileno ($-CH_2-$), etileno ($-$

CH₂CH₂-), propileno (-CH₂CH₂CH₂-), isopropileno (por ejemplo, -CH₂CH(CH₃)-), butileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), isobutileno, sec-butileno, terc-butileno, pentileno, neopentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno y decileno. Los grupos alquenileno divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a vinileno (-CH=CH-), y propenileno (por ejemplo, -C(CH₃)=CH-). Los grupos alquinileno divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a etinileno (-CC-), propinileno (-CC-CH₂-), y butinileno (por ejemplo, -CC-CH(CH₂)-). Los grupos cicloalquilo divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a ciclopropileno, ciclobutileno, ciclopentileno, ciclohexileno, y ciclooctileno. Los grupos heterocicloalquilo divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a tetrahidrofuranileno, tetrahidropiranileno y piperidinileno. Los grupos arileno divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a fenileno, naftileno y antracenileno. Los grupos heteroarileno divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a furanileno, piranileno y piridinileno. Los grupos aralquileno divalentes representativos incluyen, pero no se limitan a bencileno, y fenetileno.

El término "sustituido" con respecto a los diversos restos divalentes a partir de los cuales se puede seleccionar el resto orgánico significa que al menos uno de los hidrógenos sustituibles del resto orgánico divalente se sustituye con otro grupo. Por ejemplo, un grupo alquileno C₁-C₂₀ sustituido puede estar sustituido con al menos un sustituyente seleccionado entre grupos alquenilo, grupos alquinilo, grupos cicloalquilo, grupos heterocicloalquilo, grupos arilo y grupos heteroarilo. Los ejemplos de sustituyentes de los restos orgánicos divalentes sustituidos incluyen, pero no se limitan a: grupos alquilo (por ejemplo, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo); grupos alquenilo (por ejemplo, vinilo, alilo y propenilo); grupos alquinilo (por ejemplo, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, y 2-butinilo); grupos cicloalquilo (por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y ciclooctilo); grupos heterocicloalquilo (por ejemplo, tetrahidrofuranilo, tetrahidropiranilo y piperidinilo); grupos arilo (por ejemplo, fenilo, bifenilo, naftilo y antracenilo); grupos aralquilo (por ejemplo, bencilo y fenetilo) y grupos heteroarilo (por ejemplo, furanilo, piranilo y piridinilo); grupos halo o halógeno (por ejemplo, cloro, bromo, flúor y yodo); cetonas (por ejemplo, hidroxycarbil cetonas); ésteres de ácidos carboxílicos (por ejemplo, hidroxycarbil carboxilatos); hidroxilo; tiol; grupos amino (por ejemplo, -NH₂); éteres (por ejemplo, éteres de hidrocarbilo); tioéteres (por ejemplo, hidrocarbilo tioéteres); y sus combinaciones.

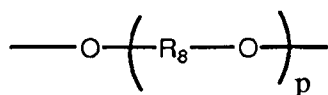
El término "no sustituido" con respecto a los diversos restos divalentes a partir de los cuales se puede seleccionar el resto orgánico significa que ninguno de los hidrógenos sustituibles del resto orgánico divalente se sustituye con otro grupo (por ejemplo, un halógeno).

Los grupos divalentes adicionales a partir de los cuales se pueden seleccionar restos orgánicos divalentes, del grupo L de unión divalente de los grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y (II), incluyen, pero no se limitan a: -N(R₂)-; -C(R₃)(R₄)-C(O)-O-; -C(R₅)(R₆)-C(O)-N(R₇)-; -C(O)-N(R₇)-;



y -R₉-O-. Con estos restos orgánicos divalentes adicionales, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ pueden seleccionarse cada uno independientemente entre, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, y heteroarilo sustituido o no sustituido. Los grupos R₃, R₄, R₅ y R₆ pueden cada uno independientemente ser también hidrógeno. Cuando R₂ y R₇ son cada uno hidrógeno, los grupos de unión divalente relacionados, -N(R₂)-y -C(O)-N(R₇)-, se caracterizan más en el presente documento como grupos de unión inorgánicos divalentes, como se enumera y clasifica adicionalmente a continuación.

Con respecto al resto orgánico divalente representado por la siguiente fórmula general,



el grupo R₈, para cada p, puede seleccionarse de forma independiente entre alquileno C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquenileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, y cicloalquileno C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido (en el que los términos sustituido, no sustituido, alquileno, alquenileno, alquinileno y cicloalquileno son como se ha descrito anteriormente en el presente documento). El subíndice "p" puede ser un entero de al menos 1, por ejemplo, de 1 a 100, o de 1 a 50, o de 1 a 25 o de 1 a 10, inclusive los números indicados.

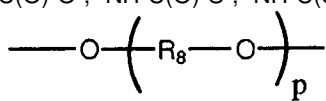
Con respecto al resto orgánico divalente -R₉-O-, R₉ se puede seleccionar entre, por ejemplo, alquileno C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquenileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileno C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, y arileno sustituido o no sustituido (en el que los términos sustituido, no sustituido, alquileno, alquenileno, alquinileno y cicloalquileno son como se ha descrito anteriormente en el presente documento).

Se pueden seleccionar los grupos de unión inorgánico divalente, del grupo L de unión divalente de los grupos silano

colgantes representados por las fórmulas (I) y (II), entre, por ejemplo, al menos uno de: -O-; -S-; Si(R₁)₂-en el que cada R₁ es de forma independiente como se describe con respecto a las fórmulas (I) y (II); -NH-; -C(O)-; -C(O)-O-; -O-C(O)-O-; -C(O)-NH-; -NH-C(O)-O-; -NH-C(O)-S-; -NH-C(S)-O-; y -NH-C(S)-.

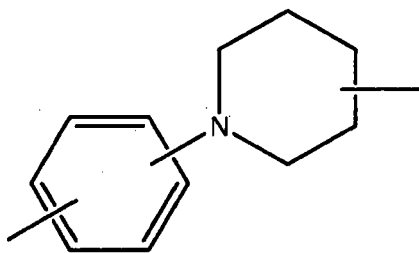
- 5 El grupo de unión divalente R^a del grupo silano colgante representado por la fórmula general (II) se selecciona entre los restos orgánicos divalentes. Los restos orgánicos divalentes a partir de los cuales se puede seleccionar el grupo R^a de unión divalente incluyen una o más de aquellas clases y ejemplos de restos orgánicos divalentes que se han enumerado anteriormente en el presente documento con respecto al grupo L de unión divalente. Por ejemplo, el grupo R^a de unión divalente se puede seleccionar a partir de alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, por ejemplo, metileno (-CH₂-), etileno (-CH₂CH₂-), propileno (-CH₂CH₂CH₂-), isopropileno (por ejemplo, -CH₂CH(CH₃)-), butileno (-CH₂CH₂CH₂CH₂-), isobutileno, sec-butileno, terc-butileno, pentileno, neopentileno, hexileno, heptileno, octileno, nonileno y decileno.

- 15 En una realización de la presente invención, el grupo L de unión divalente de los grupos silano colgantes representados por las fórmulas generales (I) y (II) comprende en cada caso independientemente al menos un resto divalente seleccionado entre -O-, -S-, -Si(R₁)₂-, -N(R₂)-, -C(O)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -C(R₃)(R₄)-C(O)-O-, -C(R₅)(R₆)-C(O)-N(R₇)-, -C(O)-N(R₇)-, -NH-C(O)-O-, -NH-C(O)-S-, -NH-C(S)-O-, -NH-C(S)-S-,

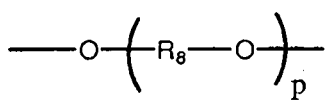


- 20 -R₉-O-, alquileo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, heterocicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, arileno sustituido o no sustituido, heteroarileno sustituido o no sustituido, y las combinaciones de dos o más de los mismos. Los grupos R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆, R₇, R₈ y R₉ son cada uno como se ha descrito anteriormente en el presente documento. El subíndice p es como se ha descrito anteriormente en el presente documento (por ejemplo, de 1 a 100). En esta realización concreta, el grupo R^a de unión divalente de fórmula (II) se selecciona entre un alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado.

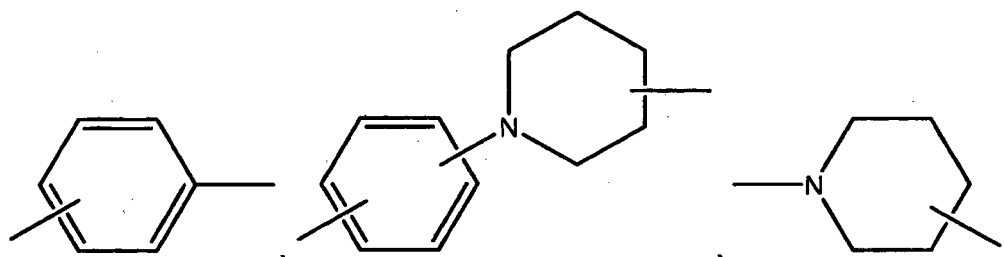
- 30 Cada grupo L de unión divalente puede formarse a partir de, o estar compuesto por, un único resto orgánico divalente, un único resto inorgánico divalente, las combinaciones de dos o más restos orgánicos divalentes, las combinaciones de dos o más restos inorgánicos divalentes, o las combinaciones de uno o más restos orgánicos divalentes y uno o más restos inorgánicos divalentes (seleccionados en cada caso a partir de, por ejemplo, aquellas clases y ejemplos de grupos de unión divalentes que se han enumerado anteriormente en el presente documento). Por ejemplo, un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente -O-C(O)-R₉-C(O)-O-, puede describirse como compuesto por: un resto orgánico divalente -O-C(O)-; por ejemplo, un grupo alquileo C₁-C₂₀ o C₁-C₁₀ divalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, para -R₉-; y otro resto orgánico divalente -O-C(O)-. A fines de ilustración adicionales, un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente -O-C(O)-R₉-C(O)-NH-, puede describirse como compuesto por: un resto orgánico divalente -O-C(O)-; por ejemplo, un grupo alquileo C₁-C₂₀ o C₁-C₁₀ divalente, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, para -R₉-; y un resto orgánico divalente adicional -C(O)-N(R₇)-, en el que R₇ es hidrógeno. Un ejemplo de una combinación de un resto arileno divalente (por ejemplo, fenileno) y un resto heterocicloalquilo divalente (por ejemplo, N-piperidinileno), se representa por la siguiente por la siguiente,



- 45 En una realización adicional, el grupo L de unión divalente, de los grupos silano colgantes representados por las fórmulas generales (I) y (II), en cada caso comprende independientemente al menos un resto divalente seleccionado entre -O-, -Si(R₁)₂-, -C(O)-O-,



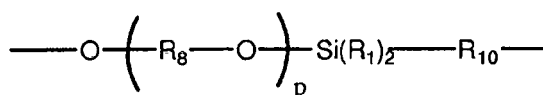
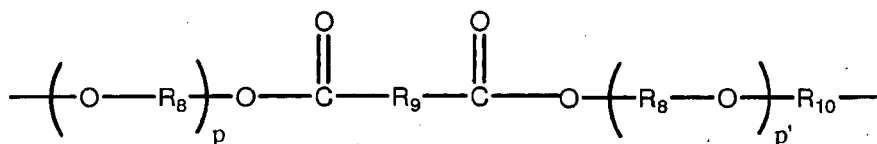
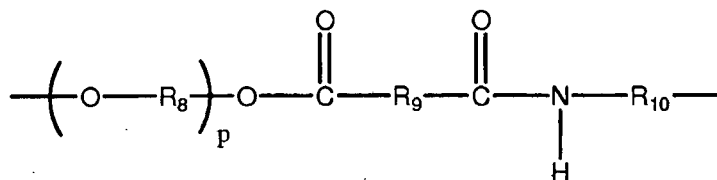
- 50 -R₉-O-, alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, -O-C(O)-R₉-C(O)-O-, -O-C(O)-R₉-C(O)-NH-,



5 y las combinaciones de dos o más de los mismos. En esta realización concreta, R_8 para cada p se selecciona independientemente de alquileo C_1-C_{10} , lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, y p es de 1 a 10. Cada grupo R_9 divalente, en esta realización concreta, se selecciona independientemente entre alquileo C_1-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileo C_3-C_{10} sustituido o no sustituido, y arileno sustituido o no sustituido.

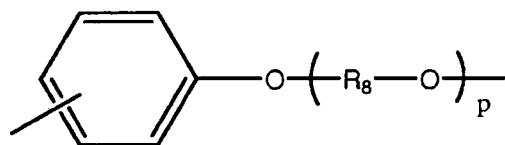
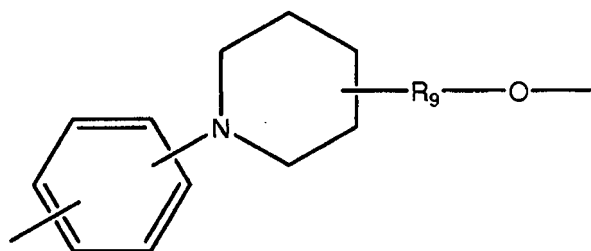
10 Cada grupo L de unión divalente, de los grupos silano colgantes representados por las fórmulas generales (I) y (II), pueden seleccionarse además independientemente de,

- $C(O)-NH-R_{10}-$,



- R_9-O- ,

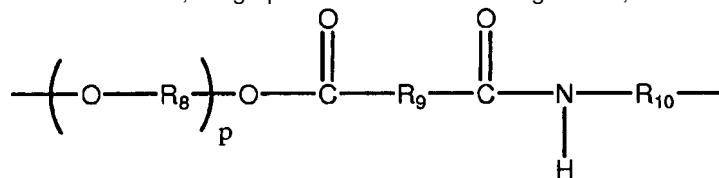
- $O-Si(R_1)_2-R_{10}-$,



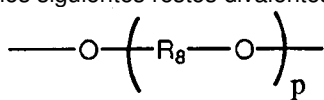
25 En esta realización concreta, R_8 para cada p se selecciona independientemente de alquileo C_1-C_{10} , lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido. Cada grupo R_9 divalente, en esta realización concreta, se selecciona independientemente entre alquileo C_1-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C_2-C_{10} lineal o ramificado, sustituido o no sustituido,

5 cicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, y arileno sustituido o no sustituido. Cada grupo R₁₀ divalente se selecciona independientemente de alquileo C₁-C₁₀, lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquenileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, y arileno sustituido o no sustituido. Con respecto a los subíndices: p es de 1 a 10; p' es de 1 a 10 (por ejemplo, de 2 a 10), y q es de 1 a 10.

A fin de ilustrar adicionalmente que cada grupo L de unión divalente puede formarse a partir de, o estar compuesto por, combinaciones de aquellas clases y ejemplos de grupos de unión divalentes que se han enumerado anteriormente en el presente documento, los grupos de unión divalente siguientes,

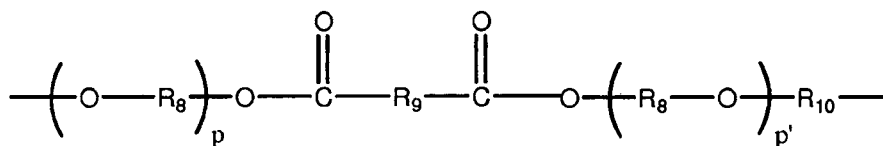


10 pueden describirse como compuestos por los siguientes restos divalentes:

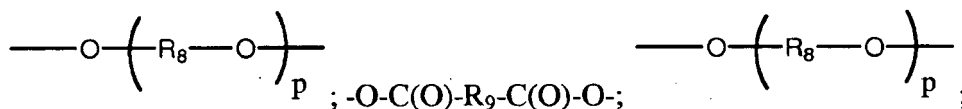


-O-C(O)-R₉-C(O)-NH-; y, por ejemplo, un grupo alquileo C₁-C₂₀ o C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido para -R₁₀-.

15 De manera similar, los grupos de unión divalente siguientes,



20 pueden describirse como compuestos por los siguientes restos divalentes:



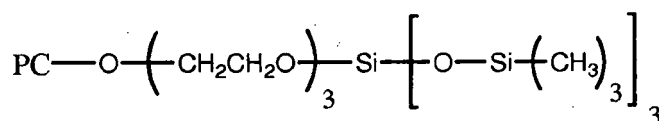
25 y por ejemplo, un grupo alquileo C₁-C₂₀ o C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido para -R₁₀-.

En una realización concreta de la presente invención, para los grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y (II): cada R₁ es independientemente alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado (por ejemplo, metilo o etilo); cada R es independientemente hidrógeno o C₁-C₁₀ lineal o ramificado (por ejemplo, metilo o etilo); y R^b, de fórmula (II) es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado (por ejemplo, hidrógeno, metilo o etilo).

30 Los ejemplos no limitantes de grupos silano colgantes, de los materiales fotocromicos de la presente invención, se describen con más detalle en el presente documento con referencia a las siguientes fórmulas generales, en las que el símbolo PC representa un sustituyente fotocromico al cual se unen los diversos grupos silano colgantes. En las siguientes fórmulas generales, aunque un único grupo silano colgante se representa gráficamente como unido al sustituyente fotocromico, una pluralidad de (por ejemplo, 2 o más) grupos silano colgantes, que pueden ser iguales o diferentes, pueden estar unidos al sustituyente fotocromico.

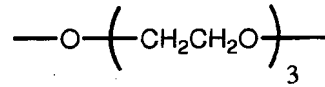
40 Un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (1),

(1)



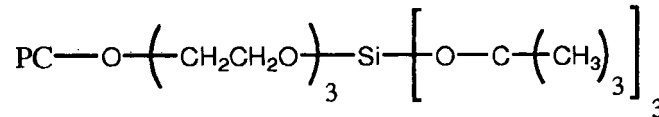
en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (1a),

(1a)



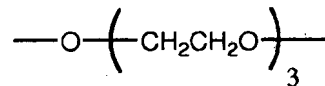
5 Otro compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (1), se representa por la siguiente fórmula general (2),

(2)



en la que m es 0, n es 3, Z es C, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (1a),

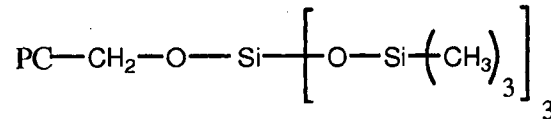
(1a)



10

Un compuesto fotocromico adicional de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (1), se representa por la siguiente fórmula general (3),

(3)



en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (3 a),

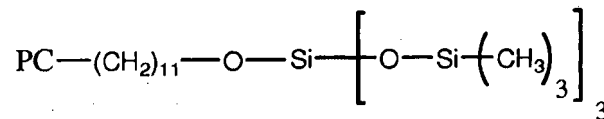
15

(3a) ---CH₂-O-

En una realización, un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención tiene un grupo silano colgante representado por la fórmula general (1), se representa por la siguiente fórmula general (4),

20

(4)



en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (4 a),

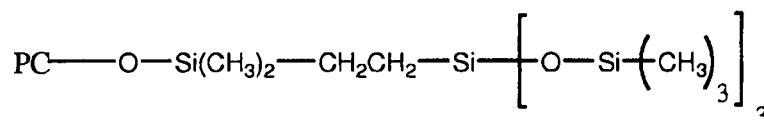
25

(4a) ---(CH₂)₁₁-O-

En otra realización, un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención tiene un grupo silano colgante representado por la fórmula general (1), se representa por la siguiente fórmula general (5),

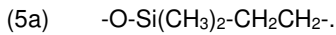
30

(5)



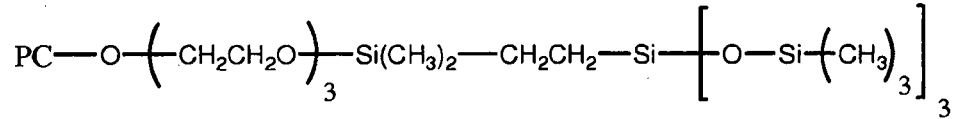
en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (5 a),

35



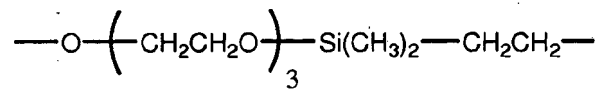
5 En una realización adicional, un compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención tiene un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (6),

(6)



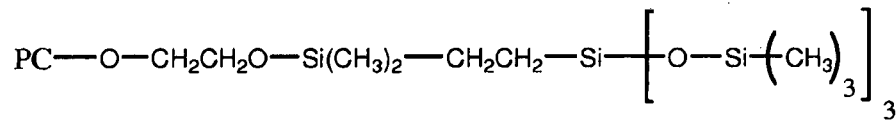
10 en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (6 a),

(6a)



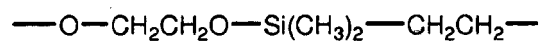
15 Un compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (7),

(7)



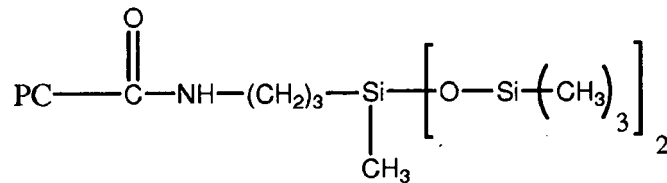
20 en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (7 a),

(7a)



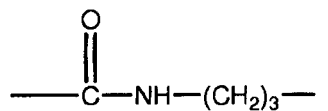
25 Otro compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (8),

(8)



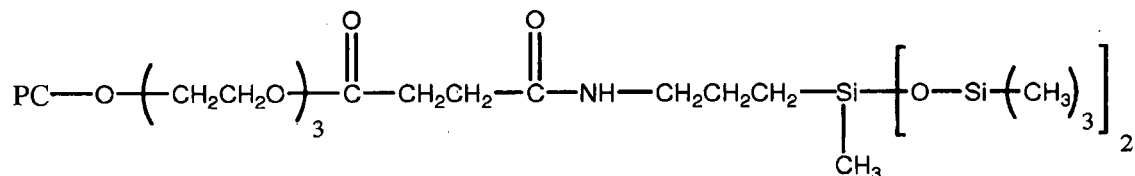
30 en la que m es 1, R es metilo, n es 2, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (8 a),

(8a)



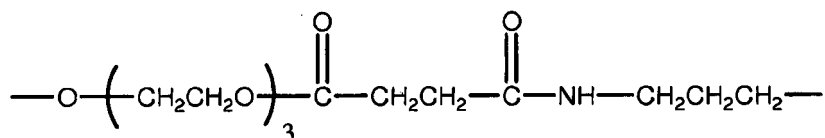
35 Un compuesto fotocromático adicional de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (9),

(9)



en la que m es 1, R es metilo, n es 2, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (9 a),

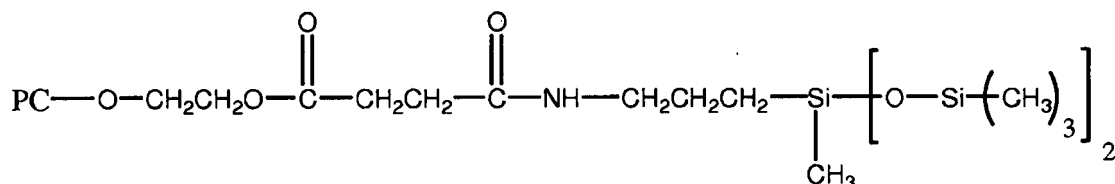
(9a)



5

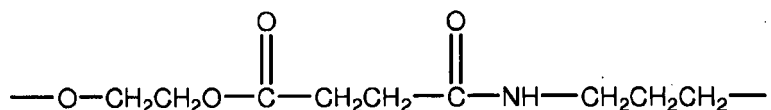
En una realización, un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención tiene un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (10),

(10)



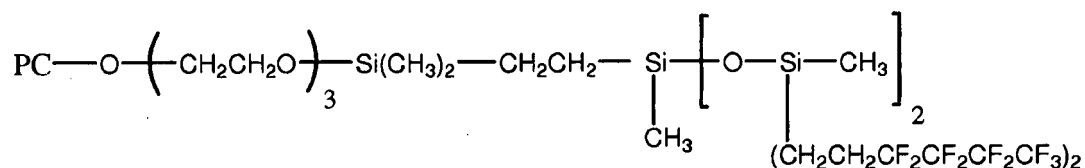
10 en la que m es 1, R es metilo, n es 2, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (10 a),

(10a)



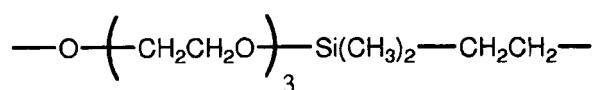
15 Un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (11),

(11)



en la que m es 1, R es metilo, n es 2, Z es Si, un R₁ es metilo, los grupos R₁ restantes son cada uno -CH₂CH₂CF₂CF₂CF₂CF₃, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (11 a),

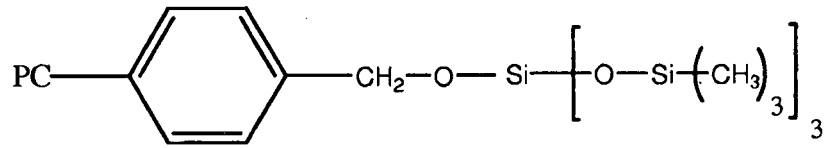
(11a)



20

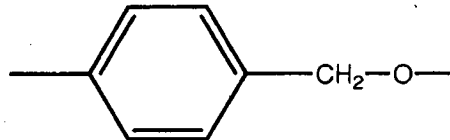
En otra realización, un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención tiene un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (13),

(13)



en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (13 a),

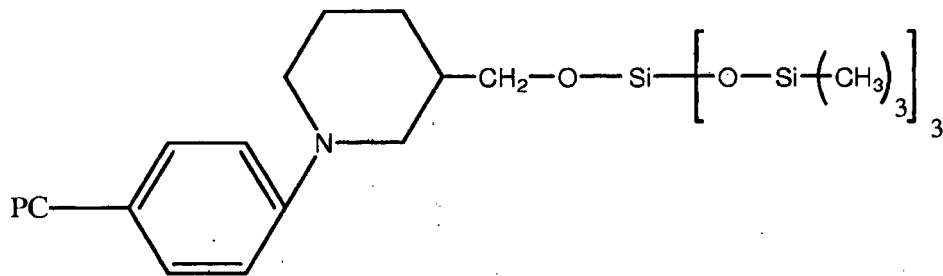
(13a)



5

Un compuesto fotocromico adicional de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (14),

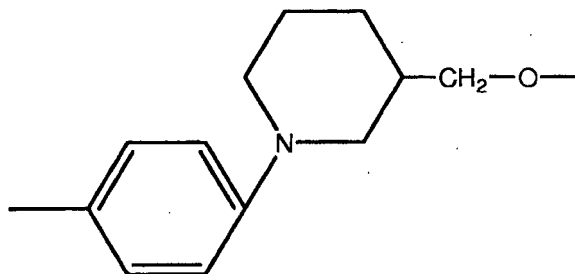
(14)



10

en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (14 a),

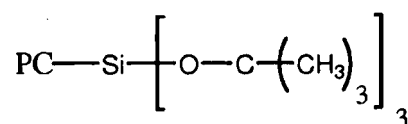
(14a)



15

Un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante se representa por la fórmula general (I), se representa por la siguiente fórmula general (15),

(15)

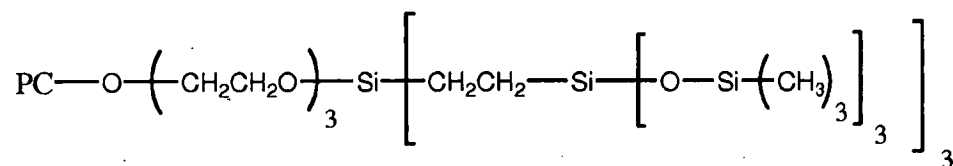


20

en la que m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un enlace.

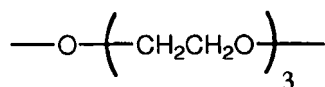
Un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante está representado por la fórmula general (II), se representa por la siguiente fórmula general (16),

(16)



en la que t es 0, y es 3, m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, R^a es -CH₂CH₂-, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (1a),

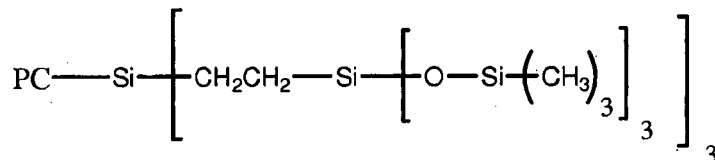
(1a)



5

Un compuesto fotocromático adicional de acuerdo con la presente invención, en el que el grupo silano colgante está representado por la fórmula general (II), se representa por la siguiente fórmula general (17),

(17)



10

en la que t es 0, y es 3, m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, R^a es -CH₂CH₂-, y L es un enlace.

El sustituyente fotocromático del compuesto fotocromático de la presente invención se selecciona a partir de piranos fotocromáticos (incluyendo espiropiranos fotocromáticos), oxazinas fotocromáticas (incluyendo espiro-oxazinas), fúlgidos y combinaciones fotocromáticas (por ejemplo, mezclas) de dos o más de los mismos.

15

Los ejemplos de piranos fotocromáticos, incluyen pero no se limitan a: benzopiranos; naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos; indenonaftopiranos, tales como los descritos en la patente de los Estados Unidos N° 5.645.767 de la col. 2, línea 16 a la col. 12, línea 57; naftopiranos al mismo a heterociclos, tales como los descritos en la patente de los Estados Unidos N° 5.723.072 de la col. 2, línea 27 a la col. 15, línea 55; la patente de los Estados Unidos N° 5.698.141 de la col. 2, línea 11 a la col. 19, línea 45, la patente de los Estados Unidos N° 6.153.126 de la col. 2, línea 26 a la col. 8, línea 60, y la patente de los Estados Unidos N° 6.022.497 de la col. 2, línea 21 a la col. 11, línea 46, espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos; fenantropiranos; quinolinopiranos; fluoroantopiranos; y espiropiranos, por ejemplo, espiro(bencindolina)naftopiranos, espiro(indolina)benzopiranos, espiro(indolina)naftopiranos, y espiro(indolina)piranos. Los ejemplos adicionales de naftopiranos, incluyen, pero no se limitan a los descritos en la patente de los Estados Unidos N° 5.658.501 de la col. 1, línea 64 a la col. 13, línea 17. Se describen también espiro(indolina)piranos en el texto, Techniques in Chemistry, Volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1971.

20

25

30

Los ejemplos de oxazinas fotocromáticas incluyen, pero no se limitan a, benzoxazinas; naftoxazinas; y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolina)naftoxazinas, espiro(indolina)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolina)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolina)naftoxazinas, espiro(indolina)benzoxazinas, espiro(indolina)fluoroantioxazinas, y espiro(indolina)quinoxazinas.

35

Los ejemplos de fúlgidos fotocromáticos térmicamente reversibles incluyen, pero no se limitan a, los fúlgidos que se describen en la patente de los Estados Unidos N° 4.685.783 de la col. 1, línea 57 a la col. 5, línea 27.

El sustituyente fotocromático de los materiales y compuestos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención pueden incluir combinaciones (por ejemplo, mezclas) de dos o más de cualquiera de las clases y ejemplos de sustituyentes/restos fotocromáticos descritos en el presente documento anteriormente.

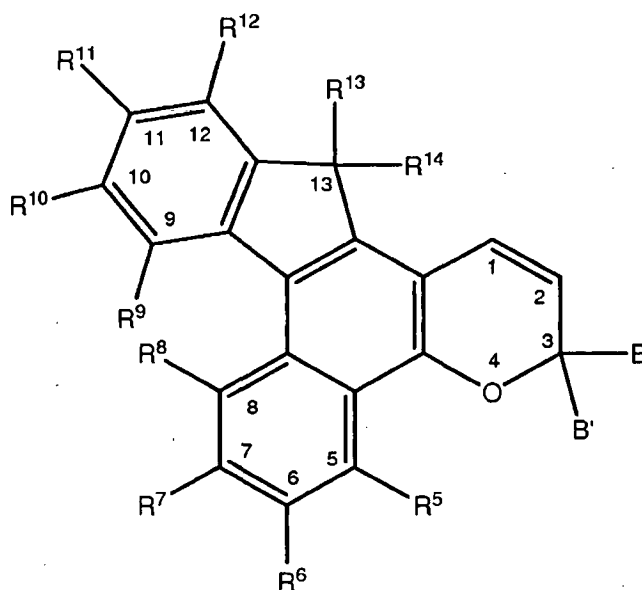
40

En una realización concreta de la presente invención, el sustituyente fotocromático del compuesto fotocromático se selecciona entre uno o más naftopiranos al mismo con indeno. Al menos una posición del naftopirano condensado con indeno tiene un grupo silano colgante representado por las fórmulas (I) y/o (II) unidas al mismo. (Debe entenderse que para los fines de la presente invención, el al menos un grupo silano colgante puede unirse directamente al sustituyente fotocromático del "núcleo" o unirse a un sustituyente que se une directamente al sustituyente del núcleo fotocromático que se describe con más detalle a continuación). Como se discutirá con más

45

- detalle en el presente documento, un naftopirano condensado con indeno tiene normalmente 10 a 12 posiciones disponibles a las cuales se puede unir el grupo silano colgante. Dos de las 10 a 12 posiciones disponibles de un naftopirano condensado con indeno pueden tener dos grupos silano colgantes al mismo al mismo. Aunque que todas las posiciones disponibles del naftopirano condensado con indeno tienen un grupo silano colgante representado por las fórmula (I) y/o (II) unidas al mismo, normalmente al menos una y menos de todas las posiciones disponibles del naftopirano condensado con indeno tienen un grupo silano colgante unido al mismo. En una realización, el naftopirano condensado con indeno tiene 1 o 2 grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y/o (II) unidas al mismo.
- 10 En una realización, el material fotocromático incluye, como sustituyente fotocromático del compuesto fotocromático, un naftopirano condensado con indeno, como se representa, por ejemplo, mediante la siguiente fórmula general (III), en la que los átomos del anillo se numeran como se muestra,

(III)



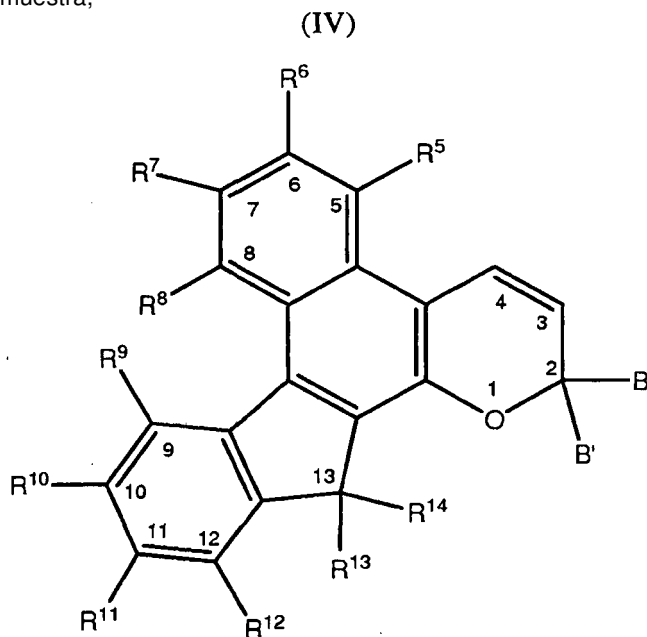
- 15 Los grupos B y B' del naftopirano condensado con indeno representados por la fórmula general (III) se seleccionan cada uno independientemente entre grupos aromáticos sustituidos y no sustituidos, y grupos heteroaromáticos sustituidos y no sustituidos, o B y B' tomados juntos forman un fluoren-9-ilideno sustituido o no sustituido.
- El naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula general (III) tiene al menos un grupo silano colgante representados por la fórmula (I) y/o la fórmula (II) unidas al mismo. Como se ha discutido previamente en el presente documento, los grupos B y B' del naftopirano condensado con indeno se seleccionan cada uno independientemente entre grupos aromáticos, grupos heteroaromáticos, o juntos forman un grupo fluoren-9-ilideno. De este modo, el(los) grupo(s) silano colgante(s) pueden describirse como: (i) unidos a un grupo B y/o a un grupo B'; o (ii) el grupo L de unión divalente del grupo silano colgante incluye un resto fluoren-9-ilideno o heteroaromático o aromático divalente que se une directamente a la posición 3 del naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula general (III).

- Como se ha mencionado anteriormente, el al menos un grupo silano colgante se puede unir directamente al naftopirano condensado con indeno en las posiciones numéricamente designadas en la fórmula general (III), y/o el al menos un grupo silano colgante se puede unir, cuando sea aplicable, a uno de los sustituyentes (por ejemplo, R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, o R¹²) que se une directamente al naftopirano condensado con indeno.

- Aunque los naftopiranos al mismo a indeno de acuerdo con la presente invención tienen unido al mismo al menos un grupo silano colgante (por ejemplo, 1 o 2 grupos silano colgantes) representados por las formulas generales (I) y/o (II), en las posiciones 1 y 2 del indeno-naftopirano, por ejemplo, representados por la fórmula general (III), están cada una normalmente libres de un grupo silano colgante unido al mismo. En los naftopiranos al mismo con indeno de acuerdo con la presente invención, como los representados mediante la fórmula general (III): (a) al menos uno de R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ es un grupo silano colgante representado por la fórmula (I) y/o la fórmula (II), tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento; y/o (b) al menos uno de B y B' tiene unido al mismo al menos un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) y/o la fórmula general (II).

El naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula general (III) puede denominarse indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El indeno-naftopirano se puede seleccionar entre uno o más

indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]piranos representados por la fórmula general (III), y/o uno o más indeno[1',2':4,3]nafto[2,1-b]piranos representados por la Fórmula general (IV) siguiente, en la que los átomos del anillo se numeran como se muestra,



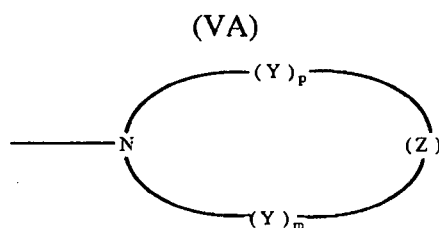
5 De R^5 a R^{14} , los grupos B y B' del indeno[1',2':4,3]nafto[2,1-b]pirano representados por la Fórmula general (IV) siguiente son cada uno como se ha descrito en el presente documento con respecto al indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano representado por la fórmula general (III). Aunque los naftopiranos al mismo a indeno de acuerdo con la presente invención tienen unido al mismo al menos un grupo silano colgante (por ejemplo, 1 o 2 grupos silano colgantes) representados por las formulas generales (I) y/o (II), en las posiciones 3 y 4 del indeno[1',2':4,3]nafto[2,1-b]pirano representado por la fórmula general (IV) están cada una normalmente libres de un grupo silano colgante unido al mismo.

15 Aunque el indeno-naftopirano se puede seleccionar entre uno o más indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]piranos representados por la fórmula general (III), y/o uno o más indeno[1',2':4,3]nafto[2,1-b]piranos representados por la Fórmula general (IV), se selecciona normalmente entre los indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]piranos representados por la fórmula general (III).

20 En los naftopiranos al mismo con indeno de acuerdo con la presente invención, como los representados por ejemplo mediante la fórmula general (III) y/o (IV), R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} pueden seleccionarse cada uno independientemente en cada caso entre: un sustituyente reactivo; un sustituyente compatibilizante; hidrógeno; flúor; cloro; alquilo C_1-C_6 ; cicloalquilo C_3-C_7 ; fenilo sustituido o no sustituido; $-OR_{10}'$ u $-OC(=O)R_{10}'$, en la que R_{10} es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , fenil alquilo (C_1-C_3), fenil alquilo (C_1-C_3)sustituido con monoalquilo (C_1-C_6), fenil alquilo (C_1-C_3)sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6), alcoxi (C_1-C_6) alquilo (C_2-C_4), cicloalquilo C_3-C_7 , o monoalquilo (C_1-C_4)sustituido con cicloalquilo C_3-C_7 . Los sustituyentes de fenilo (es decir, los sustituyentes del fenilo sustituido) se pueden seleccionar entre hidroxilo, halógeno, carbonilo, alcoxicarbonilo C_1-C_6 , ciano, haloalquilo C_1-C_6 , alquilo (C_1-C_6) o alcoxi (C_1-C_6).

30 Alternativamente o además de las clases y ejemplos enumerados anteriormente, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} pueden seleccionarse cada uno independientemente en cada caso entre: $-N(R_{11}')R_{12}'$, en la que R_{11}' and R_{12}' son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_{20} , bicicloalquilo C_4-C_{20} , tricicloalquilo C_5-C_{20} o alcoxi alquilo C_1-C_{20} , en el que dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, o R_{11}' y R_{12}' concurren con el átomo de nitrógeno para formar un anillo de heterobicycloalquilo C_3-C_{20} o un anillo de heterotricicloalquilo C_4-C_{20} .

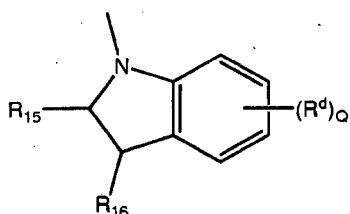
35 Cada grupo R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} pueden seleccionarse independientemente en cada caso entre, un sustituyente del anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula general (o gráfica) VA siguiente.



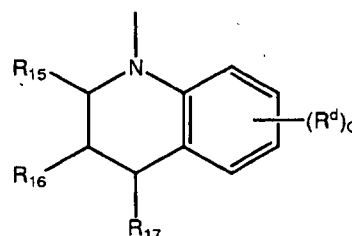
Cuando el sustituyente del anillo de nitrógeno se representa por la fórmula general VA, cada Y se selecciona independientemente en cada caso entre $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{R}_{13}')$, $-\text{C}(\text{R}_{13}')_2-$, $-\text{CH}(\text{arilo})-$, $-\text{C}(\text{arilo})_2-$, y $-\text{C}(\text{R}_{13}')(\text{arilo})-$, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, $-\text{SO}_2-$, -NH-, $-\text{N}(\text{R}_{13}')$, o $-\text{N}(\text{arilo})-$, en la que cada R_{13}' es independientemente alquilo C_1 - C_6 , cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un entero de 1, 2 o 3, y p es un entero de 0, 1, 2, o 3 y con la condición de que cuando p sea 0, Z es -Y-.

Además, cada grupo R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} se puede seleccionar independientemente en cada caso entre un sustituyente del anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula general (VB) y/o la fórmula general (VC):

(VB)



(VC)

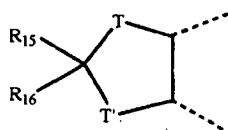


Para los sustituyentes del anillo que contienen nitrógeno representados por las fórmulas generales (VB) y (VC), R_{15} , R_{16} , y R_{17} en cada caso se han seleccionado independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1 - C_6 , fenilo, o naftilo, o los grupos R_{15} y R_{16} forman junto un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y cada R^d se selecciona independientemente para cada caso entre alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , flúor o cloro, y Q es un entero de 0, 1, 2, o 3.

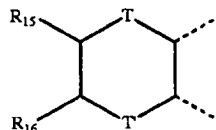
Cada grupo R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} se pueden seleccionar también independientemente en cada caso entre una amina C_4 - C_{18} espirobicíclica no sustituida, monosustituida, o disustituida, o una amina C_4 - C_{18} espirotetracíclica no sustituida, monosustituida, y disustituida. Los sustituyentes de las aminas espirobicíclicas y de las aminas espirotetracíclicas pueden seleccionarse en cada caso independientemente entre arilo, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , o fenil alquilo (C_1 - C_6).

En una realización de la presente invención, R^6 y R^7 , del naftopirano condensado con indeno, pueden formar juntos un grupo representado por la fórmula general siguiente (VD) o la fórmula (VE),

(VD)



(VE)



Con los grupos representados por las fórmulas generales (VD) y (VE), T y T' son cada uno independientemente oxígeno o el grupo $-\text{NR}_{11}-$, en la que R_{11} , R_{15} , y R_{16} son cada uno como se muestra y se ha descrito anteriormente en el presente documento.

Los grupos R^{13} y R^{14} del naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención, por ejemplo, el indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]piran representado por la fórmula general (III), y/o el indeno[1',2':4,3]nafto[2,1-b]pirano representado por la fórmula general (IV), pueden seleccionarse cada uno independientemente entre: un sustituyente reactivo; un sustituyente compatibilizante; hidrógeno; hidroxilo; alquilo C_1 - C_6 ; hidroxialquilo(C_1 - C_6); cicloalquilo C_3 - C_7 ; alilo; fenilo sustituido o no sustituido; bencilo sustituido o no sustituido; cloro; flúor; el grupo $-\text{C}(=\text{O})\text{W}'$, en la que W' es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_1 - C_6 , alcoxi C_1 - C_6 , los grupos arilo no sustituidos, mono o disustituidos, fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C_1 - C_6), fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C_1 - C_6), amino, monoalquilamino (C_1 - C_6), dialquilamino (C_1 - C_6), fenilamino, fenilamino sustituido con mono o dialquilo (C_1 - C_6), fenilamino sustituido con mono o dialcoxi (C_1 - C_6). Los sustituyentes de fenilo, bencilo, o arilo (por ejemplo, los sustituyentes de los grupos fenilo sustituidos, bencilo sustituidos y arilo sustituidos) se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 .

los grupos R¹³ y R¹⁴ del naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención pueden ser también cada uno independientemente un grupo -OR₁₈, y en el que R₁₈ se selecciona entre alquilo C₁-C₆, fenil alquilo (C₁-C₃), fenil alquilo (C₁-C₃)sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenil alquilo (C₁-C₃)sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo (C₁-C₄), cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alilo, o el grupo -CH(R₁₉)Y', en la que R₁₉ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃ e Y' es CN, CF₃, o COOR₂₀, donde R₂₀ es hidrógeno o alquilo C₁-C₃, o R₁₈ es el grupo, -C(=O)W", en la que W' es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, los grupos arilo no sustituidos, mono o disustituidos, fenilo o naftilo, fenoxi, monosustituida, o dialquilo (C₁-C₆), fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C₁-C₆), amino, monoalquilamino (C₁-C₆), dialquilamino (C₁-C₆), fenilamino, fenilamino sustituido con monoalquilo (C₁-C₆) o dialquilo (C₁-C₆), fenilamino sustituido con mono o dialcoxi (C₁-C₆). Los sustituyentes de fenilo, bencilo, o arilo (por ejemplo, los sustituyentes de los grupos fenilo sustituidos, bencilo sustituidos y arilo sustituidos) se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆.

Los grupos R¹³ y R¹⁴ del naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención pueden ser también cada uno independientemente un grupo fenilo monosustituido, en el que el fenilo tiene un sustituyente localizado en su posición para. El sustituyente del fenilo monosustituido puede ser: un resto de ácido dicarboxílico o su derivado, un resto diamina o su derivado, un resto de aminoalcohol o su derivado, un resto poliol o su derivado, -CH₂-, -(CH₂)_t-, o -[O-(CH₂)_k]_r-, en el que (t) se selecciona entre un entero de 2, 3, 4, 5 o 6, y k es un entero seleccionado entre 1 y 50 y r es un número entero de 1 a 50. El sustituyente del fenilo monosustituido se conecta a un grupo arilo sobre otro material fotocromático.

Como alternativa, R¹³ y R¹⁴ pueden formar juntos un grupo oxo, un grupo espirocarbocíclico que contiene 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo espiroheterocíclico que contiene 1 a 2 átomos de oxígeno y 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de espirocarbono. Los grupos espirocarbocíclicos y espiroheterocíclicos se fusionaron con 0, 1 o 2 anillos de benceno.

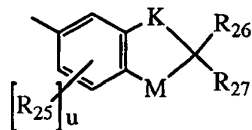
Los grupos B y B' del naftopirano condensado con indeno de la presente invención pueden seleccionarse también cada uno independientemente un fenilo monosustituido; un arilo sustituido; un 9-julolidinilo sustituido; un grupo heteroaromático sustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoílo, benzopiridilo, indolinilo, y fluorenilo, en el que el fenilo, arilo, 9-julolidinilo, o el sustituyente heteroaromático es el sustituyente R reactivo; un grupo fenilo o arilo no sustituido, monosustituido, disustituido, o trisustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono o disustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoílo, benzopiridilo, indolinilo, y fluorenilo.

El fenilo, arilo y los sustituyentes heteroaromáticos (es decir, los sustituyentes de los grupos fenilo, arilo y heteroaromáticos sustituidos) de los grupos B y B' pueden seleccionarse cada uno independientemente entre: hidroxilo, un grupo -C(=O)R₂₁, en la que R₂₁ es -OR₂₂, -N(R₂₃)R₂₄, piperidino, o morfolino, en la que R₂₂ es alilo, alquilo C₁-C₆, fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilo sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), fenil alquilo (C₁-C₃), fenil alquilo (C₁-C₃)sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenil alquilo (C₁-C₃)sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆ alquilo (C₂-C₄) o haloalquilo C₁-C₆, R₂₃ y R₂₄ son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, y dicho sustituyente halo es cloro o flúor, arilo, monoalcoxiarilo (C₁-C₁₂), dialcoxiarilo (C₁-C₁₂), monoalquilarilo (C₁-C₁₂), dialquilarilo (C₁-C₁₂), haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇ alquilo C₁-C₁₂, cicloalquiloxi C₃-C₇ alcoxi C₁-C₁₂, arilalquilo (C₁-C₁₂), arilalcoxi (C₁-C₁₂), ariloxi, ariloxialquilo (C₁-C₁₂), ariloxialcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂) alquilo (C₁-C₁₂), mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂) alquilo (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂) alcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂) alcoxi (C₁-C₁₂), amino, mono o dialquilamino (C₁-C₁₂), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, cicloalquialcoxi (C₁-C₁₂) alquilo (C₁-C₁₂), acriloxi, metacriloxi, o halógeno.

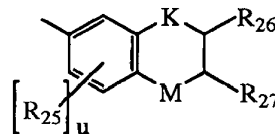
Los grupos B y B' pueden ser cada uno independientemente un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, y acridinilo. Los sustituyentes de estos grupos monosustituidos se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, o halógeno.

Además, los grupos B y B' pueden seleccionarse cada uno de manera independiente entre un grupo representado por las siguientes fórmulas generales (VIA) o (VIB),

(VIA)



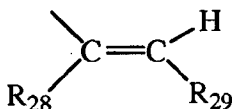
(VIB)



Independientemente con cada una de las fórmulas generales (VIA) y (VIB), K es -CH₂-o -O-, y M es -O-o nitrógeno sustituido con la condición de que cuando M es nitrógeno sustituido, K es -CH₂-. Los sustituyentes de nitrógeno sustituido son hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, o acilo C₁-C₁₂. Cada R₂₅ se selecciona de manera independiente para cada caso entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo, y halógeno, y cada u es independientemente un número entero que varía de 0 a 2. Los grupos R₂₆ y R₂₇ son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂.

Cada grupo B y B' pueden ser independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula general (VII).

(VII)



En el grupo representado por la fórmula general (VII), R₂₈ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, y R₂₉ es un grupo no sustituido, mono o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo, y tienilo. Los sustituyentes de los naftilos, fenilos, furanilos, y tienilos mono o disustituidos, se seleccionan en cada caso independientemente entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, o halógeno.

Los grupos B y B' pueden formar juntos un miembro seleccionado entre, un fluoren-9-ilideno, un fluoren-9-ilideno monosustituido, o un fluoren-9-ilideno disustituido. Los sustituyentes de los fluoren-9-ilideno monosustituidos, y los fluoren-9-ilideno disustituidos pueden en cada caso seleccionarse de manera independiente entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, o halógeno.

Como se ha discutido previamente en el presente documento, los naftopiranos al mismo con indeno de material fotocromico de acuerdo con la presente invención, como los representados por ejemplo mediante la fórmula general (III) y/o (IV): (a) al menos uno de R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ es un grupo silano colgante representado por la fórmula (I) y/o la fórmula (II), tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento; y/o (b) al menos uno de B y B' tiene unido al mismo al menos un grupo silano colgante representado por la fórmula (I) y/o la fórmula (II). Normalmente, al menos uno y, al mismo tiempo, menos que en todas las posiciones disponibles del naftopirano condensado con indeno tienen un grupo silano colgante unido al mismo. En una realización, por ejemplo, el naftopirano condensado con indeno del material fotocromico de acuerdo con la presente invención tiene unido al mismo 1 o 2 grupos silano colgantes representados por la fórmula (I) y/o la fórmula (II).

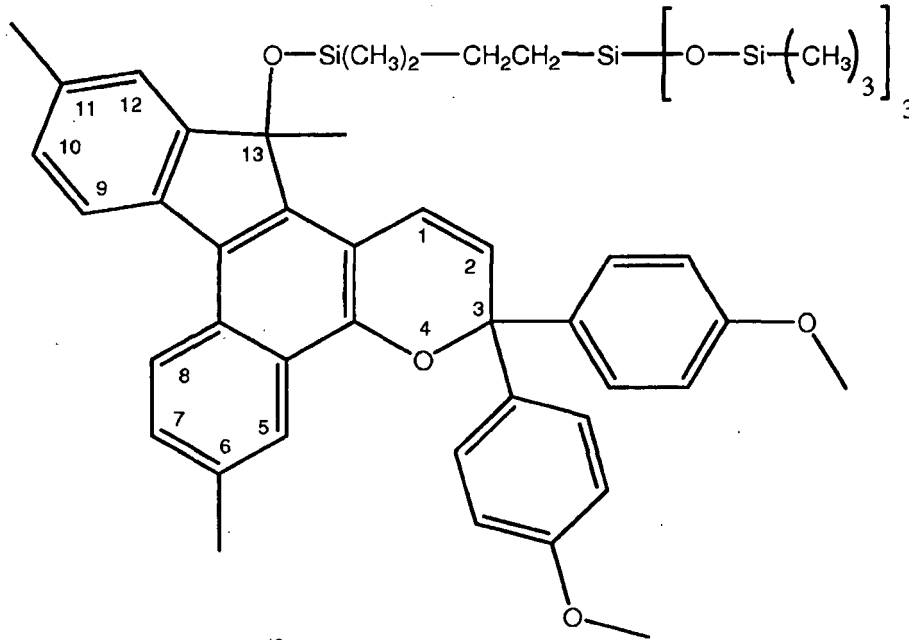
En una realización, en el naftopirano condensado con indeno del material de acuerdo con la presente invención: (i) al menos uno de R¹¹, R¹³ y R¹⁴ es un grupo silano colgante representado por las fórmulas (I) y/o (II); y/o (ii) al menos uno de B y B' tiene unido al mismo al menos un grupo silano colgante representado por las fórmulas (I) y/o (II). El naftopireno condensado con indeno tiene unido normalmente al mismo 1 o 2 de dichos grupos silano colgantes.

En una realización concreta el naftopirano condensado con indeno tiene unido al mismo un (es decir, un único) grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) o (II). Más particularmente, en el naftopireno condensado con indeno de esta realización: el grupo R¹¹ es el grupo silano colgante; R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo, alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y -OR_{10'} en el que R_{10'} es alquilo C₁-C₆; R¹³ y R¹⁴ se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₆ lineal o ramificado, y cicloalquilo C₃-C₇; y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo sustituido con alcoxi C₁-C₆, y arilo sustituido con morfolino.

En una realización adicional, el naftopirano condensado con indeno tiene unido al mismo un (es decir, un único) grupo silano colgante representados por la fórmula general (I) o (II), y, en particular, el grupo R¹³ del mismo es el grupo silano colgante. Los grupos restantes del naftopirano condensado con indeno, en el que R¹³ es un grupo silano colgante, se describen como sigue: R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo, alquilo C₁-C₆, y -OR_{10'} en el que R_{10'} es alquilo C₁-C₆, R¹¹ se selecciona entre hidrógeno, halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo), y alquilo C₁-C₆; R¹⁴ se selecciona entre alquilo C₁-C₆, y cicloalquilo C₃-C₇; y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo sustituido con alcoxi C₁-C₆, y arilo sustituido con morfolino.

Un ejemplo no limitante de un naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención en el que el grupo R^{13} es el grupo silano colgante, como se describe anteriormente, se representa por la fórmula general 20b siguiente.

(20b)



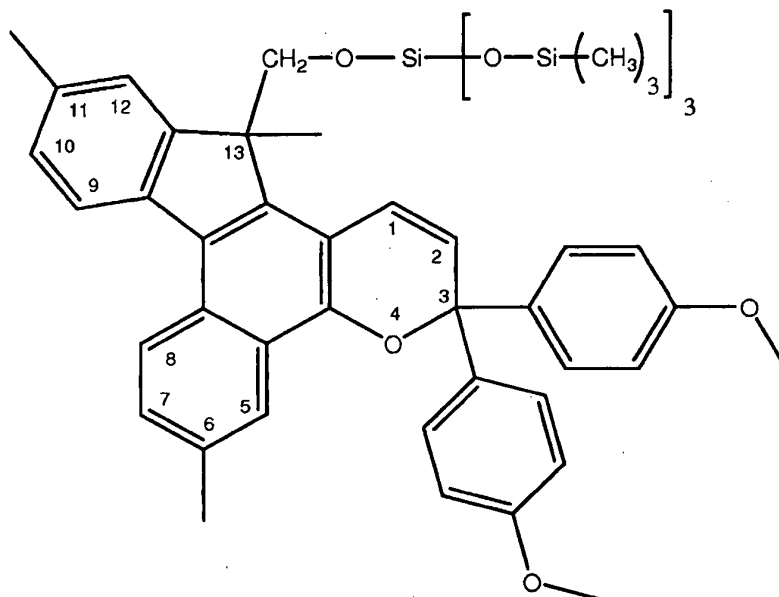
5 En la fórmula general (20b), el grupo R^{13} es un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) en la que, m es 0, n es 3, Z es Si, cada R_1 es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general (5a),

10 (5a) $-O-Si(CH_3)_2-CH_2CH_2-$.

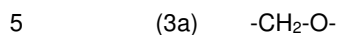
Con referencia adicional a la fórmula general (20b), R^5 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{12} son cada uno hidrógeno; R^6 , R^{11} y R^{14} son cada uno metilo; y B y B' son cada uno un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi.

15 Un ejemplo adicional de un naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención en el que el grupo R^{13} es el grupo silano colgante, como se describe anteriormente, se representa por la fórmula general 20c siguiente.

(20c)

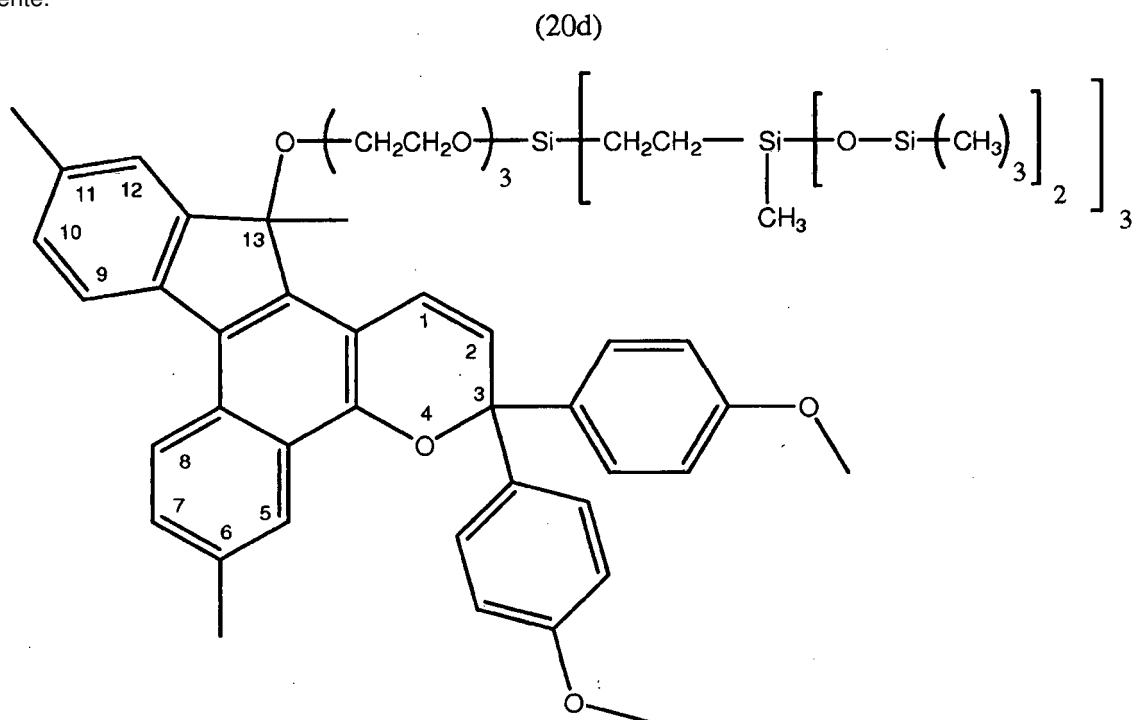


En la fórmula general (20c), el grupo R¹³ es un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) en la que, m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general (3 a),

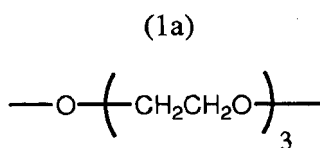


Con referencia adicional a la fórmula general (20c), R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶, R¹¹ y R¹⁴ son cada uno metilo; y B y B' son cada uno un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi.

10 Otro ejemplo no limitante de un naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención en el que el grupo R¹³ es el grupo silano colgante, como se describe anteriormente, se representa por la fórmula general 20d siguiente.



15 En la fórmula general (20d), el grupo R¹³ es un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) en la que, t es 0, y es 3, m es 1, n es 2, Z es Si, R es metilo, cada R₁ es metilo, R^a es -CH₂CH₂-, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general (1 a),



20 Con referencia adicional a la fórmula general (20d), R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶, R¹¹ y R¹⁴ son cada uno metilo; y B y B' son cada uno un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi.

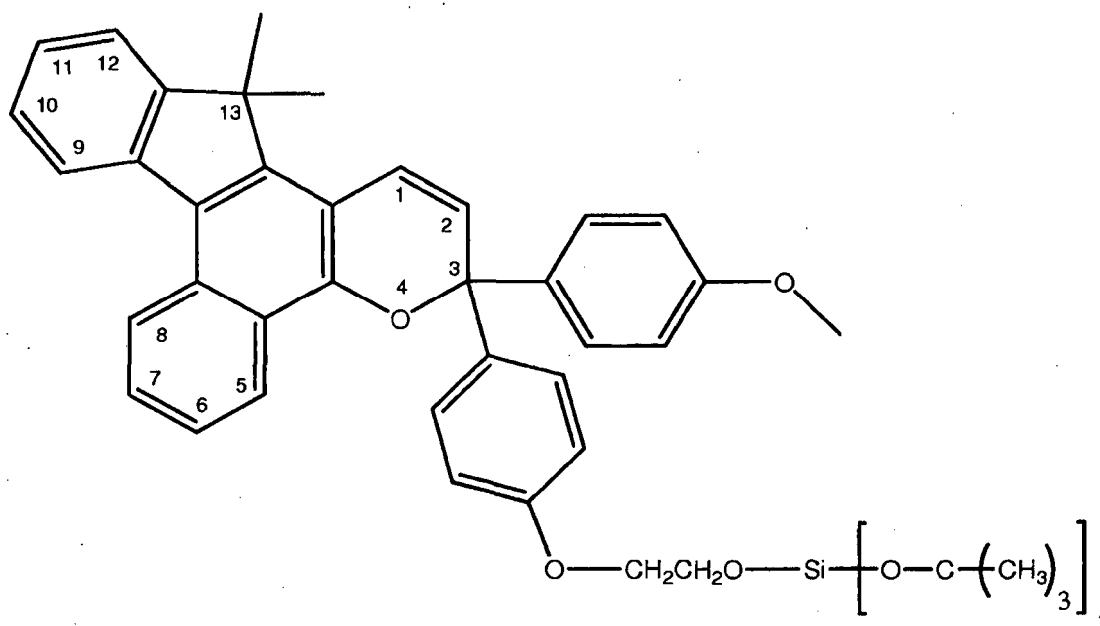
25 En una realización de la presente invención, el naftopirano condensado con indeno tiene unido al mismo un (es decir, un único) grupo silano colgante representados por la fórmula general (I) o (II), y en particular, B o B' tiene el grupo silano colgante unido al mismo.

30 Con respecto a esta realización concreta, los diversos grupos del naftopirano condensado con indeno, en el que B o B' tiene un grupo silano colgante, se describen como sigue: R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C₁-C₆, y -OR_{10'} en el que R_{10'} es alquilo C₁-C₆, R¹¹ se selecciona entre hidrógeno, halógeno, y alquilo C₁-C₆; R¹³ y R¹⁴ se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₆, y cicloalquilo C₃-C₇; y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo, arilo sustituido con alcoxi C₁-C₆, arilo sustituido con morfolino y arilo sustituido con piperidinilo.

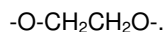
35 Un ejemplo no limitante de un naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención en el que B o B' tiene un grupo silano colgante unido al mismo, como se describe anteriormente, se representa por la fórmula

general 20f siguiente.

(20f)



- 5 En la fórmula general (20f), el grupo B (o sustituyente) tiene unido al mismo un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) en la que, m es 0, n es 3, Z es Si, cada R₁ es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente,

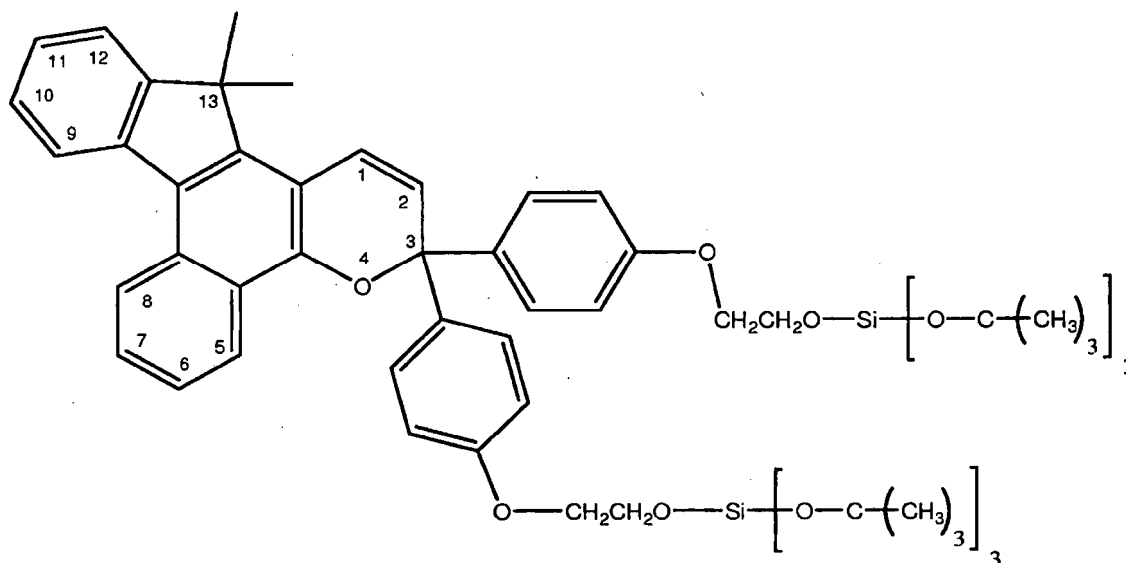


- 10 Con referencia adicional a la fórmula general (20f), R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son cada uno hidrógeno; R¹³ y R¹⁴ son cada uno metilo; B' es un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi; y B es un grupo fenilo. El grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) se une al grupo piperidinilo del piperidinilo sustituido con fenilo que es el grupo B en esta realización concreta.

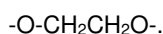
- 15 En una realización de la presente invención, El naftopirano condensado con indeno tiene unido al mismo dos grupos silano colgantes representados por la fórmula general (I) o (II), y en particular, B y B' tienen cada uno un grupo silano colgante unido al mismo. Con respecto a esta realización concreta, los diversos grupos del naftopirano condensado con indeno, en los que B y B' tienen cada uno un grupo silano colgante unido al mismo se describen como sigue: R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶ y R⁷ se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo, halógeno, alquilo C₁-C₆, y -OR₁₀' en el que R₁₀' es alquilo C₁-C₆; R¹¹ se selecciona entre hidrógeno, halógeno (por ejemplo, flúor, cloro, bromo o yodo), y alquilo C₁-C₆; R¹³ y R¹⁴ se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₆, y cicloalquilo C₃-C₇; y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo, arilo sustituido con alcoxi C₁-C₆, arilo sustituido con morfolino y arilo sustituido con piperidinilo.

- 25 Un ejemplo no limitante de un naftopirano condensado con indeno de acuerdo con la presente invención en el que B o B' tiene un grupo silano colgante unido al mismo, como se describe anteriormente, se representa por la fórmula general 20g siguiente.

(20g)



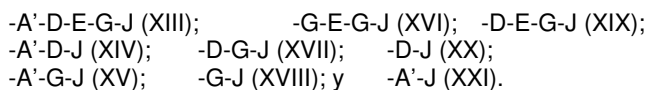
En la fórmula general (20g), B y B' tienen cada uno unido al mismo un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) en la que y en cada caso, m es 0, n es 3, Z es Si, cada R, es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente,



Con referencia adicional a la fórmula general (20g), R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² son cada uno hidrógeno; R¹³ y R¹⁴ son cada uno metilo; B y B' son cada uno un grupo fenilo. Cada grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) se une al grupo fenilo de cada B y B'.

Como se ha discutido anteriormente, los naftopiranos al mismo con indeno de acuerdo con la presente invención pueden incluir al menos uno de un sustituyente reactivo y/o un sustituyente compatibilizante. Uno cualquiera o más de los grupos R⁵ a R¹⁴, B y B' del naftopirano condensado con indeno (por ejemplo, representados por las fórmulas generales III y/o IV) puede incluir al menos uno de un sustituyente reactivo y/o un sustituyente compatibilizante. Si el compuesto fotocromático incluye múltiples sustituyentes reactivos y/o múltiples sustituyentes compatibilizantes, se pueden seleccionar independientemente cada sustituyente reactivo y cada sustituyente compatibilizante.

El sustituyente reactivo y el sustituyente compatibilizante pueden representarse independientemente en cada caso por uno de:



Con las fórmulas (XIII) a (XXI), los ejemplos no limitantes de grupos que -A' puede representar de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento incluyen -O-, -C(=O)-, -CH₂-, -OC(=O)-y -NHC(=O)-, con la condición de que si -A' representa -O-, -A' forma al menos un enlace con -J.

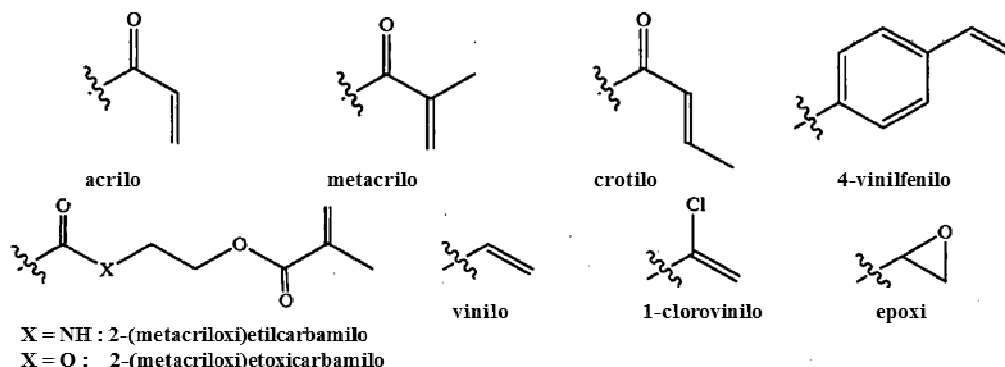
Los ejemplos no limitantes de grupos que -D puede representar de acuerdo con diversas realizaciones incluyen un resto de diamina o un derivado de la misma, en la que un primer nitrógeno de amino de dicho resto de amina puede formar un enlace con -A', el grupo que extiende el sistema pi-conjugado del naftopirano condensado con indeno unido a la posición 11 del mismo, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno, y un segundo nitrógeno de amino de dicho resto de diamina puede formar un enlace con -E-, -G-o -J; y un resto de aminoalcohol o uno de sus derivados, donde un nitrógeno de amino de dicho resto de aminoalcohol puede formar un enlace con -A', el grupo que extiende el sistema pi-conjugado del naftopirano condensado con indeno unido a la posición 11 del mismo, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno, y un oxígeno de alcohol de dicho resto de aminoalcohol puede formar un enlace con -E-, -G-o -J. Alternativamente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento el nitrógeno de amino de dicho resto de aminoalcohol puede formar un enlace con -E-, -G-o -J, y dicho oxígeno de alcohol de dicho resto de aminoalcohol puede formar un enlace con -A', el grupo que extiende el sistema pi-conjugado del naftopirano condensado con indeno unido a la posición 11 del mismo, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno.

en la que x, y, y z se seleccionan cada uno de manera independiente y varían de 0 a 50, y una suma de x, y, y z está en un intervalo de 1 a 50; un resto de poliol o uno de sus derivados, donde un primer oxígeno de poliol de dicho resto de poliol puede formar un enlace con -A¹-, -D-, -E-, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno, y un segundo oxígeno de poliol puede formar un enlace con -E-o J; o una combinación de los mismos, donde el primer oxígeno de poliol del resto de poliol forma un enlace con un grupo-
 5 [(OC₂H₄)_x(OC₃H₆)_y(OC₄H₈)_z]- (es decir, forma el grupo -[(OC₂H₄)_x(OC₃H₆)_y(OC₄H₈)_z]-O-), y el segundo oxígeno de poliol forma un enlace con -E-o -J-. Los ejemplos no limitantes de los restos de poliol adecuados que -G-puede representar incluyen un resto de poliol alifático, un resto de poliol cicloalifático y un resto de poliol aromático.

10 Más particularmente, los ejemplos ilustrativos y no limitantes de polioles a partir de los cuales pueden formarse los restos de polioles que -G-puede representar pueden formarse de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento que incluyen (a) polioles de bajo peso molecular que tienen un peso molecular promedio de menos de 500, tales como, pero sin limitarse a, los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 4, líneas 48-50, y en la col 4, línea 55 a la col. 6, línea 5; (b) polioles de poliésteres, tales como, pero sin limitarse a, los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 5, líneas 7-33; (c) polioles de poliéteres, tales como, pero sin limitarse a los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col 5, líneas 34-50; (d) polioles que contienen amidas, tales como, pero sin limitarse a, los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 5, líneas 51-62; (e) epoxipolioles, tales como, pero sin limitarse a, los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 5, línea 63 a la col 6, línea 3; (f) alcoholes de polivinilo polihídricos, tales como, pero sin limitarse a, los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 6, líneas 4-12; (g) polioles de uretano, tales como, pero sin limitarse a los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col 6, líneas 13-43; (h) polioles poliacrílicos, tales como, pero sin limitarse a los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col 6, línea 43 a la col. 7, línea 40; (i) polioles de policarbonato, tales como, pero
 25 sin limitarse a, los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 7, líneas 41-55; y (j) mezclas de dichos polioles.

Con referencia adicional a las fórmulas (XIII) a (XXI) anteriores, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, -J-puede representar un grupo -K, donde -K representa un grupo tal como, pero
 30 sin limitarse a, -CH₂COOH, -CH(CH₃)COOH, -C(O)(CH₂)_wCOOH, -C₆H₄SO₃H, -C₅H₁₀SO₃H, -C₄H₈SO₃H, -C₃H₆SO₃H, -C₂H₄SO₃H y -SO₃H, donde "w" varía de 1 a 18. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes -J puede representar hidrógeno que forma un enlace con un oxígeno o un nitrógeno de un grupo de enlace para formar un resto reactivo tal como -OH o -NH. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, -J puede representar hidrógeno, con la condición de que si -J representa hidrógeno, -J se une a un oxígeno de -D-o -G-, o a un nitrógeno de -D-.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes adicionales, -J puede representar un grupo -L o uno de sus restos, donde -L puede representar un resto reactivo. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento -L puede representar un grupo tal como, pero sin limitarse a, acrilo, metacrilo, crotilo, 2-(metacriloxi) etilcarbamilo, 2-(metacriloxi) etoxicarbonilo, 4-vinilfenilo, vinilo, 1-clorovinilo o epoxi. Tal como se usa en el presente documento, los términos acrilo, metacrilo, crotilo, 2-(metacriloxi) etilcarbamilo, 2-(metacriloxi) etoxicarbonilo, 4-vinilfenilo, vinilo, 1-clorovinilo, y epoxi se refieren a las siguientes estructuras:



45 Como se ha discutido anteriormente, -G-puede representar un resto de poliol, que se define en el presente documento para incluir carbohidratos que contienen hidroxilo, tales como los que se muestran en la Patente de los Estados Unidos N^o 6.555.028 en la col. 7, línea 56 a la col. 8, línea 17. El resto de poliol puede formarse, por ejemplo y sin limitación, en el presente documento, por reacción de uno o más de los grupos hidroxilo de polioles con un precursor de -A¹-, tales como un ácido carboxílico o un haluro de metileno, un precursor de un grupo polialcoxilado, tal como polialquilenglicol, o un sustituyente de hidroxilo del naftopirano condensado con indeno. El poliol puede representarse por q-(OH)_a y el resto del poliol puede representarse por la fórmula -O-q-(OH)_{a-1}, en la que q es el esqueleto o la cadena principal del compuesto polihidroxi y "a" es al menos 2.

Además, como se ha descrito anteriormente, uno o más de los oxígenos de polioles de -G-pueden formar un enlace con -J (es decir, formar el grupo -G-J). Por ejemplo, aunque no limitante en el presente documento, donde el reactivo y/o el sustituyente compatibilizante comprende el grupo -G-J, si -G-representa un resto de poliol y -J representa un grupo -K que contiene un carboxilo que termina el grupo, -G-J puede producirse haciendo reaccionar uno o más grupos hidroxilo del poliol para formar el grupo -K (por ejemplo, tal como se describe con respecto a las Reacciones B y C en la col. 13, línea 22 a col. 16, línea 15 de la Patente de los Estados Unidos N° 6.555.028) para producir un resto de poliol carboxilado. Como alternativa, si -J representa un grupo que contiene un grupo de terminación sulfuro o sulfono, aunque no limitante en el presente documento, se puede producir -G-J mediante condensación ácida de uno o más de los grupos hidroxilo de poliol con $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_5\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$; $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$; o H_2SO_4 , respectivamente. Además, aunque no limitante en el presente documento, si -G-representa un resto de poliol y -J representa un grupo L seleccionado entre acrílico, metacrílico, 2-(metacriloxi)etilcarbamil y epoxi, se puede añadir -L mediante condensación del resto de poliol con cloruro de acrílico, cloruro de metacrílico, metacrilato de 2-isocianoetilo o epícloridrina, respectivamente.

Se describen aquí métodos para sintetizar los compuestos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención que incluyen naftopiranos al mismo con indeno con referencia a los esquemas de reacción generales resumidos y representados gráficamente en las Figuras 1 a 12 de los dibujos. Con referencia a la Figura 1, se representa gráficamente un esquema de reacción para preparar compuestos de 7H-benzo[C]fluoren-5-ol sustituidos, que se pueden hacer reaccionar además como se muestra en la Figura 2 para formar naftopiranos al mismo con indeno a los cuales se pueden unir grupos silano colgantes representados por las fórmulas (I) y/o (II) a fin de formar compuestos fotocromáticos de los materiales fotocromáticos de acuerdo con la presente invención.

Se presentan esquemas de reacción sintéticos representados gráficamente en las figuras 1-12 a fines ilustrativos, y como tales, no se pretende que sean limitantes con respecto al alcance de la presente invención.

Con referencia a la Figura 1, se añadieron a un matraz de reacción una solución que puede tener uno o más sustituyentes γ , representados por la estructura (a) en la Figura 1, y benceno, representado por la estructura (b) en la Figura 1, que puede tener uno o más sustituyentes que puede llevar uno o más sustituyentes γ^1 , en cloruro de metileno. Los sustituyentes γ adecuados incluyen, por ejemplo, aquellos grupos que se han descrito previamente en el presente documento con respecto a R^9 , R^{10} , R^{11} y R^{12} , dependiendo de qué posición. Un sustituyente γ concreto se une a, o uno de sus precursores (por ejemplo, un grupo halógeno que se puede sustituir posteriormente con un grupo que puede estar además opcionalmente modificado). Los sustituyentes γ^1 adecuados incluyen, por ejemplo y sin limitación, los grupos que se han descrito anteriormente en el presente documento con respecto a R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , dependiendo de en qué posición un sustituyente γ^1 concreto se une a, o uno de sus precursores (por ejemplo, un grupo halógeno que se puede sustituir posteriormente con un grupo que puede estar además opcionalmente modificado). Los subíndices n y m de pueden seleccionar independientemente entre 0 y 4. El cloruro de aluminio anhidro cataliza la acilación de Friedel-Crafts para dar una benzofenona opcionalmente sustituida representada la estructura (c) en la Figura 1. Este material se hace reaccionar a continuación mediante una reacción de Stobbe con succinato de dimetilo para producir una mezcla de semiésteres, uno de los cuales está representado por la estructura (d) en la Figura 1. Posteriormente, los semiésteres se hacen reaccionar en anhídrido acético y tolueno a una temperatura elevada para producir, tras la recristalización, una mezcla de compuestos de naftaleno opcionalmente sustituidos, uno de los cuales está representado por la estructura (e) en la figura 1. La mezcla de compuestos de naftaleno opcionalmente sustituidos se hace reaccionar a continuación con cloruro de metil magnesio para producir una mezcla de compuestos de naftaleno opcionalmente sustituidos, uno de los cuales está representado por la estructura (f) en la Figura 1. La mezcla de compuestos de naftaleno opcionalmente sustituidos se cicla a continuación con ácido dodecibencenosulfónico para proporcionar una mezcla de compuestos de 7H-benzo[C]fluoren-5-ol, uno de los cuales se representa por la estructura (g) en la Figura 1.

Tal como se representa gráficamente en la Figura 2, el compuesto 7H-benzo[C]fluoren-5-ol representado por la estructura (g) se puede hacer reaccionar con un alcohol propargílico representado por la estructura (h) para producir el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (i) en la Figura 2.

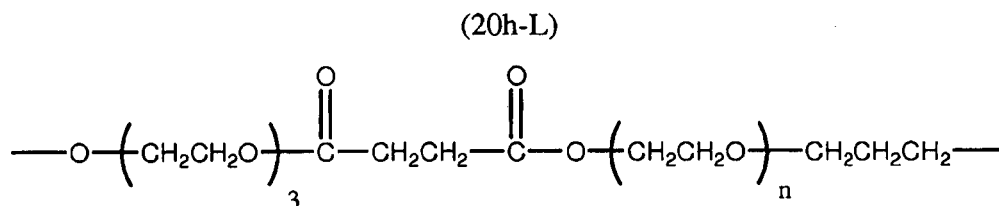
Además, los ejemplos no limitantes de los métodos para formar naftopiranos al mismo con indeno, naftopiranos al mismo con indolo, y/o naftopiranos al mismo con benzotieno que pueden ser útiles (con las modificaciones adecuadas que reconocerán los técnicos expertos) en la formación de naftopiranos al mismo con benzofurano, los naftopiranos al mismo con indolo y/o los naftopiranos al mismo con benzotieno de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento se muestran en la patente de los estados Unidos N° 5.651.923 de la col. 6, línea 43 a la col. 13, línea 48; la patente de los Estados Unidos N° 6.018.059 de la columna 6, línea 1, a la columna 7, línea 64; y la patente de los Estados Unidos N° 6.392.043 de la columna 6, línea 5, a la columna 10, línea 10.

Se describe la preparación de un naftopirano condensado con indeno que tiene un grupo hidroxilo en la posición 13 con referencia a la Figura 3. El compuesto de naftaleno opcionalmente sustituido representado por la estructura (e) de la Figura 1 se hace reaccionar con hidróxido de sodio en presencia de agua y alcohol, y a continuación ácido para formar el compuesto funcional de hidroxilo y ácido carboxílico representado por la estructura (j), que se hace reaccionar a continuación con ácido fosfórico en condiciones de temperatura elevada para formar el anillo cíclico

- condensado de cetona representado por la estructura (k). El anillo cíclico condensado de cetona representado por la estructura (k) se hace reaccionar a continuación con alcohol propargílico representado por la estructura (h) para producir un intermedio de cetona representado por la estructura (1), que se puede hacer reaccionar con el reactivo de Grignard para producir el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (m), que tiene en la posición 13: un grupo hidroxilo; y un grupo R, que es un resto del reactivo de Grignard. Como alternativa, el intermedio de cetona representado por la estructura (1), se puede hacer reaccionar con hidruro de aluminio litio (LAH) para formar el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (n), que tiene en la posición 13: un grupo hidroxilo; y un hidrógeno.
- 5
- 10 Se describe la preparación de un naftopirano condensado con indeno que tiene un grupo metilol (-CH₂-OH) en la posición 13 con referencia a la Figura 4. El intermedio de cetona representado por la estructura (l) de la Figura 3 se convirtió por medio de la reducción de Wolf-Kinsher en el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (o), que tiene dos hidrógenos en su posición 13. El naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (o) se hace reaccionar con halohidrocarbilo representado por RX, que es normalmente un haloalquilo, en presencia de n-butil litio para formar el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (p), en la que uno de los hidrógenos en la posición 13 se ha sustituido con el grupo R del reactivo RX. El hidrógeno en la posición 13 restante del naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (p) se convierte a continuación en un grupo de ácido carboxílico mediante la exposición a n-butil litio en presencia de CO₂, seguido por una reacción de esterificación para formar el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (q) que tiene un grupo éster de ácido carboxílico en la posición 13. El éster de ácido carboxílico de la posición 13 del naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (q) se reduce en presencia de hidruro de aluminio litio (LAH) para formar el naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (r), que tiene un grupo metilos (-CH₂-OH) en su posición 13.
- 15
- 20
- 25 Preparación del compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20b) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 5. Un naftopirano condensado con indeno (m-1) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 3, que tiene un grupo hidroxilo en la posición 13, se hace reaccionar con un clorosilano representado por la fórmula general (Si-1) en presencia de trietil amina (TEA) y de 4-(dimetilamino)-piridina (4-DMAP) para formar un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20b). El compuesto fotocromico representado por la fórmula general (20b) es como se ha descrito anteriormente en el presente documento.
- 30
- 35 Preparación del compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20c) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 6. Un naftopirano condensado con indeno (r-1) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 4, que tiene un grupo (-CH₂-OH) en la posición 13, se hace reaccionar con un clorosilano representado por la fórmula general (Si-2) en presencia de trietil amina (TEA) y de 4-(dimetilamino)-piridina (4-DMAP) para formar un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20c). El compuesto fotocromico representado por la fórmula general (20c) es como se ha descrito anteriormente en el presente documento.
- 40
- 45 Preparación del compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20e) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 7. Un naftopirano condensado con indeno (i-1) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 2, en el que B es un grupo fenilo sustituido con un grupo 3-metilol-piperidinilo, se hace reaccionar con un clorosilano representado por la fórmula general (Si-2) en presencia de trietil amina (TEA) y de 4-(dimetilamino)-piridina (4-DMAP) para formar un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20e). El compuesto fotocromico representado por la fórmula general (20e) es como se ha descrito anteriormente en el presente documento.
- 50
- 55 Preparación del compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20g) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 8. Un naftopirano condensado con indeno (i-2) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 2, en el que B y B' son cada uno 4-(2-hidroxi-etoxi)-fenilo, se hace reaccionar con un clorosilano representado por la fórmula general (Si-2) en presencia de trietil amina (TEA) y de 4-(dimetilamino)-piridina (4-DMAP) para formar un compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20g). El compuesto fotocromico representado por la fórmula general (20g) es como se ha descrito anteriormente en el presente documento.
- 60
- 65 Preparación del compuesto fotocromico de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20h) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 9. Un naftopirano condensado con indeno (m-1) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 3, que tiene un grupo hidroxilo en la posición 13, se hace reaccionar con trietilenglicol en presencia de ácido paratoluenosulfónico (PTSA) para formar un naftopirano condensado con indeno intermedio representado por la estructura (m-1a) que tiene un éter de trietilenglicol funcionalizado con hidroxilo unido en su posición 13, que se hace

reaccionar a continuación con anhídrido succínico, en condiciones reconocidas por la técnica, para formar el intermedio de naftopirano condensado con indeno funcionalizado con ácido carboxílico representado por la estructura (m-1b). El intermedio de naftopirano condensado con indeno funcionalizado con ácido carboxílico representado por la estructura (m-1b) se hace reaccionar a continuación con el silano funcionalizado con hidroxilo representado por la estructura (Si-3), en presencia de dicitclohexil carbodiimida (DCC) y 4-(dimetil-amino)-piridina (4-DMAP), para formar un compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20h).

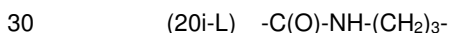
En la Figura 9, el compuesto fotocromático representado por la fórmula general (20h) incluye un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I), en la que, m es 1, n es 2, R es metilo, Z es Si, cada R, es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (20h-L), en la que n está entre 1 y 4,



Con referencia adicional a la fórmula general (20h), R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶, R¹¹ y R¹⁴ son cada uno metilo; y B y B' son cada uno un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi.

Preparación del compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20i) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 10. Un naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (i-3) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 2, que tiene un grupo 2,5-dioxipirrolidin-1-il-carboxilato en su posición 11, se hace reaccionar con un silano funcionalizado con amina representado por la fórmula general (Si-4) en presencia de piridina para formar un compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20i).

En la Figura 10, el compuesto fotocromático representado por la fórmula general (20i) incluye un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I), en la que, m es 1, n es 2, R es metilo, Z es Si, cada R, es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (20i-L),



Con referencia adicional a la fórmula (20i), R⁵, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶ y R⁷ son cada uno metoxi; R¹³ y R¹⁴ son cada uno metilo; y B y B' son cada uno un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi.

Preparación del compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20j) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 11. Un naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (m-1) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 3, que tiene un grupo hidroxi en su posición 13, se hace reaccionar con 3-hidroxi-1-propeno, en presencia de ácido paratoluenosulfónico (PTSA) y cianuro de metilo (MeCN) para formar un intermedio de naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (m-1c) que tiene un grupo 1-propenoxi en su posición 13. El intermedio de naftopirano condensado con indeno representado por la estructura (m-1c) se hace reaccionar a continuación con el silano representado por la estructura (Si-5), en presencia de catalizador de platino (Pt) y tolueno, para formar el compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20j).

En la Figura 11, el compuesto fotocromático representado por la fórmula general (20j) incluye un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I), en la que, m es 1, n es 2, R es metilo, Z es Si, cada R, es metilo, y L es un grupo de unión divalente representado por la fórmula general siguiente (20j-L),



Con referencia adicional a la fórmula (20j) de la Figura 11, R⁵, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰ y R¹² son cada uno hidrógeno; R⁶, R¹¹ y R¹⁴ son cada uno metilo; y B y B' son cada uno un grupo fenilo sustituido con un grupo metoxi.

Preparación del compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención, representado por la fórmula general (20d) que se describe generalmente como sigue con referencia a la Figura 12. Un naftopirano condensado con indeno (m-1) preparado de acuerdo con el esquema de reacción representado gráficamente en y descrito con referencia a la Figura 3, que tiene un grupo hidroxilo en la posición 13, se hace reaccionar con trietilenglicol en presencia de ácido paratoluenosulfónico (PTSA) para formar un naftopirano condensado con indeno intermedio

representado por la estructura (m-1a) que tiene un éter de trietilenglicol funcionalizado con hidroxilo unido en su posición 13. El naftopirano condensado con indeno intermedio representado por la estructura (m-1 a) se hace reaccionar después con un trivinilclorosilano representado por la estructura (Si-6) en presencia de trietilamina (TEA) y 4-(dimetilamino)-piridina, para formar el intermedio de naftopirano condensado con indeno funcionalizado con trivinilo representado por la estructura (m-1d), que se hace reaccionar a continuación con el silano representado por la estructura (Si-5), en presencia de platino (Pt) y tolueno, para formar un compuesto fotocromático de acuerdo con la presente invención representado por la fórmula general (20d). El compuesto fotocromático representado por la fórmula general (20d) es como se ha descrito anteriormente en el presente documento.

La presente invención también proporciona composiciones fotocromáticas (por ejemplo, artículos fotocromáticos y revestimientos fotocromáticos) que incluyen un material fotocromático de acuerdo con la presente invención, y un material orgánico. Los materiales fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden incorporar a al menos una parte de un material orgánico, tal como un material polimérico, oligomérico o monomérico, para formar una composición fotocromática que se puede utilizar, por ejemplo y sin limitación, como artículos fotocromáticos o para formar artículos fotocromáticos, tales como elementos ópticos, y composiciones para revestimiento fotocromático que se pueden aplicar a diferentes sustratos. Tal como se usa en el presente documento, los términos "polímero" y "material polimérico" se refieren a homopolímeros y copolímeros (por ejemplo, copolímeros aleatorios, copolímeros en bloque, y copolímeros alternantes), así como mezclas y otras combinaciones de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, los términos "oligómero" y "material oligomérico" se refieren a una combinación de dos o más unidades monoméricas que pueden reaccionar con unidad(es) monomérica(s) adicional(es). Tal como se usa en el presente documento, la expresión "incorporado a" significa una combinación física o química. Por ejemplo, los materiales fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden combinar físicamente con al menos una parte de un material orgánico, por ejemplo y sin limitación, mezclando o incrustando el material fotocromático en el material orgánico; y/o combinarse químicamente con al menos una parte de un material orgánico, por ejemplo y sin limitación, mediante copolimerización u otro tipo de unión del material fotocromático con el material orgánico.

Cada uno de los materiales fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se puede utilizar solo, junto con otros materiales fotocromáticos de acuerdo con las diferentes realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, o junto con un material fotocromático convencional complementario adecuado. Por ejemplo, los materiales fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden usar junto con materiales fotocromáticos convencionales que tienen activada su absorción máxima en el intervalo de 300 a 1000 nanómetros. Además, los materiales fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden usar junto con un material polimerizable convencional complementario o un material fotocromático compatibilizado, tales como por ejemplo, los descritos en las patentes de los Estados Unidos con números 6.113.814 (de la columna 2, línea 39 a la columna 8, línea 41), y 6.555.028 (de la columna 2, línea 65 a la columna 12, línea 56).

Las composiciones fotocromáticas de la presente invención pueden incluir una mezcla de materiales fotocromáticos. Por ejemplo, aunque sin limitación en el presente documento, se pueden usar mezclas de materiales fotocromáticos para conseguir determinados colores activados, tales como gris casi neutro o marrón casi neutro. Véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 5.645.767, columna 12, línea 66 a la columna 13, línea 19, que describe los parámetros que definen los colores gris neutro y marrón.

La presente invención se refiere a una composición fotocromática que incluye un material orgánico, en la que el material orgánico es un material polimérico, un material oligomérico y/o un material monomérico, y un material fotocromático de acuerdo con la presente invención se incorpora en al menos una parte del material orgánico. De acuerdo con las diferentes realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, el material fotocromático se puede incorporar a una parte del material orgánico mediante al menos uno de mezcla y combinación del material fotocromático con el material orgánico o un precursor del mismo. Tal como se usa en el presente documento, con la referencia a la incorporación de materiales fotocromáticos a un material orgánico, los términos "combinación" y "combinado" significan que el material fotocromático está entremezclado o intercalado con al menos una parte del material orgánico, pero no unido al material orgánico. Además, tal como se usa en el presente documento, con la referencia a la incorporación de materiales fotocromáticos a un material orgánico, los términos "combinación" y "combinado" significan que el material fotocromático está unido con al menos una parte del material orgánico o uno de sus precursores. Por ejemplo, aunque sin limitación en el presente documento, el material fotocromático puede estar unido al material orgánico mediante un sustituyente reactivo.

Cuando el material orgánico de las composiciones fotocromáticas de la presente invención es un material polimérico, el material fotocromático de la presente invención se puede incorporar en al menos una parte del material polimérico o en al menos una parte del material monomérico o material oligomérico a partir del que se forma el material polimérico. Por ejemplo, los materiales fotocromáticos de acuerdo con varias realizaciones no limitantes descritas en el presente documento que tienen un sustituyente reactivo se pueden unir a un material orgánico tal como un monómero, oligómero, o polímero que tiene un grupo que con el que puede reaccionar un resto reactivo, o el resto reactivo se puede hacer reaccionar como un comonómero en la reacción de polimerización a partir de la que se forma el material orgánico, por ejemplo, en un proceso de copolimerización.

Como se describe anteriormente en el presente documento, las composiciones fotocromáticas de acuerdo con

diferentes realizaciones no limitantes de la presente invención pueden incluir un material orgánico seleccionado entre un material polimérico, un material oligomérico y/o un material monomérico. Los ejemplos de materiales poliméricos que se pueden usar junto con varias realizaciones no limitantes descritas en el presente documento incluyen, sin limitación: polímeros de monómeros de bis(carbonato de alilo); monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de diisopropenilbeneno; monómeros etoxilados de dimetacrilato de bisfenol A; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros etoxilados de fenol bismetacrilato; monómeros acilados de alcoholes alcoxilados polihidratados, tales como monómeros de triacrilato propano de trimetilol etoxilados; monómeros de acrilato de uretano; monómeros de vinilbenceno; y estireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polímeros de monómeros polifuncionales, por ejemplo, de monoacrilato, diacrilato y/o metacrilato; poli(metacrilatos de alquilo C₁-C₁₂), tales como poli(metacrilato de metilo); poli(oxialquilenodimetacrilato); poli(metacrilatos de fenol alcoxilados); acetato de celulosa; triacetato de celulosa; acetato propionato de celulosa; acetato butirato de celulosa; poli(acetato de vinilo); o poli(alcohol vinílico); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); poliuretanos; politiuretanos; policarbonatos termoplásticos; poliésteres; poli(tereftalato de etileno); poliestireno; poli(alfa-metilestireno); copolímeros de estireno y metacrilato de metilo; copolímeros de estireno y acrilonitrilo; polivinil-butiral; y polímeros de dialilideno pentaeritritol, especialmente 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 anteriormente mencionados, combinaciones, y mezclas de los polímeros anteriormente mencionados y los copolímeros con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos reticulados interpenetrantes.

Las composiciones fotocromicas de acuerdo con la presente invención pueden tener transparencia, en cuyo caso, el material o materiales orgánicos se pueden seleccionar entre uno o más materiales poliméricos transparentes. Por ejemplo, el material polimérico puede ser un material polimérico ópticamente transparente preparado a partir de una resina termoplástica de policarbonato, tal como una resina derivada de bisfenol A y fosgeno, que está comercialmente disponible con la marca comercial LEXAN®; un poliéster, tal como el material comercialmente disponible con la marca comercial MYLAR®; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercialmente disponible con la marca comercial PLEXIGLAS®; y polimerizados de un monómero de poliol(carbonato de alilo), especialmente dietilenglicol bis(carbonato de alilo), cuyos monómeros están comercialmente disponibles con la marca comercial CR-39®; y polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea uretano), que se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de un oligómero de poliuretano y un agente de endurecimiento de diamina, una composición de un polímero de este tipo está comercialmente disponible con la marca comercial TRIVEX® de PPG Industries, Inc. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen copolímeros de un poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, dietilenglicol bis(carbonato de alilo), con otros materiales monoméricos copolimerizables, tales como, pero sin limitarse a: copolímeros con acetato de vinilo, copolímeros con un poliuretano que tiene una funcionalidad diacrilato en un extremo, y copolímeros con uretanos alifático, cuya parte final incluye grupos funcionales alilo o acrililo. Otros materiales poliméricos adicionales adecuados incluyen, sin limitación, poli(acetato de vinilo), polivinilbutiral, poliuretano, politiuretanos, polímeros seleccionados entre monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenilbeneno, monómeros etoxilados de dimetacrilato de bisfenol A, monómeros etoxilados de fenol bismetacrilato, monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros etoxilados de fenol bismetacrilato y monómeros etoxilados de triacrilato propano de trimetilol, acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno con metacrilato de metilo, acetato de vinilo y acrilonitrilo. De acuerdo con una realización no limitante, el material polimérico puede ser una resina óptica comercialmente disponible de PPG Industries, Inc., con la designación CR, por ejemplo, CR-307, CR-407, y CR-607.

En una realización, el material orgánico de las composiciones fotocromicas de acuerdo con la presente invención es un material polimérico que se selecciona entre poli(carbonato); copolímeros de etileno y acetato de vinilo; copolímeros de etileno y alcohol vinílico; copolímeros de etileno, acetato de vinilo, y alcohol vinílico (tales como los que son resultado de la saponificación parcial de copolímeros de etileno y acetato de vinilo); acetato butirato de celulosa; poli(uretano); poli(acrilato); poli(metacrilato); epoxis; polímeros funcionales de aminoplast; poli(anhídrido); poli(urea uretano); polímeros funcionales de N-alcóximetil(met)acrilamida; poli(siloxano); poli(silano); y sus combinaciones y sus mezclas.

Los artículos fotocromicos (por ejemplo, elementos ópticos) de acuerdo con la presente invención, más en concreto, incluyen un material fotocromico que incluye además un compuesto fotocromico que tiene unido al mismo al menos un grupo silano colgante representado por la fórmula general (I) y/o la fórmula general (II), como se describe anteriormente en el presente documento. El compuesto fotocromico del material fotocromico puede incluir uno o más naftopiranos indenocondensados, por ejemplo, tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento en respecto a las fórmulas generales (III) y/o (IV).

Los ejemplos de artículos fotocromicos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero sin limitación, elementos ópticos, pantallas, ventanas (o transparencias), espejos, y celdas de cristal líquido. Tal como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa que pertenece o está asociado con la luz y/o la visión. Los elementos ópticos de acuerdo con la presente invención pueden incluir, sin limitación, elementos oftálmicos, elementos de presentación, ventanas, espejos, y elementos de celdas de cristal líquido. Tal como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" significa que pertenece o está asociado con el ojo y la visión. Los ejemplos no

limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctivas y no correctivas, que incluyen lentes monovisión y multivisión, que pueden ser lentes multivisión tanto segmentadas como no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos utilizados para corregir, proteger, o mejorar (cosméticamente o de otra forma) la visión, que incluyen sin limitación, lupas, lentes protectoras, visores, máscaras visuales, así como, lentes de instrumentos ópticos (por ejemplo, cámaras y telescopios). Tal como se usa en el presente documento, el término "presentar" significa la representación de información visible o legible por máquina en forma de palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Los ejemplos no limitantes de elementos de presentación incluyen pantallas, monitores, y elementos de seguridad, tales como marcas de seguridad. Tal como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura adaptada para permitir a su través la transmisión de radiación. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen las transparencias en automóviles y aeronaves, paneles de protección, filtros, obturadores, e interruptores ópticos. Tal como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja de forma especular una fracción importante de la luz incidente. Tal como se usa en el presente documento, el término "célula de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material cristalino líquido que se puede ordenar. Un ejemplo no limitante de un elemento de celda de cristal líquido es una pantalla de cristal líquido.

Los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención, tales como elementos ópticos, pueden incluir un sustrato y un material fotocromático de acuerdo con la presente invención que está conectado a al menos una parte del sustrato. Tal como se usa en el presente documento, el término "conectado con" significa asociado con, ya sea directa o indirectamente mediante otro material o estructura.

Los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención pueden incluir, como se ha descrito anteriormente, un sustrato que puede incluir uno o más materiales poliméricos. El material fotocromático de la presente invención se puede conectar con al menos una parte del sustrato mediante: incorporación del material fotocromático en al menos una parte del material polimérico del sustrato; o mediante incorporación del material fotocromático en al menos una parte del material oligomérico o polimérico a partir del cual se forma el sustrato. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromático se puede incorporar al material polimérico del sustrato por un método de colada en el sitio o mediante inclusión. Los métodos de inclusión y de colada en el sitio se describen detalladamente más adelante en el presente documento.

En el método de inclusión, el material fotocromático se difunde habitualmente en el material polimérico de un artículo anteriormente formado o fabricado, tal como un sustrato o una aplicación anterior de película/sustrato. La inclusión se puede realizar sumergiendo el material polimérico de un artículo anteriormente formado o fabricado, en una solución que contiene el material fotocromático, con o sin calentamiento. A continuación, aunque no se requiere, el material fotocromático se puede unir con el material polimérico (por ejemplo, del sustrato o revestimiento).

Con los métodos de moldeo en el sitio, el material fotocromático se puede mezclar con una composición de polímero y/o oligómero en solución o en forma fundida; o una composición de monómero en forma líquida, de manera que se forme una composición fotocromática que se pueda colar. La composición fotocromática que se puede colar se introduce a continuación en la cavidad de un molde (por ejemplo, el molde de un lente). A continuación, la composición fotocromática que se puede colar se deja endurecer en el interior del molde para formar un artículo fotocromático.

En los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención que incluyen un sustrato, el material fotocromático se puede conectar a al menos una parte del sustrato como parte de un revestimiento que está unido a al menos una parte del sustrato. El sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero sin limitación, un sustrato vítreo). El material fotocromático se puede incorporar a al menos una parte de una composición de revestimiento antes de aplicar la composición de revestimiento al sustrato. Como alternativa, se puede aplicar al sustrato una composición de revestimiento al menos parcialmente endurecida, y después, el material fotocromático se puede incluir en al menos una parte del revestimiento. Tal como se usa en el presente documento, los términos "endurecer" y "endurecimiento incluyen", sin limitación, curado, polimerización, reticulación, enfriamiento, y secado.

Los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden formar por métodos de revestimiento en molde (o de colada en molde) reconocidos en la materia. Con los métodos de revestimiento en el molde, una composición fotocromática de revestimiento de acuerdo con la presente invención, que puede ser una composición de revestimiento líquida o una composición de revestimiento en polvo, se aplica a al menos una parte de la superficie interior de un molde, y después se endurece al menos parcialmente. A continuación, una solución u oscurecimiento de polímero, o una solución oligomérica o monomérica o una mezcla se cuele o se moldea en el interior de la cavidad del molde y en contacto con la composición fotocromática de revestimiento anteriormente aplicada, y se endurece al menos parcialmente. Los artículos fotocromáticos resultantes se retiran a continuación del molde. Los ejemplos no limitantes de revestimientos en polvo que se pueden emplear con los materiales fotocromáticos de acuerdo con varias realizaciones no limitantes descritas en el presente documento se han definido en la patente de los Estados Unidos nº 6.068.797 de la columna 7, línea 50 a la columna 19, línea 42.

Los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden formar por métodos de revestimiento en molde (o de colada en molde) reconocidos en la materia. Los métodos de sobremoldeo suelen implicar la

conformación de un sustrato en el interior de un molde, y después la formación de un espacio interior entre el sustrato y la superficie interior del molde, en el que se introduce después una composición de revestimiento fotocromático (por ejemplo, se inyecta y después se endurece (por ejemplo, se cura). Como alternativa, los métodos de sobremoldeo pueden implicar la introducción de un sustrato previamente conformado en el interior de un molde, de manera que quede definido un espacio interior entre el sustrato y la superficie interior del molde, y después se introduce una composición de revestimiento fotocromático (por ejemplo, se inyecta) en el espacio interior.

Los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención se pueden formar también por métodos de laminación reconocidos en la materia. En los métodos de laminación, una película que comprende el material fotocromático de acuerdo con la presente invención se puede adherir o conectar de otra forma con una parte del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. A continuación, si se desea, se puede aplicar un segundo sustrato sobre el primer sustrato y los dos sustratos se pueden laminar juntos (es decir, mediante aplicación de calor y presión) para formar un elemento en el que la película que comprende el material fotocromático queda intercalada entre ambos sustratos. Los métodos para conformar películas que comprenden un material fotocromático pueden incluir por ejemplo, y sin limitación, combinar un material fotocromático con una solución polimérica o una solución oligomérica o mezcla, colar o extrudir una película a partir del anterior y, si es necesario, endurecer la película al menos parcialmente. De manera adicional o alternativa, se puede conformar una película (con o sin material fotocromático) e incluirse con el material fotocromático.

La composición de revestimiento que comprende el material fotocromático se puede conectar con al menos una parte del sustrato del artículo fotocromático por métodos reconocidos en la técnica, tal como aplicar una composición de revestimiento que comprende el material fotocromático a al menos una parte de la superficie del sustrato, y endurecer al menos parcialmente la composición de revestimiento. De manera adicional o alternativa, el revestimiento que comprende el material fotocromático se puede conectar con el sustrato, por ejemplo, a través de uno o más revestimientos adicionales. Por ejemplo, aunque sin limitación en el presente documento, de acuerdo con varias realizaciones no limitantes, se puede aplicar una composición de revestimiento adicional a una parte de las superficie del sustrato, al menos parcialmente endurecida, y por tanto, la composición de revestimiento que comprende el material fotocromático se puede aplicar sobre el revestimiento adicional y endurecerse al menos parcialmente. Los métodos no limitantes reconocidos en la técnica para aplicar composiciones de revestimientos a los sustratos se describen más adelante en el presente documento.

Los ejemplos de revestimientos y películas adicionales que se pueden usar junto con los revestimientos y artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a: revestimientos y películas de imprimación (que se suelen ubicar bajo el revestimiento fotocromático); revestimientos y películas de protección (que se suelen aplicar sobre el revestimiento fotocromático), que incluyen revestimientos y películas de transición y revestimientos y películas resistentes a la abrasión; revestimientos y películas antirreflejos; revestimientos y películas fotocromáticas convencionales; revestimientos y películas polarizantes; y sus combinaciones. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "revestimiento o película de protección" se refiere a revestimientos o películas que pueden evitar el desgaste o la abrasión, proporcionar una transición de propiedades de un revestimiento o película a otro, proteger contra los efectos de las reacciones de polimerización de sustancias químicas y/o proteger contra el deterioro debido a condiciones ambientales tales como humedad, calor, luz ultravioleta, oxígeno, etc.

Los ejemplos de revestimientos y películas de imprimación que se pueden usar junto con los revestimientos fotocromáticos y/o los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no se limitan a revestimientos y películas que incluyen agentes de acoplamiento, al menos hidrolizados parciales de agentes de acoplamiento, y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, "agente de acoplamiento" significa un material que tiene un grupo que puede reaccionar, unirse y/o asociarse con un grupo en una superficie. Los agentes de acoplamiento de acuerdo con varias realizaciones no limitantes descritas en el presente documento pueden incluir organometálicos tales como silanos, titanatos, zirconatos, aluminatos, aluminatos de circonio, hidrolizados de los anteriores y mezclas de los anteriores. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "al menos hidrolizados parciales de agentes de acoplamiento" significa que todo o parte de los grupos hidrolizables del agentes de acoplamiento están hidrolizados. Otros ejemplos no limitantes de revestimientos de imprimación que son adecuados para su uso en las diferentes realizaciones no limitantes descritas en el presente documento incluyen aquellos revestimientos de imprimación descritos en la patente de Estados Unidos nº 6.025.026 de la col. 3, línea 3 a la columna 11, línea 40 y en la patente de Estados Unidos nº 6.150.430 de la col. 2, línea 39 a la columna 7, línea 58.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "revestimiento y película de transición" significa un revestimiento o película que ayuda a crear un gradiente de propiedades entre dos revestimientos o películas, o un revestimiento y una película. Por ejemplo, aunque sin limitación en el presente documento, un revestimiento de transición puede ayudar a crear un gradiente de dureza entre un revestimiento relativamente duro y un revestimiento relativamente suave. Los ejemplos no limitantes de revestimientos de transición incluyen películas finas de tipo acrilato curadas con radiación descritas en la publicación de solicitud de Patente de Estados Unidos 2003/0165686 en los párrafos 79-173.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "revestimiento y película resistente a la abrasión" se refiere a un material polimérico protector que demuestra una resistencia a la abrasión que es superior al material de referencia convencional, por ejemplo, un polímero fabricado con el monómero CR-39® disponible de PPG Industries, Inc., ensayado en un método comparable al método normalizado de ensayo ASTM F-735 para determinar la resistencia a la abrasión de plásticos y revestimientos transparente usando el método de arena oscilante. Los ejemplos no limitantes de revestimientos resistentes a la abrasión incluyen, por ejemplo, revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden organosilanos, organosiloxanos, revestimientos resistentes a la abrasión basados en materiales inorgánicos tales como sílice, óxido de titanio y/u óxido de circonio, revestimientos orgánicos resistentes a la abrasión del tipo que se puede curar con luz ultravioleta, revestimientos barrera de oxígeno, revestimientos de protección UV, y sus combinaciones.

Los ejemplos no limitantes de revestimientos y películas antirreflectantes incluyen una monocapa, multicapa o película de óxidos metálicos, fluoruros metálicos, u otros materiales de ese tipo, que se pueden depositar sobre los artículos descritos en el presente documento (o sobre las películas que se aplican a los artículos), por ejemplo, a través de deposición a vacío, expulsiones intermitentes, etc. Los ejemplos no limitantes de revestimientos y películas fotocromáticas convencionales incluyen, pero sin limitación, revestimientos y películas que comprenden materiales fotocromáticos convencionales. Los ejemplos no limitantes de revestimientos y películas polarizantes incluyen, pero sin limitación, revestimientos y películas que comprenden compuestos dicróicos que son conocidos en la técnica.

Las composiciones de revestimiento adicionales (por ejemplo, imprimaciones y capas protectoras) que se pueden usar con las composiciones fotocromáticas de revestimiento de acuerdo con la presente invención y/o para formar los artículos fotocromáticos de acuerdo con la presente invención, se pueden aplicar/conformar: sobre un sustrato antes de la aplicación del revestimiento fotocromático; y/o encima de un revestimiento fotocromático anteriormente aplicado. Por ejemplo, se puede conformar un revestimiento de imprimación sobre el sustrato antes de aplicar una composición de revestimiento fotocromática de acuerdo con la presente invención. De manera adicional o alternativa, se puede aplicar un revestimiento o película adicional (por ejemplo, una capa protectora o protección) al menos parcialmente sobre una composición de revestimiento fotocromático de acuerdo con la presente invención. Por ejemplo, se puede formar un revestimiento de transición sobre una composición de revestimiento fotocromático de acuerdo con la presente invención aplicada previamente, y a continuación se puede aplicar un revestimiento resistente a la abrasión sobre el revestimiento de transición.

Las composiciones de revestimiento fotocromático de acuerdo con la presente invención incluyen: un compuesto fotocromático (por ejemplo, un naftopirano indenocondensado representado por las fórmulas generales III y/o IV) que tienen unido al mismo al menos un grupo silano representado por las fórmulas generales (I) y/o (II) tal como se ha descrito anteriormente en el presente documento; una composición de resina curable; y opcionalmente un disolvente. La composición de revestimiento fotocromático puede estar en la forma de revestimientos líquidos y revestimientos en polvo reconocidos en la materia. Las composiciones de revestimiento fotocromático de la presente invención pueden ser composiciones de revestimiento termoplásticas o termoendurecibles. En una realización, la composición de revestimiento fotocromático es una composición de revestimiento curable o termoendurecible.

La composición de resina curable de las composiciones de revestimiento fotocromático de acuerdo con la presente invención curable suele incluir: un primer reactivo (o componente) que tienen grupos funcionales, por ejemplo, un reactivo polímero funcionalizado con epóxido; y un segundo reactivo (o componente) que es un agente reticulante que tienen grupos funcionales que son reactivos, y pueden formar enlaces covalentes, con los grupos funcionales del primer reactivo. Cada uno de los reactivos primero y segundo de la composición de resina curable de la composición de revestimiento fotocromático curable comprende independientemente una o más especies funcionales, y cada uno de ellos está presente en cantidades suficientes para proporcionar revestimientos fotocromáticos curados que tienen una combinación deseada de propiedades físicas, por ejemplo, lisura, transparencia óptica, resistencia a disolvente y dureza.

Los ejemplos de composiciones de resina endurecible que se pueden usar junto con las composiciones de revestimiento fotocromático de acuerdo con la presente invención curable incluyen, pero no se limitan a: composiciones de resina curable que comprende polímero funcionalizado con epóxido (por ejemplo, polímeros (met)acrílicos que incluyen restos de (met)acrilato de glicidilo y un agente reticulante que reacciona con epóxido (por ejemplo, que contiene átomos de hidrógeno activos, tales como hidroxilos, tioles y amina); y composiciones de resina curables que comprenden polímeros funcionalizados con hidroxilo y un agente reticulante de isocianato funcional protegido (o bloqueado).

En una realización, la composición de resina curable de la composición de revestimiento fotocromático de la presente invención es una composición de resina curable de uretano (o poliuretano). Las composiciones de resina de uretano curables útiles en las composiciones de revestimiento fotocromáticos de la presente invención suelen incluir: un polímero funcionalizado con hidrógeno activo, tal como un polímero funcionalizado con hidroxilo, y un agente reticulante de isocianato funcional protegido (o bloqueado). Los polímeros funcionalizados con hidroxilo que se pueden utilizar en dichas composiciones incluyen, pero sin limitación, polímeros vinílicos funcionalizados con hidroxilo reconocidos en la materia, poliésteres funcionalizados con hidroxilo, poliuretanos funcionalizados con hidroxilo y mezclas de los mismos.

5 Los polímeros vinílicos que tienen funcionalidades hidroxilo que se pueden preparar mediante los métodos de polimerización de radicales libres conocidos por los expertos en la materia. En una realización de la presente invención, el polímero de vinilo funcionalizado con hidroxilo se prepara a partir de una mayoría de monómeros de (met)acrilato y se denomina en el presente documento como "polímero met(acrílico) funcionalizado con hidroxilo".

10 Los poliésteres funcionalizados con hidroxilo útiles en las composiciones de revestimiento fotocromático que comprenden un agente reticulante de isocianato funcional protegido se pueden preparar por métodos reconocidos en la técnica. Normalmente, los dioles y los ácidos o diésteres de ácidos dicarboxílicos se hacen reaccionar en una proporción tal que los equivalentes molares de los grupos hidroxilo es mayor que el de los grupos ácido carboxílico (o ésteres de los grupos ácido carboxílico) con la eliminación paralela de agua o alcoholes de los medios de reacción.

15 Los uretanos funcionalizados con hidroxilo se pueden preparar por métodos reconocidos en la técnica, por ejemplo, como se ha descrito anteriormente en el presente documento. De forma típica, uno o más isocianatos difuncionales se hacen reaccionar con uno o más materiales que tienen dos átomos de hidrógeno activos (por ejemplo, dioles o ditioles), de forma que el cociente de grupos hidrógeno activos a grupos isocianatos sea mayor que 1, como conoce el experto en la materia.

20 Por "agente reticulante de isocianato funcional protegido (o bloqueado)" se entiende un agente reticulante que tiene dos o más grupos isocianato protegidos que se pueden desproteger (o desbloquear) en condiciones de curado, por ejemplo, a temperatura elevada, para formar grupos isocianato libres y grupos protectores libres. Los grupos isocianato libres formados mediante desprotección del agente reticulante pueden preferentemente reaccionar y formar enlaces covalentes sustancialmente permanentes con los grupos hidrógeno activos del polímero funcionalizado con hidrógeno activo (por ejemplo, con los grupos hidroxilo de un polímero funcionalizado con hidroxilo).

25 Es deseable que el grupo protector del agente reticulante de isocianato protegido no afecte negativamente la composición de revestimiento fotocromático curable tras la desprotección del isocianato (es decir, cuando se convierta en un grupo protector libre). Por ejemplo, es deseable que el grupo protector libre no quede atrapado en la película curada en forma de burbujas gaseosas ni plastifique en exceso la película curada. Los grupos protectores útiles en la presente invención tienen preferentemente las características de ser no fugitivos o capaces de escaparse sustancialmente del revestimiento en formación antes de su vitrificación. Normalmente, los grupos protectores libres escapan sustancialmente del revestimiento en formación (por ejemplo, endurecimiento) antes de su vitrificación.

30 Las clases de grupos protectores del agente reticulante de isocianato protegido se pueden seleccionar entre: compuestos funcionalizados con hidroxilo, por ejemplo, alcoholes C₂-C₈ lineales o ramificados, etilenglicol butil éter, fenol y p-hidroxilo metilbenzoato; 1H-azoles, por ejemplo, 1H-1,2,4-triazol y 1H-2,5-dimetil pirazol; lactamas, por ejemplo, e-caprolactama y 2-pirrolodiona; quetoximas, por ejemplo, 2-propanona oxima y 2-butanona oxima. Otros grupos protectores adecuados incluyen morfina, 3-amino-propilmorfina y N-hidroxiftalimida.

40 El isocianato o mezcla de isocianatos del agente reticulante de isocianato protegido tiene dos o más grupos isocianato (por ejemplo, 3 o 4 grupos isocianato). Los ejemplos de grupos isocianato adecuados que se pueden usar para preparar el agente reticulante de isocianato protegido incluyen, diisocianatos monoméricos, por ejemplo, α, α'-xilileno diisocianato, α,α,α',α'-tetrametilxilileno diisocianato y 1-isocianato-3-isocianatometil-3,5,5-trimetilciclohexano (isoforona diisocianato o IPDI), y dímeros y trímeros de diisocianatos monoméricos que contienen enlaces isocianurato, uretidino, biruet o alofanato, por ejemplo, el trímero de IPDI.

50 El agente reticulante de isocianato protegido también se puede seleccionar entre aductos de isocianato oligoméricos funcionales protegidos. Tal como se usa en el presente documento, por "aducto de isocianato oligomérico funcional protegido" se entiende un material que está sustancialmente exento de extensión de cadena polimérica. Los aductos de isocianato oligoméricos funcionales protegidos se pueden preparar por métodos reconocidos en la técnica, por ejemplo, un compuesto que contiene tres o más grupos de hidrógeno activo, por ejemplo, trimetilolpropano (TMP), y un monómero de isocianato, por ejemplo, 1-isocianato-3,3,5-trimetil-5-isocianatometilciclohexano (IPDI), en una relación molar 1:3, respectivamente. En el caso de TMP e IPDI, cuando se emplean técnicas de síntesis reconocidas en la técnica de tipo alimentación empobrecida o solución diluida, se puede preparar un aducto oligomérico que tiene una funcionalidad isocianato promedio de 3 (por ejemplo, "TMP-3IPDI"). Los tres grupos isocianato libres por aducto TMP-3IPDI se protegen a continuación con un grupo protector, por ejemplo, un alcohol C₂-C₈ lineal o ramificado.

60 Para catalizar la reacción entre los grupos isocianatos del agente reticulante de isocianato protegido y los grupos hidroxilo del polímero funcionalizado con hidroxilo, uno o más catalizadores suelen estar presentes en la composición de revestimiento fotocromático curable en cantidades de, por ejemplo, 0,1 a 5 por ciento en peso, basándose en los sólidos totales de la resina en la composición. Las clases de catalizadores útiles incluyen, pero no se limitan a, compuestos metálicos, en particular, compuestos de organoestaño, por ejemplo, octanoato de estaño(II) y dilaurato de dibutil estaño(IV), y aminas terciarias, por ejemplo, diazabicyclo[2,2,2]octano.

65 Las composiciones de revestimiento fotocromático curable de acuerdo con la presente invención, que incluyen polímero funcionalizado con hidroxilo y agente reticulante de isocianato funcional protegido, suelen tener presentes en

los mismos el polímero funcionalizado con hidroxilo en una cantidad de 55 por ciento a 95 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos totales de la resina en la composición, por ejemplo, de 75 por ciento a 90 por ciento en peso, basándose en el peso de los sólidos totales de la resina en la composición. El agente reticulante de isocianato funcional protegido suele estar presente en la composición de resina curable en una cantidad correspondiente al resto de los intervalos citados, es decir, 5 a 45, particularmente 10 a 25, por ciento en peso.

En las composiciones de resina de uretano curables de la composición de revestimiento fotocromico curable de la presente invención, la relación equivalente de equivalentes de agente reticulante de isocianato a los equivalentes de hidroxilo en el polímero funcionalizado con hidroxilo suele estar comprendida en el intervalo de 1:3 a 3:1, por ejemplo, de 1:2 a 2:1. Aunque se pueden utilizar relaciones equivalentes fuera de este intervalo, esto es por lo general menos deseable debido a deficientes de comportamiento en las películas fotocromicas curadas obtenidas a partir de los mismos. Las composiciones de revestimiento fotocromico de acuerdo con la presente invención curables que incluyen polímero funcionalizado con hidroxilo y agente reticulante de isocianato funcional protegido se suelen curar a una temperatura de 120 °C a 190 °C durante un periodo de 10 a 60 minutos.

Las composiciones de revestimiento fotocromico de acuerdo con la presente invención pueden incluir opcionalmente un disolvente. Los ejemplos de disolventes adecuados incluyen, pero no se limitan a, acetatos, alcoholes, cetonas, glicoles, éteres, alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos. Los ejemplos de acetatos incluyen, pero sin limitación, acetato de etilo, acetato de butilo, y acetato de glicol. Los ejemplos de cetonas incluyen, pero sin limitación, metil etil cetona y metil-N-amil cetona. Los ejemplos de aromáticos incluyen, pero sin limitación, tolueno, naftaleno y xileno. En una realización, se añaden uno o más disolventes a cada uno del primer reactivo y el segundo reactivo. Las mezclas de disolventes adecuadas pueden incluir, por ejemplo, uno o más acetatos, propanol y sus derivados, una o más cetonas, uno o más alcoholes y/o uno o más aromáticos. Si está presente, el disolvente suele estar presente en una cantidad de 5 a 60 por ciento en peso, o 5 a 40 por ciento en peso, o 10 a 25 por ciento en peso, basándose en el peso total de la composición de revestimiento fotocromico (incluyendo el peso del disolvente).

Las composiciones de revestimiento fotocromicos de acuerdo con la presente invención curables pueden contener adicionalmente aditivos tales como ceras para flujo y mojado, agentes de control de fluidez, por ejemplo, poli(2-etilhexil)acrilato, resina adyuvante para modificar y optimizar las propiedades de revestimiento, antioxidantes y absorbentes de la luz ultravioleta (UV). Los ejemplos de antioxidantes útiles y absorbentes de la luz UV útiles incluyen aquellos comercialmente disponibles de Ciba-Geigy con las marcas comerciales IRGANOX y TINUVIN. Estos aditivos opcionales, cuando se utilizan, suelen estar presentes en cantidades de hasta 20 por ciento en peso (por ejemplo, de 0,5 a 10 por ciento en peso), basándose en el peso total de los sólidos de la resina en la composición de resina curable.

Las composiciones, artículos y composiciones de revestimiento fotocromicos de acuerdo con la presente invención pueden incluir además aditivos reconocidos en la técnica que ayudan o asisten en el procesamiento y/o rendimiento de las composiciones o artículos. Los ejemplos no limitantes de este tipo de aditivos incluyen fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, estabilizadores de luz (tales como, pero sin limitación, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizadores de luz, tales como estabilizadores de luz de amina impedida (HALS)), estabilizadores térmicos, agentes de liberación del molde, agentes de control de la reología, agentes de nivelación (tales como, pero sin limitación, tensioactivos), sequestrantes de radicales libres, promotores de la adhesión (tales como hexanodiol diacrilato y agentes de acoplamiento), y sus combinaciones y sus mezclas.

Los materiales fotocromicos de acuerdo con la presente invención se pueden usar en cantidades (o relaciones) tales que el material orgánico o el sustrato (por ejemplo, los artículos fotocromicos y revestimientos fotocromicos) en los que se incorporan los materiales fotocromicos o se relacionan de otra manera muestran las propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, la cantidad y tipos de materiales fotocromicos se pueden seleccionar de tal forma que el material orgánico o el sustrato puede ser transparente o incoloro cuando el material fotocromico está en la forma cerrada (es decir, en el estado decolorado o inactivado) y puede mostrar un color deseado resultante cuando el material fotocromico está en forma abierta (es decir, cuando está activado por la radiación actínica). La cantidad precisa de material fotocromico a utilizar en las diferentes composiciones y artículos fotocromicos descritos en el presente documento no es crítica siempre que se utilice una cantidad suficiente para producir el efecto deseado. La cantidad concreta del material fotocromico usado puede depender de una variedad de factores reconocidos en la técnica, tales como pero sin limitarse a, las características de absorción del material fotocromico, el color y la intensidad del color deseado tras su activación, y el método utilizado para incorporar o conectar el material fotocromico al sustrato. Aunque no limitantes en el presente documento, de acuerdo con varias realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, la cantidad de material fotocromico que se incorpora en un material orgánico puede variar de 0,01 a 40 por ciento en peso (por ejemplo, de 0,05 a 15, o de 0,1 a 5 por ciento en peso), basándose en el peso del material orgánico.

Ejemplos

La Parte 1 describe la preparación de los alcoholes propargílicos (PA) 1-23. La Parte 2 describe la preparación de los naftoles (N) 1-27. La Parte 3 describe la preparación de los compuestos fotocromicos, la mayoría de los cuales se usaron como Ejemplos comparativos (CE) 1-78. La Parte 4 describe la preparación de los Ejemplos 1-87 usando

los materiales de las Partes 1, 2 y 3. La parte 5 describe el comportamiento fotocromico y los resultados de los Ejemplos y los Ejemplos comparativos. La parte 6 describe la preparaci3n y ensayo de los revestimientos de poliuretano que contienen el Ejemplo 25 y el Ejemplo comparativo 78. Los resultados mostrados en las Tablas 1 y 2 mostraron que los compuestos de la presente invenci3n demostraron un comportamiento fotocromico mejorado comparado con los ejemplos comparativos con una mayor sensibilidad, mayor ΔOD en la saturaci3n y una semivida de oscurecimiento (" $T_{1/2}$ ") m1s r1pida, es decir, un valor inferior.

Los ejemplos de patente citados en las Partes 1-4 de las patentes de Estados Unidos: 5.458.814; 5.645.767; 7.465.415; 7.527.754; y 7.557.208; y en las publicaciones de patente de los Estados Unidos: 2006/0228557 y 2008/0103301 se incorporan al presente documento por referencia.

En las siguientes partes los acr3nimos usados en el presente documento significan lo siguiente:

EtOAc -acetato de etilo;
 DCM -diclorometano;
 DHP -3,4-dihidro-2H-pirano;
 DMAP o 4-DMAP -4-dimetilaminopiridina;
 DMF o dDMF -dimetilformamida anhidra;
 DMSO -dimetilsulf3xido; h -horas;
 MeCN o dMeCN -acetonitrilo anhidro;
 MeOH - metanol;
 EM -sonda de espectroscop1a de masas;
 RMN -resonancia magn3tica nuclear de prot3n;
 TEA -trietanolamina;
 THF o dTHF -tetrahidrofurano anhidro;
 PTSA -1cido paratoluenosulf3nico; y
 V/V -relaci3n de disolventes basada en volumen.

Parte 1 -Preparaci3n de alcoholes proparg1licos (PA) 1-23

PA-1

Se sigui3 la etapa 1 del Ejemplo 1 del documento US 5.458.814 para preparar 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol. El producto se utiliz3 sin purificaci3n adicional.

PA-2

Etapa 1

Se sigui3 el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 7 del documento 7.465.415B2 excepto en que se us3 (4-hidroxifenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-hidroxifenil)metanona para producir (4-(2-hidroxietoxi)fenil)(4-metoxifenil)metanona. El an1lisis mediante EM respald3 el peso molecular del producto.

Etapa 2

Se sigui3 el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se us3 (4-(2-hidroxietoxi)fenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utiliz3 sin purificaci3n adicional.

PA-3

Etapa 1

En un matraz de una sola boca de 0,5 l se disolvi3 bis(4-fluorofenil)metanona (20 M) en DMSO (40 ml), se a1adi3 piperidina 3-metanol (9,6 M) y despu3s se a1adi3 TEA (11,5 ml). La mezcla de reacci3n se agit3 a 70 3C. Despu3s de 20 horas, la reacci3n se enfr1a a temperatura ambiente, se a1adi3 agua (0,8 l), y la mezcla resultante se extrajo con DCM (2 veces con 300 ml cada vez). La fase org1nica se recogi3, se lav3 con agua (4 veces con 300 ml cada vez) y el disolvente se evapor3 para producir el producto (25 M). El an1lisis mediante EM respald3 el peso molecular del producto (4-fluorofenil)(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)metanona.

Etapa 2

Se sigui3 el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se us3 el producto de la Etapa 1 (4-fluorofenil)(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol.

El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-4

- 5 Se siguieron las etapas 2 a 3 del Ejemplo 7, documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (4-fluorofenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-5

- 10 Se siguieron las etapas 1 a 3 del Ejemplo 7 del documento US 7.465.415B2 para preparar 1-(4-(2-hidroxietoxi)-fenil)-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-6

- 15 Se siguió la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 para preparar 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-(2-hidroxietoxi)fenil)-2-propin-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-7

- 20 Etapa 1

En un matraz de reacción de 0,5 l se suspendió dihidroxibenzofenona (15 M) en agua (150 ml) y se añadió una solución de NaOH (10,9 M e 120 ml) con agitación. Se añadió 2-cloroetanol (31,7 ml). La mezcla resultante se calentó a temperatura de reflujo durante 2 días. La mezcla se enfrió hasta temperatura ambiente y se filtró. El sólido resultante se recogió, se disolvió en THF (200 ml) y se lavó una vez con KOH 1 M (300 ml). La capa orgánica se recogió, y el disolvente se evaporó para producir 8,5 M de producto. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular de bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona.

- 30 Etapa 2

En un matraz de reacción de 0,5 l se introdujo THF (200 ml), el producto de la Etapa 1, bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona y 3,4-dihidro-2H-pirano (DHP, 5,5 ml). Se añadió PTSA (57 mg) y la mezcla de reacción y la reacción se agitó 12 h a temperatura ambiente. Después, el disolvente se evaporó, el residuo se disolvió en DCM (200 ml), se extrajo con una solución acuosa de K₂CO₃ al 1 % (una vez con 150 ml) y salmuera (100 ml)). Tras evaporación del disolvente, se recogió el producto (7,1 M). El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto bis(4-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)etoxi)fenil)metanona.

Etapa 3

- 40 El producto de la Etapa 2 se introdujo en un matraz de reacción de 1 l con 100 ml de DMF. La mezcla se enfrió a 5 °C y se burbujeó con acetileno gaseoso durante 10 min. Se añadió de una vez una suspensión de acetiluro de sodio (18 % en peso en xileno/aceite mineral de Aldrich, 7 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 0,5 h y a continuación se retiró el baño de hielo. Después de 10 h, la mezcla se vertió en un matraz que contenía hielo (150 M) y se agitó durante 10 minutos. Se añadió EtOAc (300 ml) y se separó la mezcla de fases. Durante la separación de fases se añadió una solución saturada de NH₄Cl (250 ml). La capa orgánica recuperada se lavó con agua (2 veces con 150 ml cada vez). La solución resultante se concentró mediante evaporación rotatoria para proporcionar 21 M de producto. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto 1,1-bis(4-(2-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)etoxi)fenil)prop-2-in-1-ol.

- 50 PA-8

Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó 4-hidroxi piperidina en lugar de piperidina 3-metanol para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(4-hidroxipiperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

- 55

PA 9

Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó piperidina 2-metanol en lugar de piperidina 3-metanol para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(2-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

- 60

PA-10

- 65 Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó (4-fluorofenil)(fenil)metanona en lugar de bis(4-fluorofenil)metanona para producir 1-(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-11

5 Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó piperazina-1-carbaldehído en lugar de piperidina 3-metanol para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(4-formilpiperazin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

PA-12

10 Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (4-bromofenil)(fenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-bromofenil)-1-fenilprop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-13

15 Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó 2-(piperazin-1-il)etanol en lugar de piperidina 3-metanol para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(4-(2-hidroxietil)piperazin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-14

20 Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó morfolin-2-ilmetanol en lugar de piperidina 3-metanol para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(2-(hidroximetil)morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-15

Etapa 1

30 En un matraz seco bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvió 4-metoxibenzofenona (32 M) en ácido acético (250 ml) y después se añadió lentamente Br₂ (20 ml). La solución se agitó a temperatura ambiente durante 48 h. A continuación, la mezcla se diluyó con DCM (250 ml) y se lavó con una solución acuosa de K₂CO₃ al 5 % (200 ml) y después con una solución acuosa saturada de K₂CO₃ (500 ml). La fase orgánica resultante se recogió y se lavó con una solución acuosa de NaHSO₃ 1 M (300 ml) y después con salmuera (200 ml). La fase orgánica se recuperó, se secó con Mg₂SO₄ y se filtró. Tras la evaporación del disolvente, se recogieron 38 M de producto. El análisis
35 mediante EM respaldó el peso molecular del producto (3-bromo-4-metoxifenil)(fenil)metanona.

Etapa 2

40 Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (3-bromo-4-metoxifenil)(fenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-16

45 Etapa 1

Se usó el procedimiento de la Etapa 1 del PA-15 excepto en que se usó (4-fluorofenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de 4-metoxibenzofenona para obtener (3-bromo-4-metoxifenil)(4-fluorofenil)metanona.

50 Etapa 2

Se siguieron las etapas 2 a 3 del Ejemplo 7 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó ((3-bromo-4-metoxifenil)(4-fluorofenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(3-bromo-4-metoxifenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

55

PA-17

60 Se siguieron las etapas 2 a 3 del Ejemplo 7 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (4-fluorofenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona y morfolin-2-ilmetanol en lugar de morfolina para producir 1-(4-(2-(hidroximetil)morfolino)fenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-18

65 Se siguieron las Etapas 1 a 2 del PA-3 excepto en que se usó piperidin-4-ilmetanol en lugar de piperidina 3-metanol para producir 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(4-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin

purificación adicional.

PA-19

5 Etapa 1

En un matraz de reacción de 0,5 l se introdujo DMF (200 ml), dihidroxibenzofenona (15 M) y K₂CO₃ (29 M). La mezcla resultante se agitó bajo atmósfera de nitrógeno y se añadió bromuro de alilo (48 ml). La reacción se agitó durante 12 h a 75 °C. La mezcla se filtró a través de papel de filtro y el filtrado se recogió. Se añadió DCM (250 ml), y la mezcla se lavó con agua (5 veces con 400 ml cada vez). La capa orgánica resultante se recogió, y el disolvente se evaporó para producir 19 M de producto. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular de bis(4-(aliloxi)fenil)metanona.

15 Etapa 2

El producto de la Etapa 1 se añadió a un matraz de reacción de 1 l con 100 ml de DMF. La mezcla se enfrió a 5 °C en un baño de hielo y se burbujeó con acetileno gaseoso durante 10 min. Se añadió de una vez una suspensión de acetiluro de sodio (18 % en peso en xileno/aceite mineral de Aldrich, 22 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 0,5 h y a continuación se retiró el baño de hielo. Después de 10 h, la mezcla se vertió en un matraz que contenía hielo (150 M) y se agitó durante 10 minutos. Se añadió EtOAc (300 ml) y se separó la mezcla de fases. Durante la separación de fases se añadió una solución saturada de NH₄Cl (250 ml). La capa orgánica recuperada se lavó con agua (2 veces con 150 ml cada vez). La solución resultante se concentró mediante evaporación rotatoria para proporcionar 21 M de producto. El producto 1,1-bis(4-(aliloxi)fenil)prop-2-in-1-ol se utilizó sin purificación adicional. El producto se utilizó sin purificación adicional.

25

PA-20

Etapa 1

30 Se usó el procedimiento de la Etapa 1 del PA-19 excepto en que se usó (4-fluorofenil)(4-hidroxifenil)metanona en lugar de dihidroxibenzofenona para obtener (4-(aliloxi)fenil)(4-fluorofenil)metanona. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

35 Etapa 2

Se siguieron las etapas 2 a 3 del Ejemplo 7 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (4-(aliloxi)fenil)(4-fluorofenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-(aliloxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

40 PA-21

Se siguieron las etapas 2 a 3 del Ejemplo 13 del documento US2006/0228557A1 para producir 1-fenil-1-(4-(2-hidroetoxi)fenil)-2-propin-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

45 PA-22

Etapa 1

50 En un matraz de 500 ml seco se disolvió el producto de la Etapa 1 del PA-2 (4-(2-hidroxietoxi)fenil)(4-metoxifenil)metanona (8 M) en DMF seco DMF (100 ml) y se añadió NaH (5,6 M, polvo al 55 %). La mezcla se agitó durante 1 hora bajo atmósfera de nitrógeno y después se añadió lentamente bromuro de arilo (14,8 ml). Después de 12 horas, la reacción se detuvo por adición de 50 ml de agua. La mezcla resultante se extrajo con DCM (200 ml) y la fase orgánica recogida se lavó con agua (5 veces, cada una con 250 ml). El disolvente se evaporó para recoger el residuo. El análisis mediante EM respalda el peso molecular del producto (4-(2-(aliloxi)etoxi)fenil)(4-metoxifenil)metanona (10 M).

55

Etapa 2

60 Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (4-(2-(aliloxi)etoxi)fenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-(2-(aliloxi)etoxi)fenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

PA-23

65 Etapa 1

En un matraz de reacción de 0,5 l se introdujo DMF (200 ml), (4-hidroxifenil)(4-metoxifenil)metanona (15 M) and K_2CO_3 (27 M). La mezcla resultante se agitó bajo atmósfera de nitrógeno y se añadió bromuro de butilo (25 ml). La reacción se agitó durante 12 h a 75 °C. La mezcla se filtró a través de papel de filtro y el filtrado se recogió. Se añadió DCM (250 ml), y la mezcla se lavó con agua (5 veces con 400 ml cada vez). La capa orgánica resultante se recogió, y el disolvente se evaporó para producir 17 M de producto. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular de (4-butoxifenil)(4-metoxifenil)metanona.

Etapa 2

Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 7.465.415B2 excepto en que se usó (4-butoxifenil)(4-metoxifenil)metanona en lugar de (4-fluorofenil)(4-(2-hidroxietoxi)fenil)metanona para producir 1-(4-butoxifenil)-1-(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

Parte 2 -Preparación de los naftoles (N) 1-27

N-1

Se siguieron las Etapas 1 a 5 del Ejemplo 1 del documento US2006/0228557A1 para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-bromo-7H-benzo[C]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-2

Se siguieron las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1 del documento US2006/0228557A1 para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-ciano-7H-benzo[C]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-3

Se siguió la Etapa 1 del Ejemplo 2 del documento US2006/0228557A1 para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-carboxi-7H-benzo[C]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-4

Se siguió la Etapa 4 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 para producir 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-5

Se siguieron las Etapas 3 a 6 del Ejemplo 1 del documento US7527754B2 para producir 3,9-difluoro-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-6

El producto de la Etapa 5 del Ejemplo 4 del documento US 5645767 (10 M) se disolvió en dTHF (100 ml) en un matraz de reacción de 1 l. la solución resultante se enfrió a 0 °C en un baño de hielo. Se añadió MeMgBr (65 ml de una solución 1,4 M en THF) mediante un embudo de adición y la mezcla de reacción se mantuvo en el baño de hielo durante 1 h y después se calentó a temperatura de reflujo. Después de 3 h a temperatura de reflujo, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se inactivó añadiendo alícuotas pequeñas de una solución acuosa saturada de NH_4Cl (5 veces con 10 ml cada vez). La mezcla se vertió en un matraz que contenía hielo (150 M). La mezcla resultante se extrajo con EtOAc (250 ml). La fase orgánica recuperada se lavó con salmuera (100 ml) y después se secó con Mg_2SO_4 . Tras la filtración y evaporación del disolvente, se recogió el producto 3,7,9-trimetil-7H-benzo[c]fluoreno-5,7-diol (10,4 M). El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-7

Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó ácido 4-trifluorometilfenil-borónico en lugar de ácido 4-fluorofenilborónico para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(4-(trifluorometil)fenil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-8

Etapa 1

El producto de N-2 (10 M) 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-ciano-7H-benzo[C]fluoren-5-ol, DHP (5 ml), PTSA (0,1 M) y DCM (250 ml) se combinaron en un matraz de reacción de 0,5 l bajo atmósfera de nitrógeno. La mezcla se agitó durante 4 h y después se vertió sobre una solución acuosa de Na_2CO_3 (150 ml). La fase orgánica se recogió y se secó con Mg_2SO_4 . Tras la filtración y evaporación del disolvente, se recogió el producto 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-5-

((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-7H-benzo[c]fluoreno-9-carbonitrile (12 M) que se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 2

5 El producto de la Etapa 1 (12 M) se disolvió en terc-butanol (200 ml) en un matraz de reacción y después se añadieron KOH (4,8 M) y 1-bromohexano (10 M). La mezcla se sometió a reflujo durante 6 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, el residuo recuperado se disolvió en EtOAc (400 ml) y se lavó con agua (3 veces con 150 ml cada vez). La fase orgánica resultante se recogió y el disolvente se evaporó para proporcionar el producto N-hexil-2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-5-((tetrahydro-2H-piran-2-il)oxi)-7H-benzo[c]fluorene-9-carboxamida (12 M) que se usó tal cual en la siguiente etapa.

Etapa 3

15 El producto de la Etapa 2 (12 M) se disolvió en MeOH (250 ml) en un matraz de reacción y se añadió HCl (37 %, 0,5 ml). La mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó mediante evaporación rotatoria y el residuo recuperado se disolvió en DCM (200 ml), se lavó con agua (100 ml) y después con salmuera (100 ml). La fase orgánica resultante se separó y tras la evaporación del disolvente se obtuvo el producto (10 M) 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-hexilcarbamoil-7H-benzo[C]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-9

25 En un matraz de reacción seco piperidina-3-metanol (3 M) y el producto de N-8 (3 M) se disolvieron en dTHF (60 ml), la solución se enfrió en un baño de hielo y se añadió n-BuLi (2 M en ciclohexano, 35 ml) lentamente con una jeringa. La mezcla resultante se agitó durante 15 min en el baño de hielo y después se sometió a reflujo durante 3,5 h. La mezcla se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente. La reacción se inactivó con agua (25 ml) y una solución acuosa saturada de NH₄Cl (40 ml). La mezcla se extrajo con EtOAc (100 ml) y se recogió la capa orgánica. Tras la evaporación del disolvente, se recogió el producto (3,4 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 2-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-hexilcarbamoil-7H-benzo[C]fluoren-5-ol.

N-10

35 Se usó el procedimiento de la Etapa 6 del Ejemplo 5 del documento US7557208 excepto en que se usó piperidina en lugar de morfolina para producir 3-metoxi-7,7-dimetil-2-(piperidin-1-il)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-11

40 Se siguieron las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1 del documento US2008/0103301A1 para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-12

45 Se siguió la etapa 1 del Ejemplo 9 del documento US2006/0228557A1 para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(feniletinil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-13

50 Etapa 1

Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó ácido 2-trifluorometilfenil-borónico en lugar de ácido 4-fluorofenilborónico para producir 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(2-(trifluorometil)fenil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

Etapa 2

60 Se usó el procedimiento de la Etapa 6 del Ejemplo 5 del documento US7557208 excepto en que se usó 3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-(2-(trifluorometil)fenil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en lugar de 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol para producir 3-metoxi-7,7-dimetil-2-(piperidin-1-il)-9-(2-(trifluorometil)fenil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-14

65 Se usó el procedimiento de la Etapa 6 del Ejemplo 5 del documento US7557208 excepto en que se usó piperidina 3-

metanol en lugar de morfolina para producir 2-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-3-metoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-15

5 Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 5 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó ácido 4-cianofenilborónico en lugar del ácido 4-fluorofenilborónico para producir 9-(4-cianofenil)-2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

10 N-16

Se usó el procedimiento de la Etapa 6 del Ejemplo 5 del documento US7557208 excepto en que se usó el producto de las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1 del documento US2008/0103301A1 en lugar de 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol y N,N-dietilamina en lugar de piperidina para producir 2-(dietilamino)-3-metoxi-7,7-dimetil-9-(trifluorometil)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-17

20 Se usó el procedimiento de la Etapa 6 del Ejemplo 5 del documento US7557208 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 del Ejemplo 6 del documento US 2006/0228557A1 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-fenil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en lugar de 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol para producir 3-metoxi-7,7-dimetil-9-fenil-2-(piperidin-1-il)-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-18

25 Se siguió el procedimiento de N-21 excepto en que se usó morfolina en lugar de piperidina para producir 3-metoxi-7,7-dimetil-2-morfolino-9-fenil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

30 N-19

El producto de N-3 (1,5 M) se disolvió en dTHF (50 ml) en un matraz de reacción y se enfrió a 5 °C en un baño de hielo. A continuación se añadió lentamente la solución del complejo BH₃-THF 1 M en THF (12 ml) y la mezcla resultante se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 h. Se añadió agua (30 ml) y la mezcla resultante se extrajo con EtOAc (100 ml). Tras la evaporación del disolvente, se recogió el producto 9-(hidroximetil)-2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (1,2 M) que se usó sin purificación adicional.

N-20

40 Etapa 1

Se siguió el procedimiento de las Etapas 1 a 5 del Ejemplo 1 del documento US 5645767 excepto en que se usó bis(4-metoxifenil)metanona en lugar de 4,4' dimetilbenzofenona para producir 5-hidroxi-3,9-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-7-ona.

45 Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (5 M) se disolvió en dTHF (70 ml) en un matraz de reacción. La solución resultante se enfrió a 0 °C en un baño de hielo. Se añadió n-Buli (2,5 M en hexanos, 20 ml) y la mezcla de reacción se mantuvo en el baño de hielo durante 1 h y después se calentó a temperatura ambiente. Después de 2 h, la mezcla de reacción se inactivó añadiendo alícuotas pequeñas de una solución acuosa saturada de NH₄Cl (40 ml). La mezcla se vertió en un matraz que contenía hielo (100 M). La mezcla resultante se extrajo con EtOAc (150 ml). La fase orgánica recuperada se lavó con salmuera (100 ml) y después se secó con Mg₂SO₄. Tras la filtración y evaporación del disolvente, se recogió el producto 7-butil-3,9-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoreno-5,7-diol (5,5 M). El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-21

60 Etapa 1

Una mezcla del producto de la Etapa 5 del Ejemplo 4 del documento US 5645767 (20 M) 3,9-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]-fluoren-7-ona, hidrato de hidrazina (50-60 %, 130 M), K₂CO₃ anhidro (168 M) y dietilenglicol (600 ml) en un matraz de reacción de 2 l se calentó a temperatura de reflujo (aprox. 190 °C) durante 6 h. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se añadió agua (350 ml). La mezcla resultante se vertió sobre una solución acuosa de HCl (6 M, 400 ml) y se extrajo con EtOAc (2 veces con 500 ml cada vez). La fase orgánica se recogió y se lavó con salmuera (250 ml). Tras evaporación del disolvente, se recogió el producto 3,9-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol

(15 M).

Etapa 2

- 5 El producto de la Etapa 1 (5 M) se disolvió en etil éter seco (150 ml) en un matraz de reacción y la solución resultante se enfrió a -50 °C en un baño de hielo seco en acetona. Se añadió lentamente BuLi (2,5 M en hexanos, 17 ml). La mezcla se agitó durante 10 minutos en el baño de enfriamiento y después durante 1 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre hielo triturado (30 M). Se añadió agua (40 ml) y la solución se llevó a pH neutro usando HCl diluido. La mezcla se extrajo con EtOAc (300 ml) y se recogió la capa orgánica. La evaporación del disolvente proporcionó el producto ácido 5-hidroxi-3,9-dimetil-7H-benzo[c]fluoreno-7-carboxílico (4,5 M) que se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 3

- 15 El producto de la Etapa 2 (4,5 M) se disolvió en MeOH (200 ml) y se añadieron 3 gotas de H₂SO₄. La mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, el residuo resultante se disolvió en DCM (150 ml) y se lavó con salmuera (50 ml). La capa orgánica se recogió y el disolvente se evaporó para proporcionar el producto 5-hidroxi-3,9-dimetil-7H-benzo[c]fluoreno-7-carboxilato de metilo (4,5 M). El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-22

Etapa 1

- 25 Bromo(3-metoxifenil)magnesio (1 M en THF, 98 ml) se vertió en un matraz seco de 1 l, y la mezcla se enfrió en un baño de hielo. Se añadió bis[2-(N,N-dimetilamino)-etil] éter (18,6 ml) en una porción con agitación. Después de 25 min, la solución se añadió lentamente a una solución enfriada de cloruro de 4-bifenil carbonilo (21 M) en dTHF (40 ml). Después de 10 min, el baño de hielo se retiró, y la reacción se mezcló a temperatura ambiente durante 12 horas. Se añadió agua (150 ml) a la mezcla de reacción, y el pH se ajustó a 5 con HCl conc. (10 ml). La mezcla se extrajo con EtOAc (2 veces, con 300 ml cada vez). La fracción orgánica recuperada se lavó después con agua (200 ml), salmuera (200 ml) y se secó con Mg₂SO₄. Tras la filtración y evaporación del disolvente, se recogió el producto (28 M). El análisis mediante EM respaldó el peso molecular de [1,1'-bifenil]-4-il(3-metoxifenil)metanona.

Etapa 2

- 35 Se siguieron las Etapas 1 a 5 del Ejemplo 1 del documento US2006/0228557A1 excepto en que se usó [1,1'-bifenil]-4-il(3-metoxifenil)metanona en lugar de 3,4-dimetoxi-4'-bromobenzofenona para producir 2-metoxi-7,7-dimetil-9-fenil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

40 N-23

- Se siguieron las Etapas 1 a 5 del Ejemplo 1 del documento US2006/0228557A1 excepto en que se usó [1,1'-bifenil]-4-il(3-metoxifenil)metanona en lugar de 3,4-dimetoxi-4'-bromobenzofenona y en la Etapa 4 etil litio en lugar de cloruro de metilmagnesio para producir 7,7-dietil-2-metoxi-9-fenil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto.

N-24

Etapa 1

- 50 A un matraz de reacción de 1 l que contenía anhídrido acético (600 ml) se añadió 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (150 M) seguido por la adición de, 4-dimetilaminopiridina (DMAP) (0,2 M). La mezcla de reacción se calentó a 130 °C y se mantuvo a esta temperatura durante 2 a 3 horas. La mezcla de reacción resultante se enfrió a 120 °C y se mantuvo a esta temperatura ambiente durante toda la noche y se enfrió a temperatura ambiente antes de verse en agua-hielo y se agitó durante 2 horas. Se formó un sólido de color crema que se recogió por filtración. El sólido recuperado se lavó con agua, y después con MeOH/agua (v/v, 50/50). El producto acetato de 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol se secó al aire para obtener 175 M de sólido que se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

60 Etapa 2

- En un matraz de reacción de 1 l que contenía 400 ml de DMF se introdujo el producto de la Etapa 1 (120 M) seguido por la adición de N-bromosuccinimida (NBS, 82 M). La mezcla de reacción se calentó a 90 °C, se llevó a 120 °C durante un tiempo corto y se devolvió a aproximadamente 95 °C y se calentó a esta temperatura durante 4 horas. Se añadió más cantidad de NBS (8 M) y la mezcla de reacción se calentó durante 2 horas más. La mezcla de reacción resultante se vertió en agua y se extrajo con EtOAc. La capa orgánica recuperada se lavó con agua (3 x 200 ml), se

secó con $MgSO_4$ y se concentró al vacío para proporcionar el producto. El producto se suspendió en MeOH y el sólido se recuperó mediante filtración, se lavó con MeOH (3 x 200 ml) y se secó para proporcionar un sólido de color amarillento claro (107 M). El producto acetato de 9-bromo-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-il se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

5

Etapa 3

En un matraz de reacción de 1 l que contiene MeOH (500 ml) se introdujo el producto de la Etapa 2 (107 M) seguido por la adición de HCl conc., 37 % (3 M). La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 2 horas. El disolvente se eliminó de la mezcla de reacción resultante para obtener aproximadamente 100 M de sólido. El sólido recuperado se suspendió en aproximadamente 250 ml de DCM /Hexanos (v/v, 50/50) durante 10 minutos a temperatura ambiente. La suspensión se filtró y el sólido recuperado se lavó con DCM/Hexanos (v/v, 5/5) para proporcionar aproximadamente 47 M de producto. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 7,7-dimetil-9-bromo-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

10

15

Etapa 4

El producto de la Etapa 3 (3 M) y ácido 4-metoxi fenil borónico (2 M) se añadieron a un matraz de reacción de 0,5 l que contenía una solución de dimetoxietano (150 ml) y agua (50 ml) seguido por la adición de K_2CO_3 (3,7 M) y trifetilfosfina (1,15 M). La solución resultante se burbujeó con nitrógeno durante 10 minutos y después se añadió acetato de paladio (0,2 M) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo bajo atmósfera de nitrógeno. Después de 4 h, la mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y se vertió sobre 400 ml de agua seguido por extracción con EtOAc (2 x 150 ml). Las capas orgánicas recuperadas se combinaron y se lavaron con salmuera (200 ml). Esta capa orgánica se secó con Mg_2SO_4 y, tras la filtración y evaporación del disolvente proporcionó el producto (3,5 M), que se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional. El análisis mediante EM respaldó el peso molecular del producto 9-(4-metoxifenil)-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

20

25

N-25

Se usó el procedimiento de la Etapa 4 de N-30 excepto en que se usó el ácido 4-dimetilaminofenil borónico en lugar del ácido 4-metoxifenilborónico para producir 9-(4-(dimetilamino)fenil)-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

30

N-26

Se usó el procedimiento de la Etapa 4 de N-30 excepto en que se usó ácido 2-metoxi fenil borónico en lugar del ácido 4-metoxi fenil borónico para producir 9-(2-metoxifenil)-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El producto se utilizó sin purificación adicional.

35

N-27

Etapa 1

Se siguió el procedimiento de las Etapas 2 a 5 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó [1,1'-bifenil]-4-il(3-metoxi-fenil)metanona en lugar de 3,4-dimetoxi-4'-fenilbenzofenona para producir acetato de 2-metoxi-7-oxo-9-fenil-7H-benzo[c]fluoren-5-ilo.

40

45

Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (15 M) se disolvió en MeOH (200 ml) en un matraz de reacción y se añadió HCl (36 %, 0,5 ml). La mezcla se sometió a reflujo durante 3 horas y se enfrió a temperatura ambiente. El disolvente se evaporó, el residuo resultante se disolvió en DCM (150 ml) y se lavó con salmuera (80 ml). Tras la evaporación del disolvente, se recogió el producto 5-hidroxi-2-metoxi-9-fenil-7H-benzo[c]fluoren-7-ona (14 M). El producto se utilizó sin purificación adicional.

50

55

Parte 3 -Preparación de los compuestos intermedios fotocromicos -Ejemplos comparativos (CE) 1-73CE-1

Se siguió el Ejemplo 5 del documento US 5645767 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13Hindeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

60

CE-2

Se siguió el Ejemplo 2 en la columna 86, líneas 30 a 51 del documento US 7465415B2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de

65

RMN respaldó la estructura.

CE-3

- 5 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 en la columna 86, líneas 30 a 51 del documento US 7465415B2 excepto en que se usó etilenglicol en lugar de trietilenglicol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-hidroxi-etoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-4

- 10 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 en la columna 86, líneas 30 a 51 del documento US 7465415B2 excepto en que se usó alil alcohol en lugar de trietilenglicol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(aliloxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-5

Etapa 1

- 20 En un matraz de reacción de 0,5 l se disolvieron el producto N-6 (4,6 M) y el producto PA-2 (6,2 M) en DCM (300 ml). Se añadió PTSA (0,15 M) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 4 h. La mezcla de reacción se lavó con agua (200 ml) y después el disolvente se evaporó. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna eluyendo con DCM/EtOAc (4:1, V/V) para proporcionar el producto (7,3 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

25

Etapa 2

- 30 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 en la columna 86, líneas 30 a 51 del documento US 7465415B2 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 en lugar de 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto [1,2-b]pirano para producir 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-6

- 35 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 del documento US2006/0228557A1 para producir 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-carboxi-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-7

- 40 Etapa 1

- 45 Se empleó el procedimiento de CE-4 excepto en que se utilizó el producto de la Etapa 1 de CE-5 en lugar de 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H-indeno [2,1-f] nafto [1,2-b]pirano para producir 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(aliloxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 2

- 50 En un matraz de 300 ml, el producto de la Etapa 1 (0,8 M) se disolvió en DCM (13 ml) y después se añadieron monómero de s-caprolactona (1,7 ml) y el catalizador isopropóxido de aluminio (0,1 M). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 14 horas. Se añadió una suspensión acuosa de HCl (5 %, 10 ml) y tras agitar durante 30 minutos, la mezcla se lavó con agua (20 ml). La fase orgánica resultante se recogió y el disolvente se evaporó. El residuo se filtró a través de un tapón de sílice y después se recogió. Tras la evaporación del disolvente, el producto se disolvió en DCM (5 ml) y precipitó tras adición de hexanos (60 ml). Tras la filtración se recogió el producto final (0,6 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con el material de partida en el que polimerizaron 5-6 unidades de caprolactona.

55

CE-8

- 60 Etapa 1

- 65 En un matraz de reacción de 0,5 l se disolvieron producto N-21 (4,5 M) y producto PA-4 (4,6 M) en DCM (300 ml). Se añadió PTSA (0,10 M) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. La mezcla de reacción se lavó con agua (200 ml) y el disolvente se evaporó. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna eluyendo con DCM/EtOAc (5:1, V/V) para proporcionar el producto (8,0 M). El producto 3-(4-morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-

6,11-dimetil-13-(metoxicarbonil)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

Etapa 2

5 En un matraz de reacción de 0,5 seco, el producto de la Etapa 1 (8,0 M) se disolvió en acetona seca (250 ml) y se añadió K₂CO₃ (10 M) seco. La mezcla se agitó y se añadió 11-bromo-1-undecanol (10 M). La mezcla se calentó a temperatura de reflujo y después de 15 h se enfrió a temperatura ambiente. Tras la filtración, el filtrado se recogió y el disolvente se evaporó. El residuo se purificó por cromatografía en columna eluyendo con DCM/EtOAc 5/1. Las fracciones que contenían el producto se recogieron para proporcionar el producto (8,0 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-(11-hidroxiundecil)-13-(metoxicarbonil)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

CE-9

Etapa 1

20 Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 7 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557 excepto en que se usó el compuesto N-20 en lugar de 2,3-dimetoxi-7-hidroxi-7-etil-11-fenil-7H-benzo-[C] fluoren-5-ol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-butyl-13-hidroxi-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 2

25 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 en la columna 86, líneas 30 a 51 del documento US 7465415B2 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 en lugar de 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H-indeno [2,1-f] nafto [1,2-b]pirano y etilenglicol en lugar de trietilenglicol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-butyl-13-(2-hidroxietoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-10

35 Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 4 del Ejemplo 13 del documento US2006/0228557A1 excepto en que se usó el producto N-5 en lugar de 3-metoxi-9-bromo-7,7-dimetil-7H-benzo[C] fluoren-5-ol para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-11

40 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-8 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-hexilcarbamoil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-12

45 Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-13

50 Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-14

60 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-25 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil) -11-(4-(dimetilamino)fenil) -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-15

65 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-19 en lugar del producto N-6 y el producto PA-22 en lugar del producto PA-2 para producir 3-(4-(2-(aliloxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(hidroximetil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de

RMN respaldó la estructura.

CE-16

- 5 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-10 en lugar del producto N-6 a 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H, 13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-17

- 10 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-24 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-11-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

15 CE-18

- Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-25 en lugar del producto N-6 y el producto PA-6 en lugar del producto PA-2 para producir produce 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-fluorofenil) -11-(4-(dimetilamino)fenil) -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.
- 20

CE-19

- 25 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-26 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-11-(2-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-20

- 30 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-9 en lugar del producto N-6 y el producto PA-22 en lugar del producto PA-2 para producir 3-(4-(2-(aliloxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-11-hexilcarbamoil -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35 CE-21

- Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 2 de CE-7 excepto en que se usó el producto CE-47 en lugar de 2-(4-(13-(aliloxi)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-3,13-dihidrobenzo[h]indeno[2,1-f]chromen-3-il)fenoxi)ethanol. El análisis de RMN mostró un producto con una estructura consistente con el material de partida en el que polimerizaron 9 unidades de caprolactona en la funcionalidad hidroxil.
- 40

CE-22

- 45 Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 7 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó el compuesto N-19 en lugar de 2,3-dimetoxi-7-hidroxi-7-etil-11fenil-7H-benzo-[C]fluoren-5-ol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(hidroximetil) -13,13-dimetil-3H, 13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-23

- 50 Se siguió el procedimiento del Ejemplo 7 del documento US 2006/0228557A1 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(hidroximetil)fenil) -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

55 CE-24

- Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 7 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó el compuesto N-14 en lugar de 2,3-dimetoxi-7-hidroxi-7-etil-11fenil-7H-benzo-[C]fluoren-5-ol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.
- 60

CE-25

- 65 Se siguió el procedimiento de la etapa 1 del Ejemplo 12 del documento US 2006/0228557A1 para producir 3,3-di(4-metoxi-fenil)-6,7-dimetoxi-11-bromo-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-26

5 Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-3 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-27

10 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-28

15 En un matraz de reacción de 0,5 l el producto de la Etapa 1 del CE-5 (2,9 M) se disolvió en MeOH (100 ml) y después se añadió PTSA (40 mg). La mezcla se calentó a 50 °C durante 10 h. La mezcla de reacción se vertió sobre agua (200 ml) y se filtró para recoger el producto sólido (2,5 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-metoxi-3H,13Hindeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

CE-29

25 En un matraz de reacción de 0,3 l se disolvieron el producto CE-28 (1,5 M) y anhídrido succínico (2,0 M) en tolueno (50 ml). Se añadió 4-DMAP (30 mg) y la mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 4 h. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se filtró. El residuo se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos/DCM (1/1, V/V) y después con MeCN/DCM (1/4, V/V). Las fracciones que contenían el producto se combinaron y se evaporaron para proporcionar el producto (1,46 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-((2-((3-carboxipropanoil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11, 13-trimetil-13-metoxi-3H, 13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

CE-30

35 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-5 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-31

40 Se siguió el procedimiento usado en la preparación de CE-29 excepto en que se usó CE-30 en lugar de CE-28 para producir 3-((2-((3-carboxipropanoil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-32

45 Se usó el procedimiento de la Etapa 7 del Ejemplo 1 del documento US 7527754B2 excepto en que se usó el producto PA-10 en lugar de 1-(fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1ol para producir 3-(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-33

55 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 CE-5 excepto en que se usó el producto N-4 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-34

60 Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-18 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-35

Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-11 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(trifluorometil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

5 CE-36

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-3 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-37

Se siguió el procedimiento usado en la preparación de CE-29 excepto en que se usó CE-13 en lugar de CE-28 para producir 3-((2-(3-carboxipropanoyl)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-38

Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-8 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(4-hidroxipiperidin-1-il)fenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

25 CE-39

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-8 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(4-hidroxipiperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-40

Etapa 1

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 7 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 de N-20 en lugar de 2,3-dimetoxi-7-hidroxi-7-etil-11fenil-7H-benzo-[C]fluoren-5-ol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-oxo-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 2

Una mezcla de producto de la Etapa 1 (4 M, hidrato de hidrazina (50-60 %, 12 M), K₂CO₃ anhidro (14 M) y dietilenglicol (80 ml) en un matraz de reacción de 1 l se calentó a temperatura de reflujo (aprox. 190 °C) durante 5 h. La solución se enfrió a temperatura ambiente y se añadió agua (150 ml). La mezcla resultante se vertió sobre una solución acuosa de HCl (6 M, 50 ml) y se extrajo con EtOAc (2 veces con 150 ml cada vez). La fase orgánica resultante se recogió y se lavó con salmuera (100 ml). Tras evaporación del disolvente se obtuvo el producto 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 3

El producto de la Etapa 2 (3,2 M) se disolvió en etil éter seco (100 ml) en un matraz de reacción y la solución resultante se enfrió a -50 °C en un baño de hielo seco en acetona. Se añadió lentamente-BuLi (2,5 M en hexanos, 2,7 ml). La mezcla se agitó durante 10 minutos en el baño de enfriamiento y después durante 45 minutos a temperatura ambiente. Se añadió yodometano (1,4 ml) y la mezcla se agitó durante 2 h. La mezcla de reacción se inactivó con una solución acuosa saturada de NH₄Cl (30 ml). Se añadió EtOAc (100 ml) y se separó la mezcla de fases. Se recogió la capa orgánica, se lavó con salmuera (50 ml) y después se secó con Mg₂SO₄. Tras la filtración y evaporación del disolvente, se recogió el producto (3,1 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 4

El producto de la Etapa 3 (3,1 M) se disolvió en etil éter seco (100 ml) en un matraz de reacción y la solución resultante se enfrió a -50 °C en un baño de hielo seco en acetona. n-BuLi (2,5 M en hexanos, 2,5 ml) se añadió lentamente. La mezcla se agitó durante 10 minutos en el baño de enfriamiento y después durante 1 h a temperatura

ambiente. La mezcla de reacción se vertió sobre hielo triturado (10 M). Se añadió agua (30 ml) y la solución se llevó a pH neutro usando HCl diluido. La mezcla se extrajo después con EtOAc (150 ml) y se recogió la capa orgánica. La evaporación del disolvente proporcionó el producto 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-hydroxycarbonyl-13-metil-3H,13H indeno-[2,1-f]nafto[1,2-b]piran (3 M) que se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

5

Etapa 5

El producto de la Etapa 4 (3 M) se disolvió en etanol (150 ml) en un matraz de reacción y se añadieron 2 gotas de H₂SO₄. La mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 3 horas y después se enfrió a temperatura ambiente. Tras la evaporación del disolvente, el residuo resultante se disolvió en DCM (100 ml) y se lavó con salmuera (50 ml). La capa orgánica se recogió y el disolvente se evaporó para proporcionar el producto 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-etoxicarbonil-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran (3,1 M). El producto se utilizó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

10

15 Etapa 6

El producto de la Etapa 5 (3,1 M) se disolvió en dTHF (90 ml) en un matraz de reacción y se añadió la solución resultante enfriada a 0 °C en un baño de hielo. Se añadió hidruro de aluminio y litio (LAH) en porciones (3 porciones de 70 mg cada). La mezcla se agitó durante 10 minutos en el baño de hielo y después durante 2 h a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se inactivó con una solución acuosa saturada de NH₄Cl (30 ml). Se añadió EtOAc (150 ml) y se separó la mezcla de fases. Se recogió la capa orgánica, se lavó con salmuera (50 ml) y después se secó con Mg₂SO₄. Tras la filtración y evaporación del disolvente, se recogió el producto (2,9 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-hidroximetil-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

20

25

CE-41

Etapa 1

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-16 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(3-bromo-4-(metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

30

35 Etapa 2

A una solución del producto de la Etapa 1 (0,7 M) en THF (40 ml) y agua (30 ml) en un matraz de reacción, KF (0,9 M) y el éster de pinacol del ácido vinilborónico (0,5 ml) con se añadieron con agitación a temperatura ambiente. La mezcla se desgasificó durante 10 min y a continuación se añadió cloruro de bis(trifenilfosfina)paladio(II) (0,14 M). La mezcla se sometió a reflujo durante 12 h. La reacción se enfrió a temperatura ambiente y se añadió EtOAc (100 ml). Se separó la mezcla de fases. La fase orgánica resultante se recogió y se lavó con salmuera. Tras la evaporación del disolvente, el residuo se recogió y se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos/DCM (4/1, V/V). Las fracciones que contenían el producto se recogieron para proporcionar el producto (0,4 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(3-vinil-4-(metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano.

40

45

CE-42

Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-17 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(2-(hidroximetil)morfolino)fenil)-3-(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

50

55 CE-43

Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-13 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(4-(2-hidroxietil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-fluorofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

60

CE-44

Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-20 en lugar de 1-(4-(2-

65

hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(aliloxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-45

5

Etapa 1

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-11 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(4-formilpiperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

10

Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (3,5 M) se disolvió en 1,4-dioxano (35 ml) en un matraz de reacción, y se añadió agua (25 ml). La mezcla se sometió a reflujo hasta que el material se disolvió y se añadió HCl (36 %, 4 ml). Tras 2 h de reflujo, la mezcla se enfrió y se vertió en un matraz de 1 l que contenía una solución acuosa de KOH (0,5 M, 150 ml). Se añadió EtOAc (300 ml) y se separó la mezcla de fases. La fase orgánica resultante se lavó con salmuera (100 ml) y tras la evaporación del disolvente se obtuvo el producto (3,2 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano.

15

20

Etapa 3

Se siguió el procedimiento usado en la preparación de CE-29 excepto en que se usó el producto de la Etapa 2 en lugar de CE-28 para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(4-(3-carboxipropanoyl)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

25

CE-46

30

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-18 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(4-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35

CE-47

Se usó el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-17 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

40

CE-48

Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-7 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-14 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(2-(hidroximetil)morfolino)fenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

50

CE-49

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-13 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(4-(2-hidroxietil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-fluorofenil)-13,13-dimetil-3H, 3H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

55

CE-50

Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-23 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dietil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

60

CE-51

65

Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-15 en lugar del

producto N-6 para obtener 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-cianofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-52

5 Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-9 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-53

10 Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-13 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il) -11-(2-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-54

15 Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-7 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-3 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(2-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-55

20 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-7 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-56

25 Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-12 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-3 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-(2-(hidroximetil)piperidin-1-il)fenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-(feniletinil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-57

30 Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto PA-12 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-fenil-3-(4-bromofenil) -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-58

35 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-2 en lugar del producto N-6 y el producto PA-6 en lugar del producto PA-2 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-fluorofenil) -6,7-dimetoxi-11-ciano -13,13-dimetil-3H, 13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-59

40 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-2 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-ciano-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-60

45 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-16 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(dietilamino)-11-(trifluorometil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-61

60 Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-16 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(dietilamino)-11-(trifluorometil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 1

Se usó el procedimiento de la Etapa 7 del Ejemplo 1 del documento US 7527754B2 excepto en que se usó el producto PA-15 en lugar de 1-(fluorofenil)-1-(4-piperidinofenil)-2-propin-1-ol para producir 3-fenil-3-(3-bromo-4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 2

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 2 de CE-41 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 en lugar de 4-(4-(3-(3-bromo-4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3,13-dihidrobenzo[h]indeno[2,1-f]cromen-3-il)fenil)morfolina para producir 3-fenil-3-(3-vinil-4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

15 CE-62 y CE-63

El producto CE-61 (1,0 M) se disolvió en dTHF (50 ml) en un matraz de reacción, y la solución se agitó bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadió una solución de complejo BH₃-THF (1 M en THF, 0,9 ml) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h. Se añadieron etanol (1,5 ml), 0,7 ml de NaOH (solución acuosa 6 M, 0,7 ml) y H₂O₂ (solución acuosa al 30 %, 1,3 ml) y la mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 1 h. La mezcla se diluyó con EtOAc (100 ml) y salmuera (50 ml). La capa orgánica resultante se recogió y se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con DCM/EtOAc (20/1, V/V). Se recogieron dos productos. El análisis de RMN mostró que el producto menos polar (0,1 M) tenía una estructura consistente con CE-63: 3-fenil-3-(3-(1-hidroxietil)-4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano y el más polar tenía una estructura consistente con CE-62: 3-fenil-3-(3-(2-hidroxietil)-4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

CE-64

30 Etapa 1

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 7 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557 en que se usó el producto de la Etapa 1 de N-20 en lugar de 2,3-dimetoxi-7-hidroxi-7-etil-11-fenil-7H-benzo-[C] fluoren-5-ol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13-oxo-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 2

Se siguieron las etapas 2 a 5 de CE-40 excepto que se usó 3,3-(di(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13-oxo-3H, 13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano en lugar de 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-oxo-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13-hidroximetil-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

CE-65

En un matraz de reacción de 0,5 l se disolvieron el producto N-4 (1,6 M) y el producto PA-7 (3,0 M) en 1,2-dicloroetano (100 ml). Se añadió PTSA (0,22 M) y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. El disolvente se evaporó y el residuo se disolvió en MeOH (80 ml) y se añadió PTSA (0,5 M). La mezcla se calentó a temperatura de reflujo durante 12 horas. Después, la reacción se enfrió a temperatura ambiente, el disolvente se evaporó, el residuo se disolvió en THF (100 ml), se añadió EtOAc (200 ml) y la solución se lavó con agua (100 ml) y salmuera (100 ml). Tras la evaporación del disolvente, el residuo se purificó por cromatografía en columna eluyendo con cloruro de metileno/EtOAc (4/1, V/V) para proporcionar el producto (0,8 M) 3,3-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

55 CE-66

Etapa 1

En un matraz de 0,5 l seco bajo atmósfera de nitrógeno, se añadieron 4,4'-di-terc-butil-2,2'-dipiridilo (0,124 M) y el dímero (1,5-ciclooctadieno) (metoxi)iridinio(I) (0,15 M). Se introdujeron hexanos (60 ml), isoftalato de dimetilo (3 M) y pinacolborano (2,5 ml). La mezcla se agitó a temperatura ambiente bajo atmósfera de nitrógeno durante 12 h. Se añadió agua (20 ml) y la mezcla se extrajo con EtOAc (200 ml). La fase orgánica se recogió, se lavó con salmuera (80 ml) y se secó con Mg₂SO₄. El residuo se recogió y se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos/DCM (1/2, V/V). Las fracciones que contenían el producto se recogieron para proporcionar el producto (1,6 M). El análisis mediante EM respaldó el peso molecular de 5-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)isofalato de metilo.

Etapa 2

Se usó el procedimiento de la Etapa 2 del Ejemplo 12 del documento US 2006/0228557A1 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 en lugar de ácido 4-fenilborónico para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(3,5-bis(metoxicarbo-nil)fenil) -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 3

El producto de la Etapa 2 (0,3 M) se disolvió en dTHF (70 ml) en un matraz de reacción, y la mezcla se enfrió a 0 °C en un baño de hielo. Se añadió lentamente una solución de Vitride (65 % en tolueno, 2,5 ml). Se retiró el baño de hielo y la mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 12 h. Se añadieron agua (6 ml) y una solución acuosa de KOH (4 M, 1 ml) y la mezcla se extrajo con EtOAc (150 ml). La fase orgánica resultante se recogió, se lavó con salmuera (50 ml) y después el solvente se evaporó para proporcionar el producto (0,3 M). Los análisis de EM y RMN respaldaron que el producto era 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(3,5-bis(hidroxiometil)fenil) -13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

CE-67

Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-9 en lugar del producto N-6 y el producto PA-19 en lugar del producto PA-2 para producir 3,3-di(4-(aliloxi)fenil)-6-metoxi-7-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-11-hexilcarbamoil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

25 CE-68

Se siguió el procedimiento descrito en CE-65 excepto en que se usó N-5 en lugar de N-4 para producir 3,3-bis(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

30

CE-69

Se usó el procedimiento utilizado para la preparación de CE-29 excepto en que se usó el producto CE-2 en lugar de CE-28 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-((3-carboxipropanoil)oxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35

CE-70

Etapa 1

40

En un matraz de 0,5 l seco bajo atmósfera de nitrógeno, se disolvió el producto CE-69 (2,1 M) en dMeCN (50 ml) y a continuación se añadió N-hidroxisuccinimida (NHS, (0,38 M). La solución se enfrió a 0 °C en un baño de hielo y después se añadió lentamente N,N'-diciclohexilcarbodiimida (DCC, 0,68 M) disuelta en dMeCN (10 ml). La mezcla de reacción se agitó durante 1 h a 0 °C y se retiró el baño de hielo. Después de 12 h, la mezcla de reacción se filtró y se descartó el sólido. La fase líquida se concentró y se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con DCM/EtOAc (1/1, V/V) para recoger el producto (3 M). La RMN respaldó que el producto era 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-((4-((2,5-dioxopyrrolidin-1-il)oxi)-4-oxobutanoil)oxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

45

50 Etapa 2

El producto de la Etapa 1 (3 M) se disolvió en piridina (10 ml) en un matraz de reacción y se añadió 2,2'-iminodietanol (0,9 M). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 días y el disolvente se evaporó y se añadió MeCN (30 ml). Tras la filtración el sólido se descartó, el filtrado se recogió y el disolvente se evaporó. El producto resultante se disolvió en DCM (100 ml), se lavó con agua (100 ml) y se purificó mediante cromatografía en columna con gel de sílice eluyendo con DCM/MeOH (4/1, V/V) para recoger el producto (2,6 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((16-hidroxi-14-(2-hidroxi-etil)-10,13-dioxo-3,6,9-trioxa-14-azahexadecil)oxi)-3H,13H indeno[2,1 -f]nafto[1,2-b]pirano.

55

60 CE-71

Se siguió el procedimiento usado en la Etapa 1 de CE-5 excepto en que se usó el producto N-14 en lugar del producto N-6 para producir 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

65

CE-72

Se usó el procedimiento utilizado para la preparación de CE-29 excepto en que se usó el producto CE-5 en lugar de CE-28 para producir 3-((2-((3-carboxipropanoil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-((3-carboxipropanoil)oxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

5

CE-73

Se siguió el procedimiento descrito en CE-65 excepto en que se usó N-10 en lugar de N-4 para producir 3,3-bis(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

10

CE-74

Etapa 1

15

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 7 del Ejemplo 10 del documento US 2006/0228557 excepto en que se usó el producto de la Etapa 5 del Ejemplo 4 del documento US 5645767 en lugar de 2,3-dimetoxi-7-hidroxi-7-etil-11fenil-7H-benzo-[C] fluoren-5-ol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-oxo-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

20

Etapa 2

Se siguieron las etapas 2 a 5 de CE-40 excepto en que se usó 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-oxo-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano en lugar de 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-oxo-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-hidroximetil-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

25

CE-75

Se siguió el procedimiento descrito en el Ejemplo comparativo 4 del documento US 2006/0228557 para producir 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

30

CE-76

Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó 1,1-difenil-2-propin-1-ol en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3,3-difenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35

CE-77

Se siguió el procedimiento descrito en CE-62 excepto en que se usó el producto CE41 en lugar de CE61 para recoger solamente el componente mayoritario. El análisis de RMN respaldó que el producto era 3-(4-morfolinofenil)-3-(3-(2-hidroxietil)-4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

40

CE-78

Se siguió el procedimiento de la Etapa 5 del Ejemplo 7 del documento US7465415B2 excepto en que se usó el producto N-22 en lugar de 4,7,7-dimetil-5-hidroxi-7Hbenzo[C]fluoreno y el producto PA-23 en lugar de 1-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-1-(4-morfolinofenil)prop-2-in-1-ol para producir 3-(4-butoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-7-methox-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

50

Parte 4 -Preparación de los Ejemplos (E) 1-8755 E-1

En un matraz de 300 ml de una sola boca seco se disolvió CE-2 (1,0 M) en DCM (50 ml) y la solución resultante se enfrió a 0 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron sucesivamente TEA (0,3 ml) y 4-DMAP (18 mg). Se añadió gota a gota una solución de [tris(trimetilsiloxi)sililetil]dimetil-clorosilano (0,8 ml) en DCM (10 ml). El baño de hielo se retiró y, después de 12 h, se añadió una solución acuosa de HCl (5 %, 30 ml). La mezcla de fases se separó, y la capa orgánica se lavó con agua (100 ml). Tras la evaporación del disolvente, El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna de lecho, eluyendo con hexanos/DCM (2/1, V/V) y después con hexanos/DCM (1/10, V/V). Las fracciones que contenían el producto se recogieron para proporcionar el producto (1,1 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((2,2,7,7-tetrametil-4,4-bis((trimetilsilil)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H, 13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

60

65

E-2

Se siguió el procedimiento descrito en la Etapa 1 a 2 para la preparación de CE-70 excepto en que se usó 3-aminopropil-metilbis(trimetilsiloxi)-silano en lugar de 2,2'-iminodietanol para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((2,2,4-trimetil-9,12-dioxo-4-((trimetilsilil)oxi)-3,13,16,19-tetraoxa-8-aza-2,4-disilahenicosan-21-il)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-3

En un matraz de 300 ml de una sola boca seco se disolvió CE-2 (1,0 M) en DCM (50 ml) y la solución resultante se enfrió a 0 °C bajo atmósfera de nitrógeno. Se añadieron sucesivamente TEA (0,46 ml) y 4-DMAP (18 mg). Se añadió gota a gota una solución de tris(trimetilsiloxi)dimetil-clorosilano (1,1 ml) en DCM (10 ml). El baño de hielo se retiró y, después de 12 h, se añadió una solución acuosa de HCl (5 %, 30 ml). La mezcla de fases se separó, y la capa orgánica se lavó con agua (100 ml). Tras la evaporación del disolvente, El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna de lecho, eluyendo con hexanos/DCM (2/1, V/V) y después con hexanos/DCM (1/10, V/V). Las fracciones que contenían el producto se recogieron para proporcionar el producto (1,3 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((2,2-dimetil-4,4-bis(trimetilsilil)oxi)-3,5,8,11-tetraoxa-2,4-disilatrídecán-13-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

E-4

Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó [bis(nonafluorohexildimetilsiloxi)metil]-sililetil-dimetilclorosilano en lugar de [tris(trimetilsiloxi)sililetil]dimetil-clorosilano para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((13-((dimetil(3,3,4,4,5,5,6,6,6-nonafluorohexil)silil)oxi)-18,18,19,19,20,20,21,21,21-nonafluoro-10,10,13,15,15-pentametil-3,6,9,14-tetraoxa-10,13,15-trisilahenicosil)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-5

En un matraz seco bajo atmósfera de nitrógeno, CE-69 (1,2 M) se disolvió en DCM (50 ml) después se añadieron 3-[hidroxipolietileneoxi]propil]-heptametiltrisiloxano (0,8 ml) y 4-DMAP (17 mg). La solución se enfrió a 0 °C en un baño de hielo y después se añadió lentamente DCC (0,34 M) disuelto en DCM (10 ml) a la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se mantuvo durante 90 min a 0 °C y a continuación se retiró el baño de hielo. Después de 10 h, el solvente se evaporó y el residuo resultante se purificó mediante columna de gel de sílice eluyendo con DCM/EtOAc (2/1, V/V) para proporcionar el producto (0,4 M). El análisis mediante RMN y EM respaldó que el producto contenía principalmente 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((2,2,4-trimetil-21,24-dioxo-4-((trimetilsilil)oxi)-3,8,11,14,17,20,25,28,31-nonaoxa-2,4-disilatrítriacontán-33-il)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

E-6

Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-3 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetil)oxi)etoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-7

Se siguió el procedimiento descrito para E-2 excepto en que se usó CE-3 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(((4-((3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)amino)-4-oxobutanol)oxi)etoxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-8

Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-1 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-9

En un matraz seco se disolvió CE-4 (1,4 M) en tolueno (15 ml) y se añadió bis(trimetilsiloxi)metilsilano (0,7 ml). Se añadió complejo de platino(0)-1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisiloxano (solución en xileno, Pt ~2 %, 4 gotas). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente. Después de 24 h, el solvente se evaporó y el residuo resultante se purificó mediante columna de gel de sílice eluyendo con DCM/hexanos (3/2, V/V) para proporcionar el producto (1 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-

trimetil-13-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

E-10

- 5 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-8 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-morfolinofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-(11-((1,1,1,5,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisi-loxan-3-il)oxi)undecil)-13-(metoxicarbonil)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-11

- 10 Se siguió el procedimiento descrito en E-9 excepto en que se usó CE-7 en lugar de CE-4. El análisis de RMN mostró que el producto era consistente con la estructura de 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano con 5-6 unidades de monómeros de caprolactona polimerizados en la funcionalidad hidroxil.

E-12

Etapa 1

- 20 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó trivinilclorosilano en lugar de [tris(trimetilsiloxi)sililetil]dimetil-clorosilano para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((3,3-divinil-4,7,10-trioxa-3-siladodec-1-en-12-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

Etapa 2

- 25 Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó el producto de la Etapa 1 en lugar de CE-4 y se ajustó la estequiometría para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((7,7-bis(2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)etil)-2,2,4-trimetil-4-(trimetilsilil)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-13

- 35 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-9 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-butil-13-(2-((1,1,1,5,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisi-loxan-3-il)oxi)etoxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-14

- 40 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-40 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-(((1,1,1,5,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisi-loxan-3-il)oxi)metil)-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-15

- 45 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-74 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-(((1,1,1,5,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisi-loxan-3-il)oxi)metil)-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-16

- 50 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-64 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13-(((1,1,1,5,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisi-loxan-3-il)oxi)metil)-13-metil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-17

- 55 Se usó la preparación descrita para E-2 excepto en que se usó CE-6 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-((3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)carbamoil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-18

- 65 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-22 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(((1,1,1,5,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisi-loxan-3-il)oxi)metil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-19

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-23 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-20

Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-24 en lugar de CE-2 para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)metil)piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-21

En un matraz de reacción de 0,3 l seco se disolvió CE-25 (1,9 M) en dTHF (20 ml). La mezcla se enfrió a -75 °C usando un baño de hielo seco-acetona y se agitó bajo nitrógeno seco. Se añadió n-BuLi (2 M en ciclohexano, 1,9 ml) y después de 1 min se añadió tris(trimetilsiloxi)dimetil-clorosilano (1,6 ml). La mezcla de reacción se dejó reaccionar en el baño frío durante 20 min y después a temperatura ambiente durante 12 h. Se añadió agua (20 ml) y la mezcla se extrajo con EtOAc (50 ml). La fase orgánica recuperada se lavó con salmuera (30 ml) y el disolvente se evaporó. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice, eluyendo con hexanos/DCM (4/1, V/V) para proporcionar el producto (0,7 M). El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

E-22

Se siguió el procedimiento de E-21 excepto en que se usó [tris(trimetilsiloxi)sililetil]dimetil-clorosilano en lugar de tris(trimetilsiloxi)dimetil-clorosilano para producir 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-23

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-26 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-7-metoxi-11-fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-24

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-13 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-25

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-27 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-26

Se usó la preparación descrita para E-2 excepto en que se usó CE-29 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)amino)-4-oxobutanoil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-metoxi-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-27

Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-30 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-28

Se usó la preparación descrita para E-2 excepto en que se usó CE-31 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)amino)-4-oxobutanoil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-

13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-29

- 5 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-30 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-30

- 10 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-32 en lugar de CE-2 para producir 3-fenil-3-(4-(3-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-6,11-di-fluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

15 E-31

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-33 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

20

E-32

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-34 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

25

E-33

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-35 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(trifluorometil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

30

E-34

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-36 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35

E-35

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-10 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

40

E-36

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-11 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-(trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-hexilcarbamoil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

45

50

E-37

Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-15 en lugar de CE-4 para producir 3-(4-(2-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(hidroximetil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

55

E-38

Se usó la preparación descrita para E-2 excepto en que se usó CE-37 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)amino)-4-oxobutanoil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

60

E-39

Se siguió el procedimiento descrito para la preparación de E-31 excepto en que se usó Tri-terc-butoxiclorosilano en lugar de tris(trimetilsiloxi)dimetil-clorosilano para producir 3-(4-(2-((tri-tert-butoxisilil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-

65

13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-40

- 5 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-12 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-41

- 10 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-16 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 15 E-42

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-17 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-11-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 20

E-43

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-14 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-11-(4-(dimetilamino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 25

E-44

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-18 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-fluorofenil)-11-(4-(dimetilamino)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 30

E-45

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-19 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-11-(2-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 35

E-46

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-39 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-(4-(4-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)piperidin-1-il)fenil)-7-metoxi-11-fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 40

- 45 E-47

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-40 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-(4-(4-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura. E-48

- 50

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-47 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-(4-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

- 55 E-49

Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-21 en lugar de CE-4. El análisis de RMN mostró que el producto era consistente con la estructura de 3-(4-(2-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-11-hexilcarbamoil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano con 9 unidades de monómeros de caprolactona polimerizados en la funcionalidad hidroxil.

- 60

E-50

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-42 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)morfolino)fenil)-3-(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-

- 65

13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-51

- 5 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-43 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-fluorofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-52

- 10 Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-44 en lugar de CE-4 and para producir 3-(4-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

15 E-53

Se usó la preparación descrita para E-2 excepto en que se usó CE-45 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(4-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)amino)-4-oxobutanoil)piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

20

E-54

- 25 Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-20 en lugar de CE-4 para producir 3-(4-(2-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(hy-droximetil)piperidin-1-il)-11-hexilcarbamoil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-55

- 30 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-13 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-56

- 35 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-26 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etoxi)fenil)-7-metoxi-11-fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

40 E-57

Se siguió el procedimiento descrito para E3 excepto en que se usó CE-47 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-11-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

45

E-58

- 50 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-48 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)morfolino)fenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-59

- 55 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-49 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etil)piperazin-1-il)fenil)-3-(4-fluoroph-enil)-7-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-60

- 60 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-50 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-7-metoxi-11-fenil-13,13-dietil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-61

- 65 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-51 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-

((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-cianofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-62

5 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-52 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

10 E-63

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-53 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-11-(2-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-64

20 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-54 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-65

25 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-55 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(4-(trifluorometil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

30 E-66

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-56 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)piperidin-1-il)fenil)-6,7-dimetoxi-11-(feniletinil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35 E-67

Se siguió el procedimiento descrito para la preparación de E-22 excepto en que se usó CE-57 en lugar de CE-25 para producir 3-(4-(2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)fenil)-3-fenil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-68

45 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-58 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-ciano-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-69

50 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-59 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-ciano-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-70

55 Se siguió el procedimiento descrito para E1 excepto en que se usó CE-28 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-metoxi-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

60 E-71

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-60 en lugar de CE-2 para producir 3-(4-(2-(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(dietilamino)-11-(trifluorometil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

65 E-72

Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-61 en lugar de CE-4 para producir 3-(3-(2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)etil)-4-metoxi)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

5 E-73

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-62 en lugar de CE-2 para producir 3-(3-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etil)-4-metoxi)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura. E-74

10 Se siguió el procedimiento descrito en E-73 excepto en que se usó tris(trimetilsiloxi)silano en lugar de bis(trimetilsiloxi)metilsilano para producir 3-(3-(2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)-4-metoxi)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

15 E-75

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-63 en lugar de CE-2 para producir 3-(3-(1-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etil)-4-metoxi)fenil)-3-fenil-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

20 E-76

Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-41 en lugar de CE-4 para producir 3-(3-(2-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)etil)-4-metoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-77

30 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-5 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3-(4-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((2,2,7,7-tetrametil-4,4-bis((tri-metilsilil)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilohexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

35 E-78

Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-65 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3,3-bis(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

40 E-79

45 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-66 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-(3,5-bis(((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((tri-metilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)metil)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-80

50 Se siguió el procedimiento usado en E-9 excepto en que se usó CE-67 en lugar de CE-4 y se ajustó la estequiometría para producir 3,3-bis(4-(3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propoxi)fenil)-6-metoxi-7-(3-(hidroximetil)piperidin-1-il)-11-hexilcarbamoil-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

55 E-81

60 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-68 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3,3-bis(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-82

65 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-69 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((11-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etil)-2,2,7,7-tetrametil-12,15-dioxo-4,4-bis((trimetilsilil)oxi)-

3,8,16,19,22-pentaoxa-11-aza-2,4,7-trisilatetracosan-24-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-83

5 Se siguió el procedimiento descrito para E-3 excepto en que se usó CE-73 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3,3-bis(4-(2-((1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)oxi)etoxi)fenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

10

E-84

15 Se usó la preparación descrita para E-2 excepto en que se usó CE-72 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3-(4-(2-((4-((3-(1,1,1,3,5,5,5-heptametiltrisiloxan-3-il)propil)amino)-4-oxobutanol)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-((2,2,4-trimetil-9,12-dioxo-4-((trimetilsilil)oxi)-3,13,16,19-tetraoxa-8-aza-2,4-disilahenicosan-21-il)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-5

20 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó CE-71 en lugar de CE-2 y se ajustó la estequiometría de la reacción para producir 3-(4-(2-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)etoxi)fenil)-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-(((2-(1,1,1,5,5,5-hexametil-3-((trimetilsilil)oxi)trisiloxan-3-il)etil)dimetilsilil)oxi)metil)piperidin-1-il)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

25

E-86

30 Se siguió el procedimiento usado para la preparación de E-39 excepto en que se usó CE-65 en lugar de CE-33 y se ajustó la estequiometría de los reactivos para producir 3,3-bis(4-(2-((tri-tert-butoxisilil)oxi)etoxi)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H indeno[2,1-f] nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

E-87

35 Se siguió el procedimiento descrito para E-1 excepto en que se usó Tri-terc-butoxiclorosilano en lugar de [tris(trimetilsiloxi)sililetil]dimetil-clorosilano para producir 3,3-(di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13 -((4,4-di-tert-butoxi-2,2-dimetil-3,5,8,11-tetraoxa-4-silatrídecán-13-il)oxi)-3,8,11,14-tetraoxa-2,4,7-trisilahexadecan-16-il)oxi)-3H,13H indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El análisis de RMN respaldó la estructura.

40 Parte 4 -Ensayo de comportamiento fotocromico de los Ejemplos (E) y Ejemplos comparativos (CE)

Parte A -Preparación de la prueba cuadrada

45 Los ensayos se realizaron con los compuestos descritos en los Ejemplos 1-87 y en los Ejemplos comparativos 1-5, 7-24, 26-30, 32-36, 38-40, 42-56, 58-60, 62, 64, 66, 67, 69, 71 y 74-77 de la siguiente forma. Una cantidad de compuesto calculada para producir una solución $1,5 \times 10^{-3}$ molal se añadió a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla de monómero de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600, y un 0.033 por ciento en peso de 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) (AIBN). Cada compuesto se disolvió en la mezcla de monómero mediante agitación y calentamiento suave, si fuera necesario.

50 Tras obtener una solución transparente, la muestra se desgasificó en un horno de vacío durante 5-10 minutos a 25 torr (3,33 kPa). Usando una jeringa, la muestra se vertió en un molde de lámina plana con una dimensión interior de 2,2 mm+/-0,3 mm x 6 pulgadas (15,24 cm) x 6 pulgadas (15,24 cm). El molde se precintó y se colocó en un flujo de aire horizontal, en un horno programable para aumentar de 40 °C a 95 °C en un periodo de 5 horas, mantenimiento de la temperatura a 95 °C durante 3 horas, descenso a 60 °C durante un intervalo de 2 horas y después mantener a 60 °C durante 16 horas. Tras el curado, se abrió el molde, y la lámina de polímero se recortó en cuadrados de ensayo de 2 pulgadas (5,1 cm) usando una sierra de hoja de diamante.

55 Parte B -Respuesta al ensayo

60 Antes del ensayo de respuesta en un banco óptico, los cuadrados de ensayo de la Parte A se condicionaron por exposición a luz ultravioleta de 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm desde la fuente para preactivar los compuestos fotocromicos de las muestras. La irradiancia en la superficie de la muestra se midió con un Modelo Li-1800 y se encontró que era de 22,2 vatios por metro cuadrado. Las muestras se colocaron después bajo una lámpara halógena (500 W, 120 V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm desde la lámpara para blanquear, o inactivar, los compuestos fotocromicos de las muestras. La iluminancia de la muestra se midió con el espectrorradiómetro Licor y se encontró que era 21,9 Klux.

65 Las muestras se mantuvieron en un entorno oscuro durante al menos 1 hora antes de ensayar con el fin de enfriar y

continuar desvaneciéndose hasta un estado base.

El banco óptico estaba provisto con una lámpara de arco de xenon Newport Modelo nº 67005 de 300 vatios, y una fuente de alimentación Modelo 69911, un obturador de alta velocidad Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con un controlador VMM-D4) controlado informáticamente, un filtros de paso de banda Schott 3 mm KG-2, que eliminan la radiación de longitud de onda corta, filtro(s) de densidad neutra para atenuar la luz de la lámpara de xenon, una lente de condensación de sílice fundida para colimación del haz, y un soporte de celda de agua/muestra de sílice fundida para mantener la temperatura de la muestra, en el que se inserta la muestra que se va a someter a ensayo. La temperatura de la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua se hace pasar a través de bobinas de cobre situadas en el depósito de una unidad refrigeradora. La celda de agua usada para mantener las muestras de ensayo contenía láminas de sílice fundida en sus caras anterior y posterior para eliminar el cambio espectral de los haces de luz de activación o control. El agua filtrada que pasa por la celda de agua se mantenía a 22 ± 1 °C (72 ° F ± 2 °) para el análisis de la respuesta fotocromica. Se utilizó un cronómetro de exposición digital Newport Modelo 689456 para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenon durante la activación de la muestra.

Se colocó una fuente de luz de banda ancha para controlar las medidas de la respuesta en una posición perpendicular a la superficie del montaje de la celda. Se obtuvo una mayor señal de longitudes de onda visible más corta al recoger y combinar la luz filtrada por separado procedente de una lámpara halógena de tungsteno de 100 W (controlada por una fuente de alimentación a tensión constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcado de final dividido. La luz procedente de un lado de la lámpara halógena de tungsteno se filtró con un filtro Schott KG 1 para absorber el calor y un filtro Hoya B-440 para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz se filtró bien con un filtro Schott KG1 o se dejó sin filtrar. La luz se recogió focalizando luz de cada lado de la lámpara sobre un extremo diferente del cable de fibra óptica bifurcado de final dividido, y posteriormente se combinó en una fuente de luz procedente del único extremo del cable. Un conducto de luz de 10,16 cm (4 pulgadas") se unió al extremo individual del cable para garantizar un mezclado correcto. Tras pasar a través de la muestra, la luz se refocalizó en una esfera integradora de 5,08 cm (2 pulgadas) y se alimentó a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 mediante cables de fibra óptica. Se utilizaron el programa informático patentado de Ocean Optics SpectraSuite y PPG para medir la respuesta y el control del funcionamiento del banco óptico.

La irradiancia del ensayo de respuesta de las muestras en el banco óptico se estableció en la superficie de la muestra usando un radiómetro International Light Research, Modelo IL-1700 con un sistema detector que comprende un detector Modelo SED033, Filtro B y difusor. La pantalla de salida del radiómetro se corrigió (valores de factor configurados) con un calibrador para calibración óptica Licor 1800-02 para mostrar valores que representen vatios por metro cuadrado UVA. La irradiancia en el punto de la muestra para el ensayo de la respuesta inicial se configuró a 3,0 vatios por metro cuadrado UVA y una iluminancia de aproximadamente 8,6 Klux. Durante el ensayo de respuesta de la muestra, si una muestra se oscurecía más allá de un límite de capacidad de detección aceptable, la irradiancia se bajó a 1,0 vatios por metro cuadrado UVA o la muestra se volvió a preparar con la mitad de concentración del copolímero. El ajuste de la salida de la lámpara de arco de xenon filtrada se realizó aumentando o disminuyendo la corriente dirigida a la lámpara a través del controlador y/o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en el camino óptico. Las muestras de ensayo se expusieron a la luz de activación a 31 ° normal a su superficie mientras estaba perpendicular a la luz de control.

Las muestras se activaron en la celda de agua controlada a 73 ° F (22,8 °C) durante 30 minutos, después se dejó oscurecer en condiciones de luz ambiental hasta que un cambio en la densidad óptica de la muestra activada se oscureció hasta un ¼ de su estado más oscuro (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de oscurecimiento.

El cambio en la densidad óptica (ΔOD) desde el estado decolorado al estado oscurecido se determinó estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenon para proporcionar radiación ultravioleta para cambiar el lente de ensayo desde el estado decolorado al estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron datos en intervalos de tiempo seleccionados, midiendo la transmitancia en el estado activado, y calculando el cambio en la densidad óptica de acuerdo con la fórmula: $\Delta OD = \log(\% Tb / \% Ta)$, en la que % Tb es el porcentaje de transmitancia en el estado decolorado, % Ta es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

La $\lambda_{\text{máx-vis}}$ en el intervalo de la luz visible es la longitud de onda del espectro visible para la que se produce el máximo de absorción de la forma activada del compuesto fotocromico. La $\lambda_{\text{máx-vis}}$ se determinó por ensayo del cuadrado de ensayo fotocromico en un espectrofotómetro Varian Cary 4000 UV-Visible o equipo comparable.

La $\Delta OD/\text{Min}$, que representa la sensibilidad de la respuesta fotocromica del compuesto a la luz UV, se midió en los primeros cinco (5) segundos de exposición a UV, y después se expresó por minuto. La densidad de saturación óptica (ΔOD en la saturación) se tomó en condiciones idénticas salvo que la exposición a UV continuó durante 30 minutos en total. La semivida de oscurecimiento es el intervalo de tiempo en segundos para la ΔOD de la forma activada del compuesto fotocromico en los cuadrados de ensayo para alcanzar la mitad de la ΔOD medida después de 30 minutos, o después de conseguir la saturación o la casi-saturación, a temperatura ambiente tras la eliminación de la fuente de luz de activación, por ejemplo, cerrando el obturador. Los resultados se relacionan en la Tabla I. Las

ES 2 539 052 T3

líneas dobles de la Tabla 1 se utilizaron para separar los grupos individuales de ejemplos y sus respectivos ejemplos comparativos.

5

TABLA 1 -Resultados del ensayo de comportamiento fotocromico

nº E y Nº CE	$\lambda_{\text{máx vis}}$ (nm)	Sensibilidad ($\Delta\text{OD}/\text{Min}$)	ΔOD en la saturación	T $\frac{1}{2}$ (s)
E-8	566	0,714	0,945	123
CE-1	575	0,27	0,5	119
E-1	572	0,552	0,652	84
E-3	572	0,636	0,666	74
E-4	572	0,534	0,627	83
E-12	567	0,762	0,636	56
E-87	566	0,594	0,657	76
CE-2	570	0,49	0,64	104
E-6	572	0,558	0,592	74
E-7	572	0,582	0,673	85
CE-3	572	0,486	0,641	97
E-9	572	0,57	0,778	112
CE-4	572	0,456	0,723	130
E-77	573	0,648	0,679	74
E-84	572	0,666	0,72	80
CE-5	572	0,516	0,676	99
E-17	577	0,348	0,551	129
CE-11	577	0,29	0,51	157
E-11	567	0,636	0,707	91
CE-7	572	0,492	0,742	124
E-10	596	0,546	0,515	58
CE-8	595	0,45	0,49	79
E-13	595	0,696	0,519	56
CE-9	599	0,57	0,58	90
E-35	560	0,648	0,871	129
CE-10	558	0,558	0,861	159
E-36	576	0,36	0,58	124
CE-11	577	0,29	0,51	157
E-40	586	0,66	0,76	78
CE-12	588	0,486	0,617	86
E-24	580	0,69	1,101	173
E-38	583	0,684	1,057	160
E-55	584	0,672	1,01	170
CE-13	584	0,642	1,006	151
E-43	591	0,84	0,911	173
CE-14	593	0,732	0,813	158
E-37	576	0,324	0,663	247
CE-15	577	0,306	0,74	306
E-41	571	0,108	0,432	344
CE-16	571	0,09	0,415	389
E-42	572	0,75	0,888	136
CE-17	573	0,636	0,795	138
E-44	586	0,888	1,077	285
CE-18	589	0,672	0,866	262
E-45	567	0,672	0,883	140
CE-19	572	0,594	0,827	148
E-54	487	1,128	1,711	225
CE-20	488	0,942	1,627	233
E-49	481	1,026	1,279	153
CE-21	482	1,008	1,473	182
E-18	577	0,384	0,77	222
CE-22	578	0,33	0,77	274
E-19	584	0,438	0,74	214
CE-23	586	0,36	0,70	264
E-20	590	0,09	0,403	410
CE-24	590	0,09	0,405	405
E-21	580	0,408	0,784	266

ES 2 539 052 T3

E-22	576	0,396	0,772	214
CE-75	576	0,34	0,73	285
E-23	589	0,828	1,336	187
E-56	590	0,69	1,245	198
CE-26	595	0,642	1,126	203
E25	556	0,684	1,165	229
CE-27	557	0,636	1,1	237
E-70	572	0,552	0,76	110
CE-28	572	0,45	0,696	124
E-26	572	0,57	0,763	105
CE-29	572	0,498	0,761	124
E-27	572	0,582	0,497	54
E-28	566	0,60	0,518	55
E-29	567	0,606	0,492	51
CE-30	568	0,50	0,51	67
E-30	616	0,714	0,749	69
CE-32	618	0,55	0,70	89
E-31	557	0,66	0,878	104
E-39	558	0,648	0,868	109
CE-33	558	0,57	0,84	115
E-32	607	0,456	0,893	247
CE-34	607	0,366	0,736	236
E-33	572	0,312	0,432	90
CE-35	572	0,24	0,37	98
E-34	593	0,78	1,021	92
CE-36	600	0,61	0,94	107
E-46	586	0,744	1,302	202
CE-38	591	0,582	1,05	215
E-47	588	0,738	1,001	104
CE-39	593	0,612	0,92	114
E-14	596	0,792	0,896	164
CE-40	596	0,57	0,827	216
E-76	587	0,636	0,836	105
CE-77	588	0,57	0,717	93
E-50	579	0,756	1,036	162
CE-42	583	0,402	0,679	189
E-51	580	0,738	1,309	236
CE-43	580	0,546	1,098	284
E-52	584	0,522	0,795	169
CE-44	583	0,57	0,912	179
E-53	580	0,666	1,054	131
CE-45	580	0,57	1,041	153
E-48	592	0,762	0,977	92
CE-46	596	0,588	0,866	110
E-57	597	0,444	0,92	296
CE-47	599	0,378	0,818	298
E-58	601	0,498	0,793	180
CE-48	604	0,396	0,707	196
E-59	583	0,72	1,079	117
CE-49	583	0,552	0,982	142
E-60	557	0,78	1,031	152
CE-50	557	0,678	0,952	162
E-61	581	0,516	0,616	153
CE-51	581	0,43	0,59	186
E-62	596	0,786	0,96	87
CE-52	598	0,552	0,787	118
E-63	571	0,408	0,814	249
CE-53	572	0,378	0,802	247
E-64	612	0,564	0,751	134
CE-54	618	0,414	0,613	147
E-65	580	0,414	0,657	174
CE-55	580	0,354	0,591	191
E-66	618	0,576	0,678	125

ES 2 539 052 T3

CE-56	622	0,462	0,619	140
E-67	538	0,666	1,709	756
CE-76	532	0,41	1,5	723
E-68	572	0,342	0,44	105
CE-58	572	0,31	0,45	116
E-69	578	0,354	0,368	67
CE-59	578	0,31	0,37	78
E-71	590	0,114	0,267	178
CE-60	590	0,078	0,219	197
E-72	561	0,642	0,906	137
E-73	560	0,696	0,943	136
E-74	562	0,654	0,913	135
E-75	557	0,66	0,91	140
CE-62	561	0,576	0,872	157
E-16	556	0,762	0,907	117
CE-64	558	0,648	0,89	158
E-78	556	0,726	0,873	95
E-86	557	0,708	0,885	105
CE-33	558	0,57	0,84	115
E-79	583	0,384	0,611	206
CE-66	584	0,228	0,451	255
E-80	488	0,942	1,396	193
CE-67	488	0,912	1,688	260
E-81	572	0,66	0,472	42
CE-30	568	0,50	0,51	67
E-2	572	0,636	0,668	76
E-5	573	0,678	0,665	70
E-82	572	0,546	0,645	83
CE-69	567	0,516	0,62	85
E-85	481	0,3	1,117	350
CE-71	482	0,246	1,07	375
E-83	571	0,12	0,435	307
CE-16	571	0,09	0,415	389
E-15	565	0,702	0,796	99
CE-74	566	0,552	0,811	138

Parte 6 -Preparación y ensayo de revestimientos de poliuretano con E-25 y CE-78

Parte 6A -Preparación del Revestimiento A que contiene CE-78

5

Se añadieron los siguientes materiales en el orden descrito a un recipiente adecuado provisto con un agitador. Los porcentajes en peso relacionados a continuación se basaron en el peso total de la formulación de revestimiento.

CARGA 1

10

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO
CE-78	1.0071
IRGANOX® 245 ⁽¹⁾	0.3357
TINUVIN® 144 ⁽²⁾	0.3357
NMP ⁽³⁾	24.8350

(1) Un antioxidante/estabilizador disponible de Ciba Specialty Chemicals Corp.

(2) Un estabilizador de luz del tipo amina impedida notificado por tener el nº CAS 63843-89-0 y que está disponible de Ciba Specialty Chemicals.

(3) N-metilpirrolidinona (calidad biotécnica) disponible de Aldrich de Milwaukee, Wisconsin.

CARGA 2

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO
BYK® 333 ⁽⁴⁾	0.0400
K-KAT® 348 ⁽⁵⁾	0.5307
A-187 ⁽⁶⁾	2.6504

(4) Un copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter, disponible de BYK-Chemie de Wallingford, Connecticut.
 (5) Un catalizador de uretano notificado por ser un carboxilato de bismuto disponible de King Industries Inc.
 (6) Un gamma-glicidoxipropil trimetoxisilano, disponible de Osi Specities de Paris, Francia.

CARGA 3

5

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO
Poli(met)acrílico PolyoK ⁽⁷⁾	16.2907
PC-1122 ⁽⁸⁾	15.9854
DESMODUR® PL 340 ⁽⁹⁾	9.8230
HDI Biuret BI-7960 ⁽¹⁰⁾	28.1663

(7) Un polioli poli(met)acrílico producido mediante el siguiente procedimiento de la Composición D del Ejemplo 1 en la patente de los Estados Unidos 6.187.444 excepto que en la Carga 2, el estireno se sustituyó por metacrilato de metilo y se añadió un 0,5 % en peso, basado en el peso total del monómero, de fosfito de trifenilo.
 (8) Policarbonato diol comercializado por Stahl, EE.UU.
 (9) Un poliisocianato alifático bloqueado basado en IPDI disponible de Bayer US.
 (10) Un hexametilendiisocianato bloqueado disponible de Baxenden Chemical Co. de Lancashire, Inglaterra.

La carga 1 se añadió al recipiente y se mezcló durante aproximadamente 30 minutos para disolver los sólidos. La carga 2 se añadió a la solución y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 5 minutos. Los materiales de la Carga 3 se añadieron en el orden relacionado a un recipiente separado y se mezcló antes de añadirlo al recipiente que contenía las Cargas 1 y 2. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora.

Parte 6B -Preparación del Revestimiento B que contiene E-25

Se añadieron los siguientes materiales en el orden descrito a un recipiente adecuado provisto con un agitador.

15

CARGA 1

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO
E-25	1.4387
IRGANOX® 245 ⁽¹⁾	0.4796
TINUVIN® 144 ⁽²⁾	0.4796
NMP ⁽³⁾	24.1156

CARGA 2

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO
BYK® 333 ⁽⁴⁾	0.0400
K-KAT® 348 ⁽⁵⁾	0.5307
A-187 ⁽⁶⁾	2.6504

20

CARGA 3

MATERIAL	PORCENTAJE EN PESO
Poli(met)acrílico Polioli ⁽⁷⁾	16.2907
PC-1122 ⁽⁸⁾	15.9854
IPDI PL 340 ⁽⁹⁾	9.8230
HDI Biuret BI-7960 ⁽¹⁾	28.1663

La carga 1 se añadió al recipiente y se mezcló durante aproximadamente 30 minutos para disolver los sólidos. La carga 2 se añadió a la solución y la mezcla resultante se agitó durante aproximadamente 5 minutos. Los materiales de la Carga 3 se añadieron en el orden relacionado a un recipiente separado y se mezcló antes de añadirlo al recipiente que contenía las Cargas 1 y 2. La mezcla resultante se agitó durante 1 hora.

25

Parte 6C -Preparación de una formulación de revestimiento protector (PCF)

El PCF (revestimiento duro) se preparó de la siguiente forma: La carga 1 se añadió a un matraz limpio seco y se introdujo en un baño de hielo a 5 °C con agitación. Se añadió la carga 2, y una exotermia aumentó la temperatura de la mezcla de reacción a 50 °C. La temperatura de la mezcla resultante se enfrió a 20-25 °C y se añadió la carga 3 con agitación. La carga 4 se añadió para ajustar el pH de aproximadamente 3 a aproximadamente 5,5. Se añadió la carga 5 y la solución se mezcló durante una hora y media. La solución resultante se filtró a través de un filtro de cápsula de 0,45 micrómetros nominales y se almacenó a 4 °C hasta su uso.

10 Carga 1

glicidoxipropiltrimetoxisilano	32,4 gramos
metiltrimetoxisilano	345,5 gramos

15 Carga 2

Solución de agua desionizada (DI) con ácido nítrico (ácido nítrico lg/7000 g)	292 gramos
---	------------

20 Carga 3

DOWANOL® PM solvente 228	dgramos
--------------------------	---------

Carga 4

25 TMAOH (hidróxido de tetrametilamonio al 25 % en MeOH) 0,45 gramos

Carga 5

Tensioactivo BYK®-306 2,0 gramos

30

Parte 6D -Preparación de lentes revestidas

Se utilizaron lentes de policarbonato terminadas de monovisión con un diámetro de 70 mm obtenidos en Gentex Optics. Los lentes sometidos a ensayo se trataron con una descarga corona procedente de una unidad de revestimiento Tantec EST-Electrical que funcionaba a 500 vatios y 54 kVA durante 45 segundos. Cada uno de los revestimientos A y B se aplicaron mediante revestimiento con giro por separado a las lentes tratadas mediante corona y se curaron a 125 °C durante 60 minutos. Los revestimientos curados resultantes tenían un espesor aproximados de 20 micrómetros. Los lentes de ensayo revestidos se trataron con una descarga corona procedente de una unidad 3DT Flexidyne que funcionaba a 20 hertzios y 0,70 kW durante 35 segundos.

40

La solución de revestimiento dura (aproximadamente 2 ml) preparada en la Parte 6C se revistió mediante giro a una tasa de 2.550 revoluciones por minuto (rpm) durante 10 segundos sobre los sustratos revestidos curados. El curado posterior de los sustratos endurecidos se completó a 60 °C durante 30 minutos.

45 Parte 6E -Ensayo de comportamiento fotocromico

El comportamiento fotocromico de E-25 y CE-78 en las composiciones de revestimiento anteriormente citadas se determinó de la siguiente forma. Las lentes de contacto anteriormente preparadas se sometieron a ensayo para determinar la respuesta fotocromica en el banco óptico Bench for Measuring Photochromics ("BMP") fabricado por Essilor, Ltd. Francia. El banco óptico se mantuvo a una temperatura constante de 73,4 °F (23 °C) durante el ensayo.

50

Antes del ensayo en el banco óptico, cada uno de los lentes se expuso a luz ultravioleta de 365 nanómetros durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 centímetros para activar los materiales fotocromicos. La irradiancia UVA (315 a 380 nm) en el lente se midió con un espectrofotómetro LICOR® Modelo Li-1800 y se encontró que era 22,2 vatios por metro cuadrado. Los lentes se colocaron bajo una lámpara halógena de alta intensidad de 500 vatios durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 centímetros para blanquear (inactivar) los materiales fotocromicos. La iluminancia en el lente se midió con el espectrorradiómetro LICOR® y se encontró que era 21,9 Klux. Los lentes se mantuvieron en un entorno oscuro a temperatura ambiente (de 70 a 75 °F, o 21 a 24 °C) durante al menos 1 hora antes del ensayo en un banco óptico. Antes de la medición en el banco óptico, los lentes se midieron para determinar su absorbancia ultravioleta a 390 nanómetros.

55

60

El banco óptico BMP estaba provisto de dos lámparas de arco de xenon de 150 vatios ORIEL® Modelo 66057 Xenon en ángulo recto entre sí. El camino óptico de la Lámpara 1 se dirigió a través de un filtro de paso de banda SCHOTT® KG-2 de 3 mm y filtros de densidad neutra adecuada que contribuyeron al nivel de irradiancia requerido de UV y luz visible parcial. El camino óptico de la Lámpara 2 se dirigió a través de un filtro de paso de banda

65

SCHOTT® KG-2 de 3 mm, un filtro de corte SCHOTT® de banda corta 400 nm y filtros adecuados de densidad neutra para proporcionar una iluminancia de luz visible suplementaria. Un divisor de haz de tipo "polka dot" de 5,08 cm x 5,08 cm (2 pulgadas x 2 pulgadas) al 50 %, a 45° de cada lámpara, se utilizó para mezclar los dos haces. La combinación de filtros de densidad neutra y control de tensión de la lámpara de arco de xenon se utilizó para ajustar la intensidad de la irradiancia. Se utilizó el programa informático patentado, es decir, BMPSoft versión 2,1e se utilizó con el BMP para controlar la temporalización, irradiancia, célula de aire y temperatura de la muestra, obturación, selección de filtro y medición de la respuesta. Un espectrofotómetro ZEISS®, Modelo MCS 501, con cables de fibra óptica para suministro de luz a través de los lentes, se utilizó para las mediciones de la respuesta y el color. Las mediciones de respuesta fototópica, así como la respuesta a cuatro longitudes de onda seleccionadas, se recogieron de cada lente.

La potencia de salida del banco óptico, es decir, la dosis de luz a la que los lentes están expuestos, se ajustó a 6,7 vatios por metro cuadrado (W/m^2) UVA, integrada 315-380 nm y con una iluminancia de 50 Klux, integrada de 380-780 nm. La medición de este ajuste de potencia se realizó mediante una sonda de irradiancia y el espectrofotómetro Zeiss calibrado. La celda de muestra del lente estaba provista de una ventana de cuarzo y un soporte de muestra autocentrado. La temperatura de la celda de muestra se controló a 23 °C mediante el programa informático con un simulador de entorno Facis modelo FX-10 modificado. La medición de la respuesta fotocromática dinámica y del color de la muestra se realizó con el mismo espectrofotómetro Zeiss, con cables de fibra óptica para suministro de luz desde una lámpara halógena de tungsteno y a través de la muestra. El haz colimado de luz de control procedente del cable de fibra óptica se mantuvo perpendicular a la muestra de ensayo mientras pasaba a través de la muestra y en dirección a un cable de fibra óptica receptora unida al espectrofotómetro. El punto exacto de colocación de la muestra en la celda de muestras era donde el haz de activación del arco de xenon y el arco de luz de control se intersecaban para formar dos círculos de luz concéntricos. El ángulo de incidencia del haz de arco de xenon en el punto de colocación de la muestra era 30° desde la perpendicular.

Las mediciones de la respuesta, en términos de cambio en la densidad óptica (ΔOD) desde el estado inactivado o decolorado al estado activado o coloreado se determinaron estableciendo la transmitancia inicial inactivada, abriendo el obturador para las lámpara(s) de Xenon y midiendo la transmitancia a través de la activación en intervalos de tiempo seleccionados. El cambio en la densidad óptica se determinó de acuerdo con la fórmula: $\Delta OD = \log(10)(\%T_b / \%T_a)$, en la que % T_b es el porcentaje de transmitancia en el estado decolorado, % T_a es el porcentaje de transmitancia en el estado activado. Las mediciones de la densidad óptica se basaron en la densidad óptica fototópica.

Los resultados de este ensayo se presentan a continuación en la Tabla 2, en la que la ΔOD en la saturación es después de 15 minutos de activación y el valor de la semivida de oscurecimiento (" $T_{1/2}$ ") es el intervalo de tiempo en segundos para la ΔOD de la forma activada del material fotocromático en el revestimiento para alcanzar la mitad de la ΔOD a quince minutos a 73,4 °F (23 °C) tras la retirada de la fuente de luz de activación. La $\Delta OD/Min$, que representa la sensibilidad de la respuesta fotocromática del compuesto a la luz UV, se midió en los primeros cinco (5) segundos de exposición a UV, y después se expresó por minuto.

Tabla 2 -Resultados de comportamiento fotocromático para E-25 y CE-78

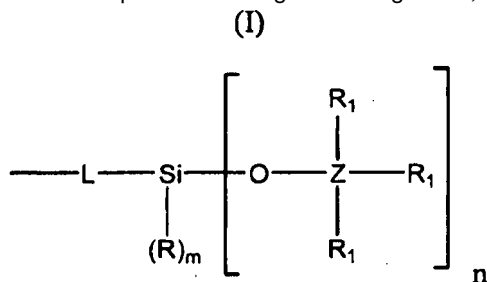
nº E y Nº CE	Sensibilidad ($\Delta OD/Min$)	ΔOD en la saturación	$T_{1/2}$ (s)
E-25	0,39	0,80	144
CE-78	0,34	0,71	144

La presente invención se ha descrito en referencia a detalles específicos de sus realizaciones particulares. No se pretende que dichos detalles se consideren como limitaciones dentro del ámbito de la invención excepto en la medida de su extensión que está incluida en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

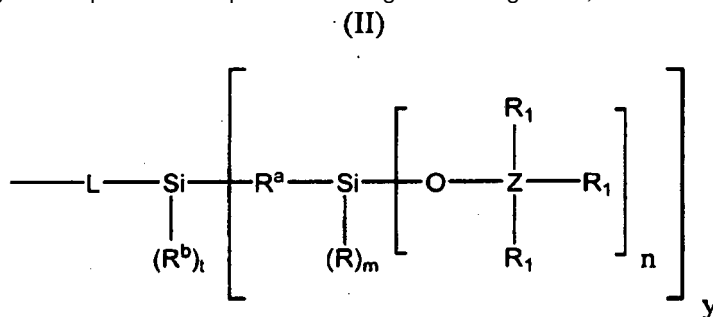
1. Un material fotocromico que comprende,
 un compuesto fotocromico que comprende un sustituyente fotocromico seleccionado entre piranos fotocromicos,
 5 oxazinas fotocromicas y fulgidos fotocromicos, que tienen unido al mismo al menos un grupo silano colgante
 seleccionado entre el grupo que consiste en,

(i) grupos silano colgantes representados por la fórmula general I siguiente,



10 en la que Z para cada n es independientemente Si o C, R se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀,
 cada R₁ se selecciona independientemente entre hidrocarbilo C₁-C₁₀ e hidrocarbilo C₁-C₁₀ sustituido con halo, m
 es 0 o 1, n es 2 o 3, con la condición de que la suma de m y n sea 3, y L es un enlace o un grupo de unión
 15 orgánico divalente que comprende al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en restos
 orgánicos divalentes, restos inorgánicos divalentes y sus combinaciones,

(ii) grupos silano colgantes representados por la fórmula general II siguiente,



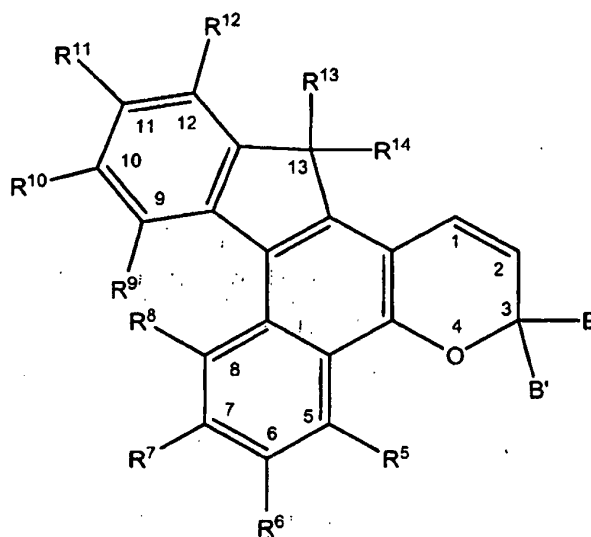
y sus combinaciones,

20 en la que Z, R, R₁, m, n y L son cada uno independientemente como se describe con respecto a la fórmula general
 (I), R^a es un grupo de unión divalente seleccionado entre restos orgánicos divalentes, R^b se selecciona entre
 hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, t es 0, 1 o 2, e y es 1, 2 o 3, con la condición de que la suma de t e y sea 3.

2. El material fotocromico de la Reivindicación 1 en el que dicho sustituyente fotocromico es un naftopirano
 condensado con indeno, en el que de forma más preferente de 1 a menos de todas las posiciones de dicho
 25 naftopirano condensado con indeno tienen unidas al mismo dicho grupo silano colgante, y en donde de forma más
 preferente, dicho naftopirano condensado con indeno tiene unido al mismo 1 o 2 de dichos grupos silano colgantes.

3. El material fotocromico de la reivindicación 1 que comprende un naftopirano condensado con indeno representado
 por la fórmula general III siguiente,

(III)

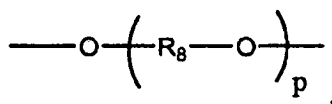


en la que, (a) al menos uno de R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹, R¹², R¹³ y R¹⁴ es un grupo silano colgante, y/o (b) al menos uno de B y B' tiene unido al mismo al menos un grupo silano colgante,

- 5 en el que cada grupo silano colgante se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en,
 (i) grupos silano colgantes representados por la fórmula general I,
 (ii) grupos silano pendientes representados por la fórmula general II,

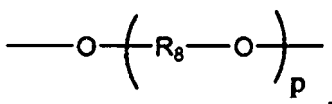
en las que B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre grupos aromáticos sustituidos y no sustituidos, y grupos heteroaromáticos sustituidos y no sustituidos, o B y B' tomados juntos forman un fluoren-9-ilideno no sustituido o sustituido, y con la condición de que cada una de la posición 1 y de la posición 2 de dicho naftopirano condensado con indeno están exentas de dicho grupo silano colgante unido a la anterior.

- 10 4. El material fotocromico de las Reivindicaciones 1 o 3 en el que dicho grupo de unión divalente de cada L comprende independientemente al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -S-, -Si(R₁)₂ en donde cada R₁ es independientemente como se describe con respecto a la fórmula (I), -N(R₂)-, -C(O)-, -C(O)-O-, -O-C(O)-O-, -C(R₃)(R₄)-C(O)-O-, -C(R₅)(R₆)-C(O)-N(R₇)-, -C(O)-N(R₇)-, -NH-C(O)-O-, -NH-C(O)-S-, -NH-C(S)-O-, -NH-C(S)-S-,



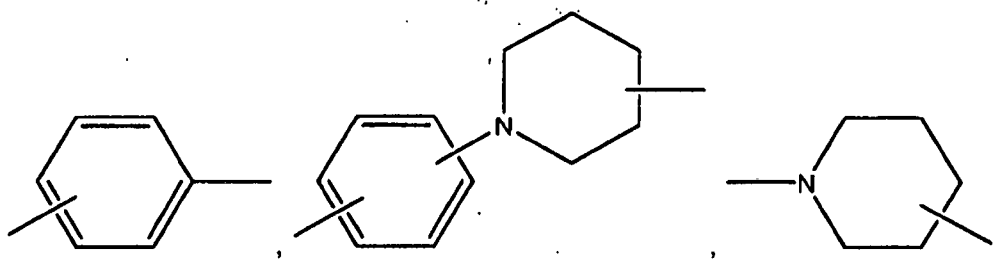
- 20 -R₉-O-, alquileo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, heterocicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, arileno sustituido o no sustituido, heteroarileno sustituido o no sustituido, y las combinaciones de dos o más de los mismos, en donde R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, heterocicloalquilo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido y heteroarilo sustituido o no sustituido, en donde R₈ para cada p se selecciona independientemente entre alquileo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, y cicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, y p es de 1 a 100, en donde R₉ se selecciona entre alquileo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquinileno C₂-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileo C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido y arileno sustituido o no sustituido, y en donde R^a se selecciona entre alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado.

- 35 5. El material fotocromico de la Reivindicación 4 en el que dicho grupo de unión divalente de cada L comprende independientemente al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en -O-, -Si(R₁)₂-, -C(O)-O-,



-R₉-O-, alquileo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilenilo C₂-C₁₀ lineal o ramificado,

sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, -O-C(O)-R₉-C(O)-O-, -O-C(O)-R₉-C(O)-NH-,



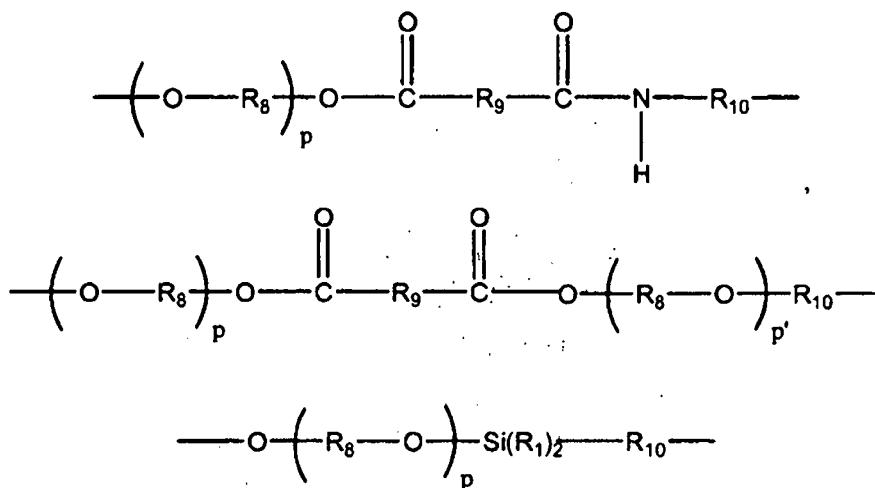
y

- 5 combinaciones de dos o más de los mismos, donde R_g para cada p se selecciona independientemente entre alquileno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, y p es de 1 a 10, y en donde cada R₉ se selecciona independientemente entre alquileno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileno C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido, y arileno sustituido o no sustituido.
- 10

6. El material fotocromático de la reivindicación 5 en el que dicho grupo de unión divalente de cada L se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en,

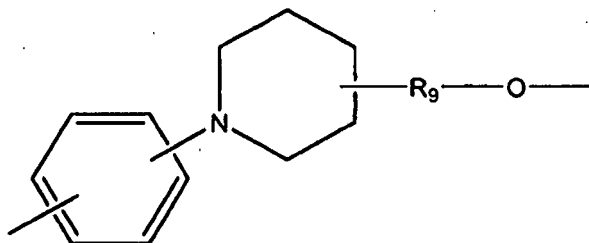
15

-C(O)-NH-R₁₀-,

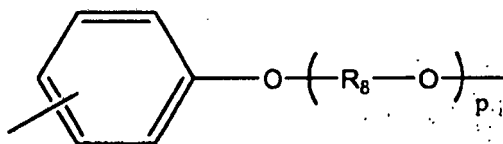


20

-R₉-O-,
-O-Si(R₁)₂-R₁₀-,



y



25

en el que R₁₀ en cada caso se selecciona independientemente entre alquileno C₁-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, alquilileno C₂-C₁₀ lineal o ramificado, sustituido o no sustituido, cicloalquileno C₃-C₁₀ sustituido o no sustituido y arileno sustituido o no sustituido,

p' es de 1 a 10.

7. El material fotocromico de las Reivindicaciones 1 o 3 en el que cada R₁ es independientemente alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, cada R es independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado y R^b es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado.

8. El material fotocromico de las Reivindicaciones 1 o 3 en el que Z es Si.

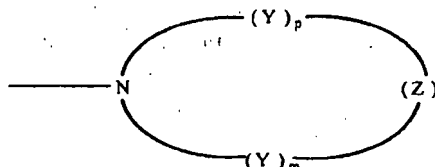
9. El material fotocromico de las Reivindicaciones 1 o 3 en el que dicho grupo silano pendiente se selecciona entre grupos silano pendientes representados por la fórmula general I.

10. El material fotocromico de la Reivindicación 3 en el que,

R⁵, R⁶, R⁷, R⁸, R⁹, R¹⁰, R¹¹ y R¹² se seleccionan cada uno independientemente en cada caso entre:

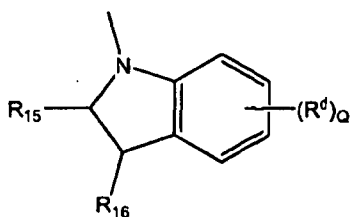
un sustituyente reactivo; un sustituyente compatibilizante; hidrógeno; flúor; cloro; alquilo C₁-C₆; cicloalquilo C₃-C₇; fenilo sustituido o no sustituido; -OR₁₀' u -OC(=O)R₁₀', en donde R₁₀ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenil alquilo (C₁-C₃), fenil alquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenil alquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆) alquilo (C₂-C₄), cicloalquilo C₃-C₇, o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo (C₁-C₄). y siendo dichos sustituyentes de fenilo hidroxilo, halógeno, carbonilo, alcocarbonilo C₁-C₆, ciano, haloalquilo C₁-C₆,

alquilo (C₁-C₆) o alcoxi (C₁-C₆); -N(R₁₁')R₁₂', en donde R₁₁' and R₁₂' son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₂₀, bicicloalquilo C₄-C₂₀, tricicloalquilo C₅-C₂₀ o alcoxialquilo C₁-C₂₀, en donde dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, o R₁₁' y R₁₂' concurren con el átomo de nitrógeno para formar un anillo de heterobicycloalquilo C₃-C₂₀ o un anillo de heterotricicloalquilo C₄-C₂₀; un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica VA siguiente:

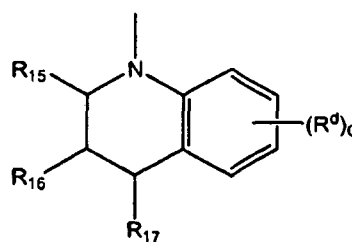


VA

en el que cada -Y- se selecciona independientemente para cada caso entre -CH₂-, -CH(R₁₃')-, -C(R₁₃')₂-, -CH(arilo)-, -C(arilo)₂-, y -C(R₁₃')(arilo)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -NH-, -N(R₁₃')-, o -N(arilo)-, en donde cada R₁₃' es independientemente alquilo C₁-C₆, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, m es un entero de 1, 2 o 3, y p es un entero de 0, 1, 2 o 3 y con la condición de que cuando p sea 0, Z es -Y-; un grupo representado por una de las fórmulas gráficas VB o VC siguientes:



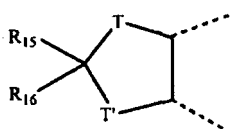
VB



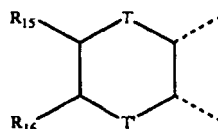
VC

en las que R₁₅, R₁₆ y R₁₇ son cada uno independientemente alquilo C₁-C₆, fenilo o naftilo, o los grupos R₁₅ y R₁₆ forman junto un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y cada R^d se selecciona independientemente para cada caso entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, flúor o cloro, y Q es un entero de 0, 1, 2 o 3; y una amina espirociclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida, o una amina espirociclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida, en donde dichos sustituyentes son independientemente arilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o fenilalquilo (C₁-C₆); o

R⁶ y R⁷ forman juntos un grupo representado por uno de VD y VE:



(VD)



(VE)

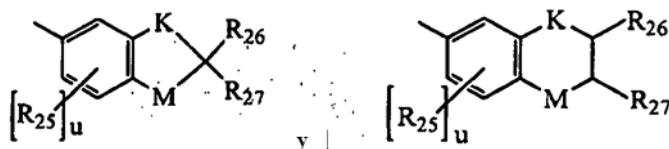
en los que T y T' son cada uno independientemente oxígeno o el grupo -NR₁₁'-, en donde R₁₁, R₁₅, y R₁₆ son

como se ha definido anteriormente;

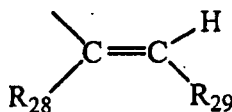
R^{13} y R^{14} se seleccionan cada uno independientemente en cada caso entre: un sustituyente reactivo; un sustituyente compatibilizante; hidrógeno; hidroxilo; alquilo C_1-C_6 ; hidroxialquilo (C_1-C_6); cicloalquilo C_3-C_7 ; alilo; fenilo sustituido o no sustituido; bencilo sustituido o no sustituido; cloro; flúor; el grupo $-C(=O)W'$, en donde W' es hidrógeno, hidroxilo, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , los grupos arilo no sustituidos, monosustituidos o disustituidos son fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C_1-C_6), fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C_1-C_6), amino, monoalquilamino (C_1-C_6), dialquilamino (C_1-C_6), fenilamino, fenilamino sustituido con monoalquilo (C_1-C_6) o dialquilo (C_1-C_6), o fenilamino sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6) o dialcoxi (C_1-C_6); $-OR_{18}$, en donde R_{18} es alquilo C_1-C_6 , fenil alquilo (C_1-C_3), fenil alquilo (C_1-C_3) sustituido con monoalquilo (C_1-C_6), fenil alquilo (C_1-C_3) sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6), alcoxi C_1-C_6 alquilo (C_2-C_4), cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 sustituido con monoalquilo (C_1-C_4), cloroalquilo C_1-C_6 , fluoroalquilo C_1-C_6 , alilo, o el grupo $-CH(R_{19})Y'$, en donde R_{19} es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 e Y' es CN, CF_3 o $COOR_{20}$, en donde R_{20} es hidrógeno o alquilo C_1-C_3 , o R_{18} es el grupo $-C(=O)W''$, en donde W'' es hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , los grupos arilo no sustituidos, monosustituidos o disustituidos son fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi sustituido con monoalquilo (C_1-C_6) o dialquilo (C_1-C_6), fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C_1-C_6), amino, monoalquilamino (C_1-C_6), dialquilamino (C_1-C_6), fenilamino, fenilamino sustituido con monoalquilo (C_1-C_6) o dialquilo (C_1-C_6), o fenilamino sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6) o dialcoxi (C_1-C_6), en donde cada uno de dicho fenilo, bencilo, o sustituyentes del grupo arilo son independientemente alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 ; o un fenilo monosustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en donde el sustituyente es: un resto de ácido dicarboxílico o su derivado, un resto diamina o su derivado, un resto de aminoalcohol o su derivado, un resto de poliolo o su derivado, $-CH_2-$, $-(CH_2)_t-$, o $-[O-(CH_2)_k]_k-$, en donde t es un número entero 2, 3, 4, 5 o 6 y k es un número entero de 1 a 50, estando el sustituyente conectado a un grupo arilo en otro material fotocromático; o R^{13} y R^{14} forman juntos un grupo oxo, un grupo espirocarbocíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono, o un grupo espiroheterocíclico que contiene de 1 a 2 átomos de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono incluyendo el átomo de espirocarbono, fusionándose dichos grupos espirocarbocíclicos y espiroheterocíclicos con 0, 1 o 2 anillos de benceno;

B y B' son cada uno independientemente:

un grupo arilo que está monosustituido con un sustituyente reactivo o un sustituyente compatibilizante; un fenilo sustituido; un arilo sustituido; un 9-julolidinilo sustituido; un grupo heteroaromático sustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo, en donde el fenilo, arilo, 9-julolidinilo o el sustituyente heteroaromático es el sustituyente R reactivo; un grupo fenilo o arilo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático no sustituido, mono o disustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo, en donde cada uno de los sustituyentes del fenilo, arilo y heteroaromáticos son independientemente: hidroxilo, un grupo $-C(=O)R_{21}$, en donde R_{21} es $-OR_{22}$, $-N(R_{23})R_{24}$, piperidino o morfolino, en donde R_{22} es alilo, alquilo C_1-C_6 , fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C_1-C_6), fenilo sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6), fenil alquilo (C_1-C_3), fenil alquilo (C_1-C_3) sustituido con monoalquilo (C_1-C_6), fenil alquilo (C_1-C_3) sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6), alcoxi C_1-C_6 alquilo (C_2-C_4) o haloalquilo C_1-C_6 , R_{23} y R_{24} son cada uno independientemente alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_7 , fenilo o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , y dicho sustituyente halo es cloro o flúor, arilo, monoalcoxiarilo (C_1-C_{12}), dialcoxiarilo (C_1-C_{12}), monoalquilarilo (C_1-C_{12}), dialquilarilo (C_1-C_{12}), haloarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 alquilo (C_1-C_{12}), cicloalquilo C_3-C_7 alcoxi (C_1-C_{12}), arilalquilo (C_1-C_{12}), arilalcoxi (C_1-C_{12}), ariloxi, ariloxialquilo (C_1-C_{12}), ariloxialcoxi (C_1-C_{12}), mono o dialquilaril (C_1-C_{12}) alquilo (C_1-C_{12}), mono o dialcoxiaril (C_1-C_{12}) alquilo (C_1-C_{12}), mono o dialquilaril (C_1-C_{12}) alcoxi (C_1-C_{12}), mono o dialcoxiaril (C_1-C_{12}) alcoxi (C_1-C_{12}), amino, mono o dialquilamino (C_1-C_{12}), diarilamino, piperazino, N -(C_1-C_{12}) alquilpiperazino, N -arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo alquilo C_1-C_{12} , haloalquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , monoalcoxi- C_1-C_{12} -alquilo- C_1-C_{12} , acriloxi, metacriloxi o halógeno; un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, o halógeno; un grupo representado por uno de:



en los que K es $-CH_2-$ u $-O-$, y M es $-O-$ o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M es nitrógeno sustituido, K es $-CH_2-$, siendo los sustituyentes del nitrógeno sustituido hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} o acilo C_1-C_{12} , seleccionándose independientemente cada R_{25} para cada caso entre alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo y halógeno, siendo R_{26} y R_{27} cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} , y u es un número entero comprendido entre 0 y 2, o un grupo representado por:



en la que R_{28} es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ; y R_{29} es un grupo no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en donde los sustituyentes son alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} o halógeno; o

5 B y B' tomados juntos forman uno de un fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno monosustituido o disustituido, seleccionándose cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno independientemente entre alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} y halógeno, con la condición de que dicho naftopirano condensado con indeno tenga unido al mismo 1 o 2 de dichos grupos silano colgantes.

10 11. El material fotocromático de la Reivindicación 10 en el que, (i) al menos uno de R^{11} , R^{13} y R^{14} es dicho grupo silano colgante, y/o (ii) al menos uno de B y B' tiene al menos un grupo silano colgante unido al mismo.

12. El material fotocromático de la Reivindicación 11 donde dicho naftopirano condensado con indeno tiene cualquiera de

15 1) un grupo silano colgante unido al mismo, y cualquiera de

i) R^{11} es dicho grupo silano pendiente,

R^5 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{12} son cada uno hidrógeno,

20 R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , y $-OR_{10}$, en el que R_{10} es alquilo C_1-C_6 ,

R^{13} y R^{14} se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1-C_6 , y cicloalquilo C_3-C_7 , y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , y arilo sustituido con morfolino, o

25 ii) R^{13} es dicho grupo silano colgante,

R^5 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{12} son cada uno hidrógeno,

R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , y $-OR_{10}'$ en el que R_{10}' es alquilo C_1-C_6 , R^{11} se selecciona entre hidrógeno, halógeno y alquilo C_1-C_6 ,

R^{14} se selecciona entre alquilo C_1-C_6 y cicloalquilo C_3-C_7 , y

30 B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo, arilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , arilo sustituido con morfolino y arilo sustituido con piperidinilo, o iii) uno de B y B' tiene dicho grupo silano pendiente unido al mismo,

R^5 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{12} son cada uno hidrógeno,

35 R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, halógeno, alquilo C_1-C_6 , y $-OR_{10}'$ en donde R_{10}' es alquilo C_1-C_6 ,

R^{11} se selecciona entre hidrógeno, halógeno y alquilo C_1-C_6 ,

R^{13} y R^{14} se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1-C_6 , y cicloalquilo C_3-C_7 , y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo, arilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , arilo sustituido con morfolino y arilo sustituido con piperidinilo, o

40 2) dos grupos silano colgantes unidos al mismo, y cada uno B y B' tiene uno de dichos grupos silano colgantes unidos al mismo, R^5 , R^8 , R^9 , R^{10} y R^{12} son cada uno hidrógeno,

R^6 y R^7 se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 y $-OR_{10}'$ en donde R_{10}' es

45 alquilo C_1-C_6 , R^{11} se selecciona entre hidrógeno, halógeno y alquilo C_1-C_6 ,

R^{13} y R^{14} se seleccionan cada uno independientemente entre alquilo C_1-C_6 , y cicloalquilo C_3-C_7 , y B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre arilo, arilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , arilo sustituido con morfolino y arilo sustituido con piperidinilo.

50 13. El material fotocromático de la Reivindicación 10 en el que, al menos uno de, R^5 , R^6 , R^7 , R^8 , R^9 , R^{10} , R^{11} , R^{12} , R^{13} y R^{14} , y B y B' comprende al menos uno de dicho sustituyente reactivo y dicho sustituyente compatibilizante, en el que además, dicho sustituyente reactivo y dicho sustituyente compatibilizante se representan cada uno independientemente en cada caso por uno de:

55 $-A'-D-E-G-J$; $-G-E-G-J$; $-D-E-G-J$;
 $-A'-D-J$; $-D-G-J$; $-D-J$;
 $-A'-G-J$; $-G-J$; y $-A'-J$;

en las que:

60 (i) cada -A'- es independientemente -O-, $-C(=O)-$, $-CH_2-$, $-OC(=O)-$ o $-NHC(=O)-$, con la condición de que si -A'-es -O-, -A'- forma al menos un enlace con -J;

(ii) cada -D-es independientemente:

(a) un resto de diamina o uno de sus derivados, siendo dicho resto de diamina un resto de diamina alifática, un resto de diamina cicloalifática, un resto de diazacicloalcano, un resto de amina azacicloalifática, un resto de éter diaza-corona o un resto de diamina aromática, en donde un primer nitrógeno de amino de dicho resto de diamina forma un enlace con -A'-, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno, y un segundo nitrógeno de amino de dicho resto de diamina forma un enlace con -E-, -G- o -J; o

(b) un resto de aminoalcohol o uno de sus derivados, siendo dicho resto de aminoalcohol un resto de aminoalcohol alifático, un resto de aminoalcohol cicloalifático, un resto de alcohol azacicloalifático, un resto de alcohol diazacicloalifático o un resto de aminoalcohol aromático, en donde un nitrógeno de amino de dicho resto de aminoalcohol forma un enlace con -A'-, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno, y un oxígeno alcohólico de dicho resto de aminoalcohol forma un enlace con -E-, -G- o -J, o dicho nitrógeno de amino de dicho resto de aminoalcohol forma un enlace con -E-, -G- o -J, y dicho oxígeno de alcohol de dicho resto de aminoalcohol forma un enlace con -A'-, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno;

(iii) cada -E- es independientemente un resto de ácido dicarboxílico o uno de sus derivados, siendo dicho resto de ácido dicarboxílico un resto de ácido dicarboxílico alifático, un resto de ácido dicarboxílico cicloalifático o un resto de ácido dicarboxílico aromático, en donde un primer grupo carbonilo de dicho resto de ácido dicarboxílico forma un enlace con -G- o -D-, y un segundo grupo carbonilo de dicho resto de ácido dicarboxílico forma un enlace con -G-;

(iv) cada -G- es independientemente:

(a) $-(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y(OC_4H_8)_z-O-$, en donde X, y, y z se seleccionan cada uno de manera independiente y varían de 0 a 50, y la suma de x, y, y z está en un intervalo de 1 a 50;

(b) un resto de poliol o uno de sus derivados, siendo dicho resto de poliol un resto de poliol alifático, un resto de poliol cicloalifático y un resto de poliol aromático, en donde un primer oxígeno de poliol de dicho resto de poliol forma un enlace con -A'-, -D-, -E-, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano condensado con indeno, y un segundo oxígeno de poliol de dicho poliol forma un enlace con -E- o J; o

(c) una combinación de los mismos, en donde el primer oxígeno de poliol del resto de poliol forma un enlace con un grupo $-(OC_2H_4)_x(OC_3H_6)_y(OC_4H_8)_z-$ y el segundo oxígeno de poliol forma un enlace con -E- o -J; y

(v) cada -J- es independientemente:

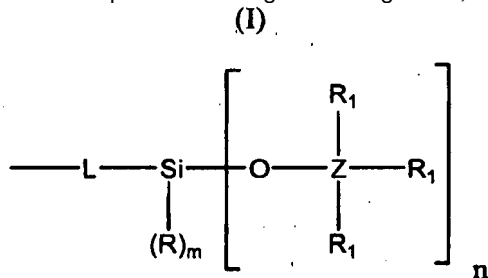
(a) un grupo -K, en donde -K es $-CH_2COOH$, $-CH(CH_3)COOH$, $-C(O)(CH_2)_wCOOH$, $-C_6H_4SO_3H$, $-C_5H_{10}SO_3H$, $-C_4H_8SO_3H$, $-C_3H_6SO_3H$, $-C_2H_4SO_3H$ o $-SO_3H$, en donde w varía de 1 a 18;

(b) hidrógeno, con la condición de que si -J es hidrógeno, -J se une a un oxígeno de -D- o -G-, o a un nitrógeno de -D-; o

(c) un grupo -L o resto del mismo, en donde -L es acrilo, metacrilo, crotilo, 2-(metacriloxi) etilcarbamillo, 2-(metacriloxi) etoxicarbonilo, 4-vinilfenilo, vinilo, 1-clorovinilo o epoxi.

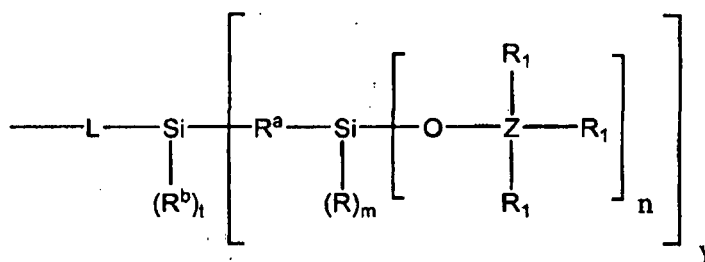
14. Un artículo fotocromático que comprende un material fotocromático que comprende un compuesto fotocromático que comprende un sustituyente fotocromático seleccionado entre piranos fotocromáticos, oxazinas fotocromáticas y fúlgidos fotocromáticos, que tienen unido al mismo al menos un grupo silano colgante seleccionado entre el grupo que consiste en,

(i) grupos silano colgantes representados por la fórmula general I siguiente,



en la que Z para cada n es independientemente Si o C, R se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, cada R₁ se selecciona independientemente entre hidrocarbilo C₁-C₁₀ e hidrocarbilo C₁-C₁₀ sustituido con halo, m es 0 o 1, n es 2 o 3, con la condición de que la suma de m y n sea 3, y L es un enlace o un grupo de unión divalente que comprende al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en restos orgánicos divalentes, restos inorgánicos divalentes y sus combinaciones,

(ii) grupos silano colgantes representados por la fórmula general II siguiente,
(II)

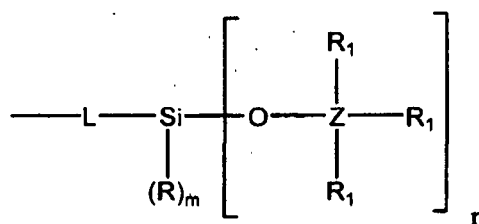


y sus combinaciones,

5 en la que Z, R, R₁, m, n y L son cada uno independientemente como se describe con respecto a la fórmula general (I), R^a es un grupo de unión divalente seleccionado entre restos orgánicos divalentes, R^b se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, t es 0, 1 o 2, e y es 1, 2 o 3, con la condición de que la suma de t e y sea 3.

10 15. Una composición de revestimiento fotocromático que comprende:
un compuesto fotocromático que comprende un sustituyente fotocromático seleccionado entre piranos fotocromáticos, oxazinas fotocromáticas y fúlgidos fotocromáticos, que tienen unido al mismo al menos un grupo silano colgante seleccionado entre el grupo que consiste en,

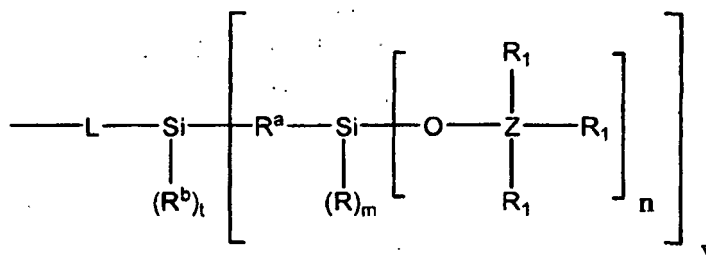
15 (i) grupos silano colgantes representados por la fórmula general I siguiente,
(I)



20 en la que Z para cada n es independientemente Si o C, R se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, seleccionándose independientemente cada R₁ entre hidrocarbilo C₁-C₁₀ e hidrocarbilo C₁-C₁₀ halosustituido, m es 0 o 1, n es 2 o 3, con la condición de que la suma de m y n sea 3, y L es un enlace o un grupo de unión divalente que comprende al menos un resto divalente seleccionado entre el grupo que consiste en restos orgánicos divalentes, restos inorgánicos divalentes y sus combinaciones,

(ii) grupos silano colgantes representados por la fórmula general II siguiente,

(II)



y sus combinaciones,

25 en la que Z, R, R₁, m, n y L son cada uno independientemente como se describe con respecto a la fórmula general (I), R^a es un grupo de unión divalente seleccionado entre restos orgánicos divalentes, R^b se selecciona entre hidrógeno o hidrocarbilo C₁-C₁₀, t es 0, 1 o 2, e y es 1, 2 o 3, con la condición de que la suma de t e y sea 3; una composición de resina curable; y opcionalmente una composición disolvente.

30 16. La composición de revestimiento fotocromático de la Reivindicación 15 en donde dicha composición de resina curable es una composición de resina de uretano curable.

Fig. 1

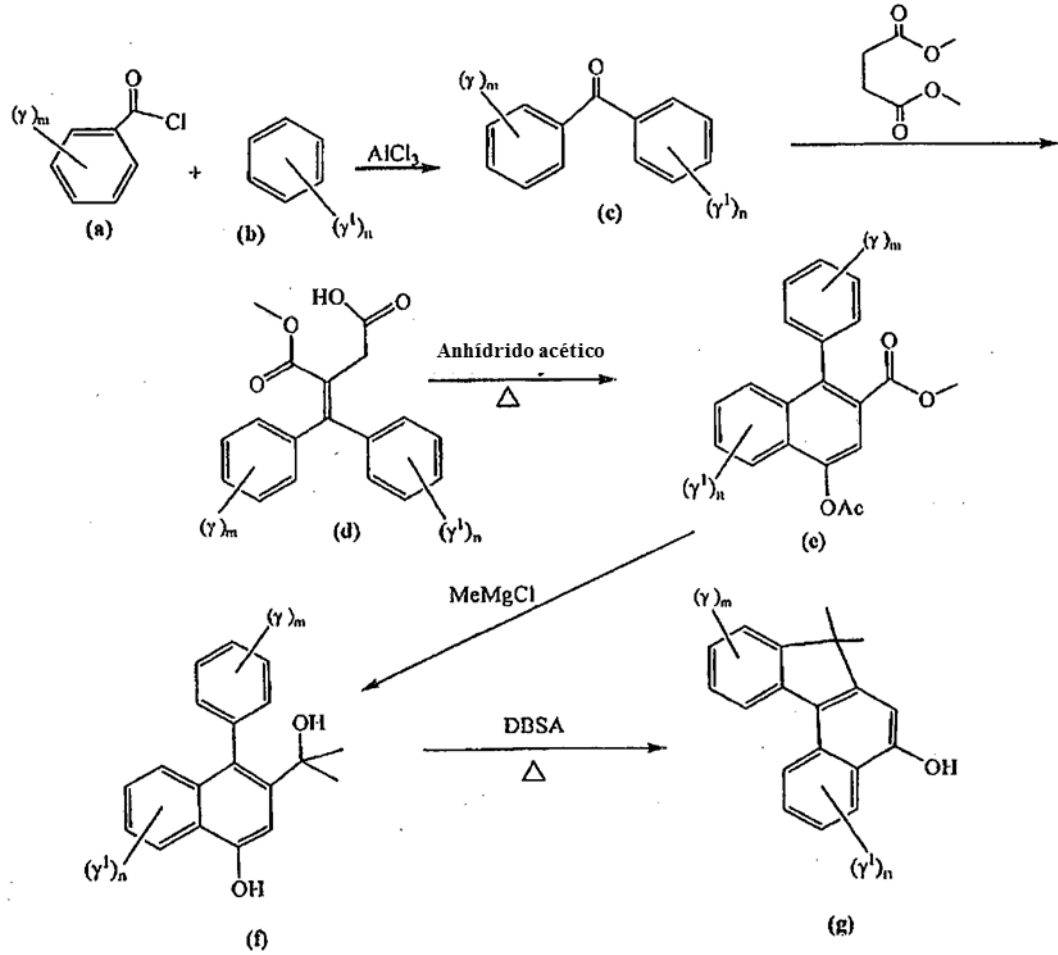


Fig. 2

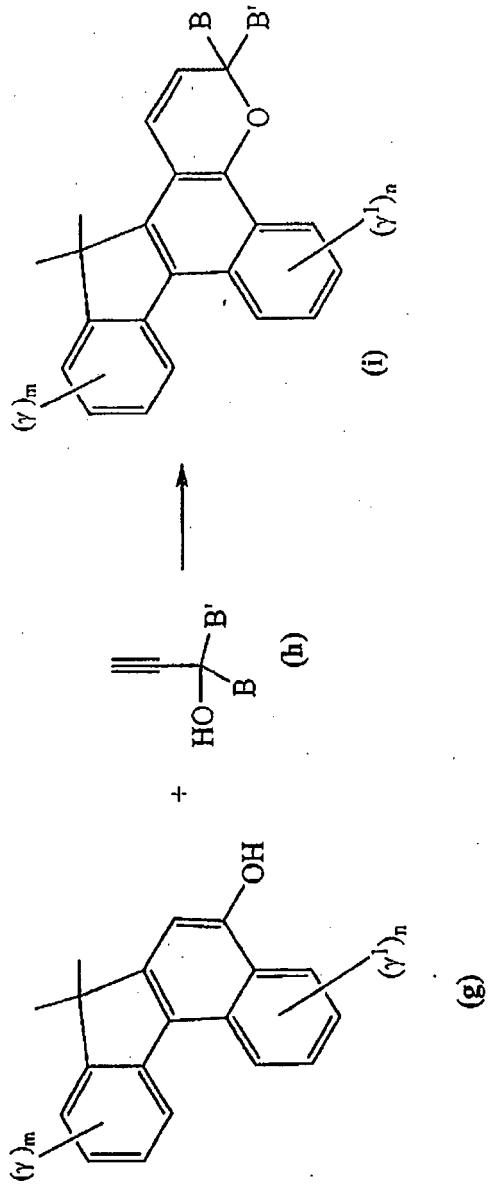
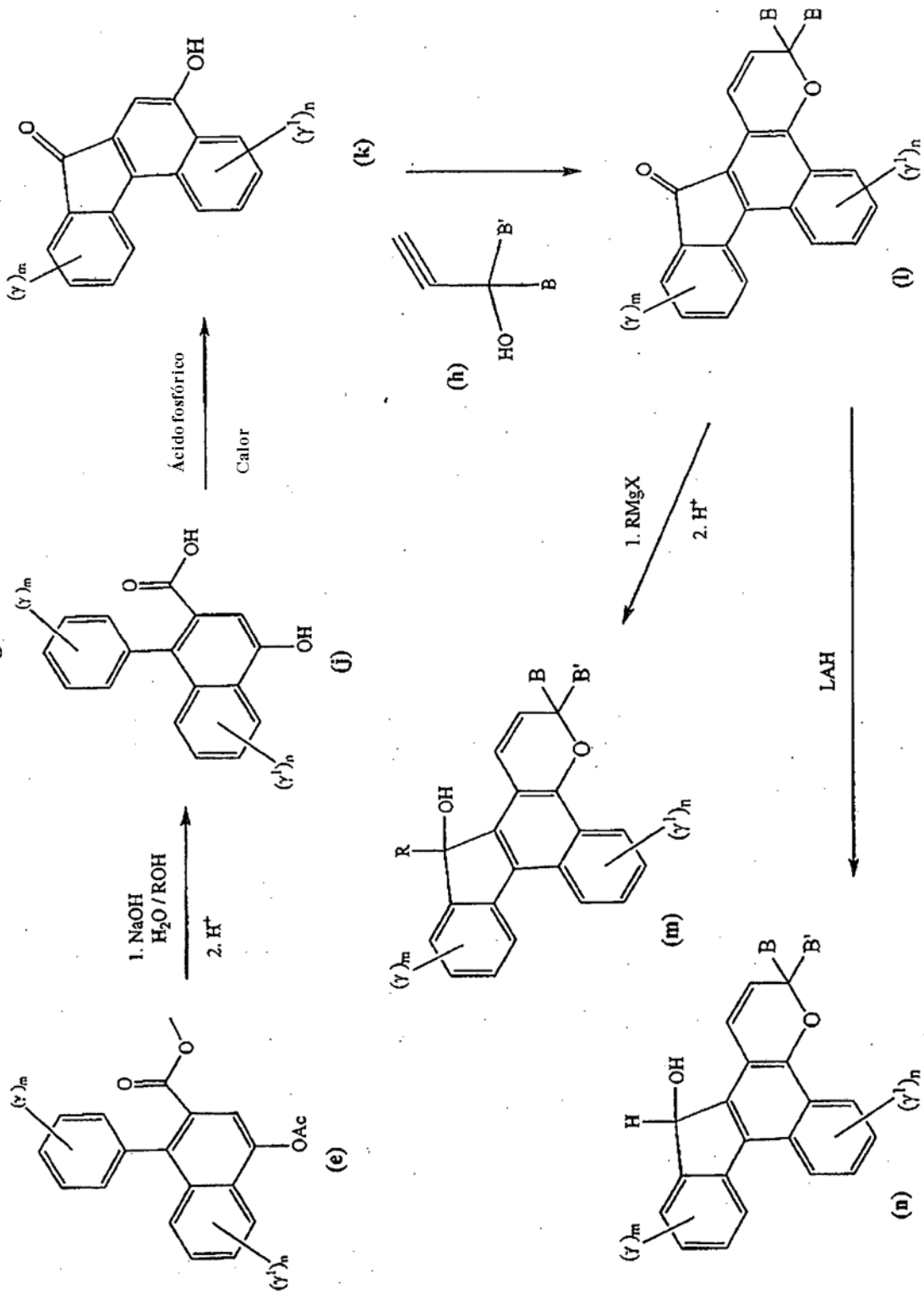


Fig. 3



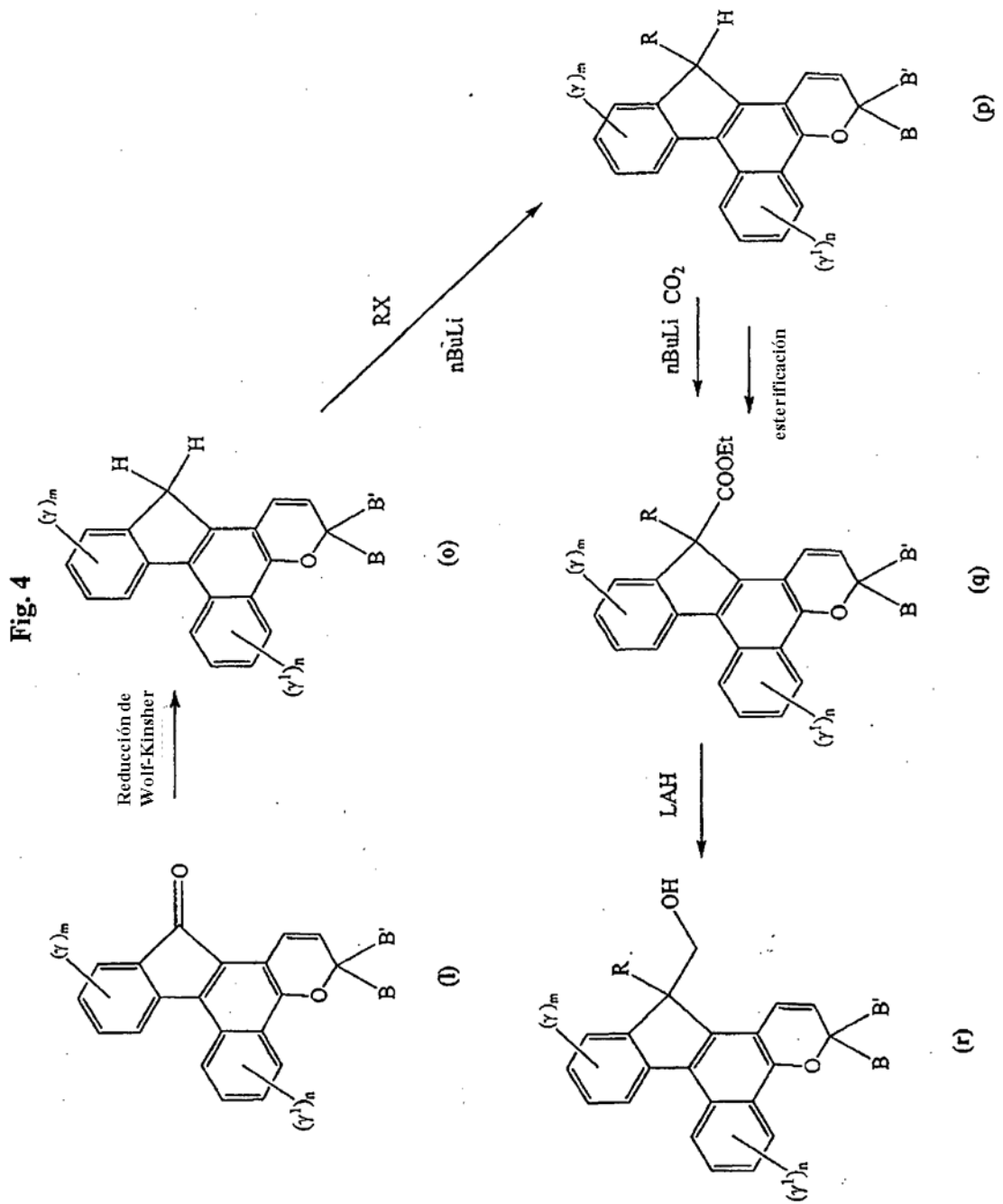


Fig. 5

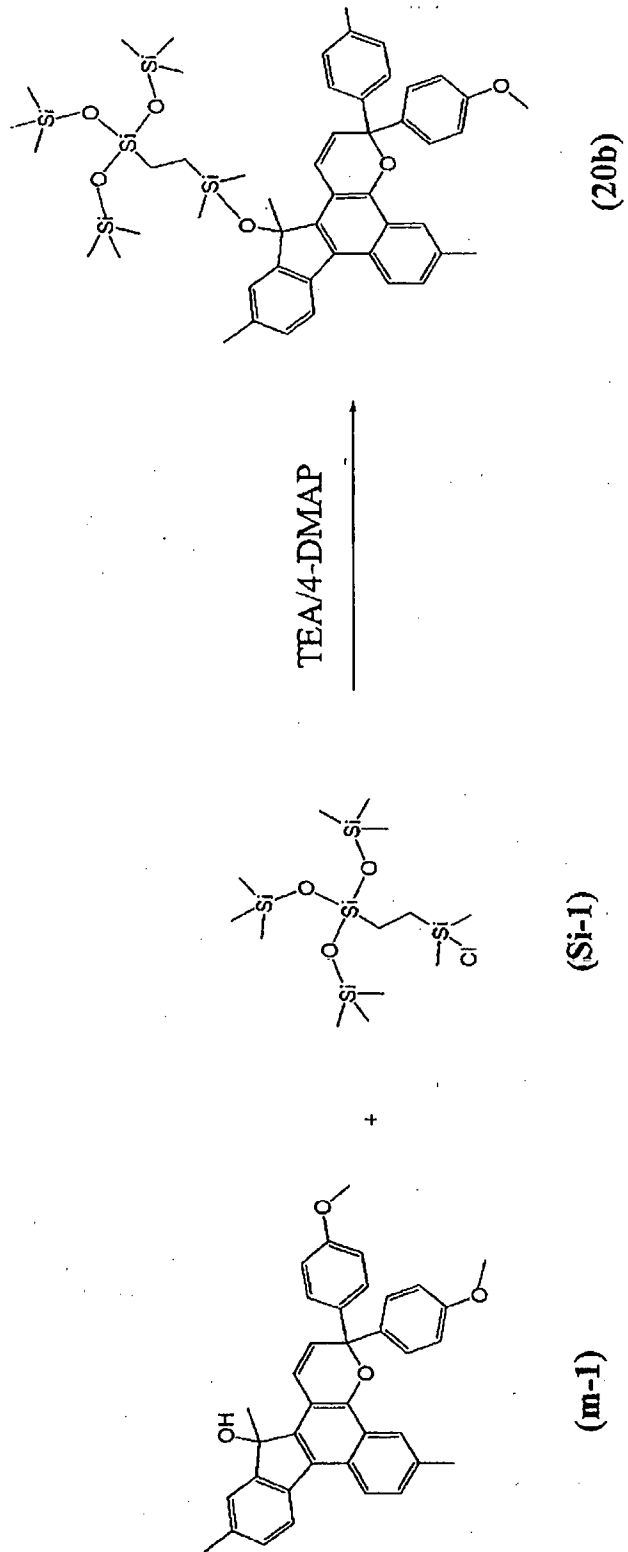


Fig. 6

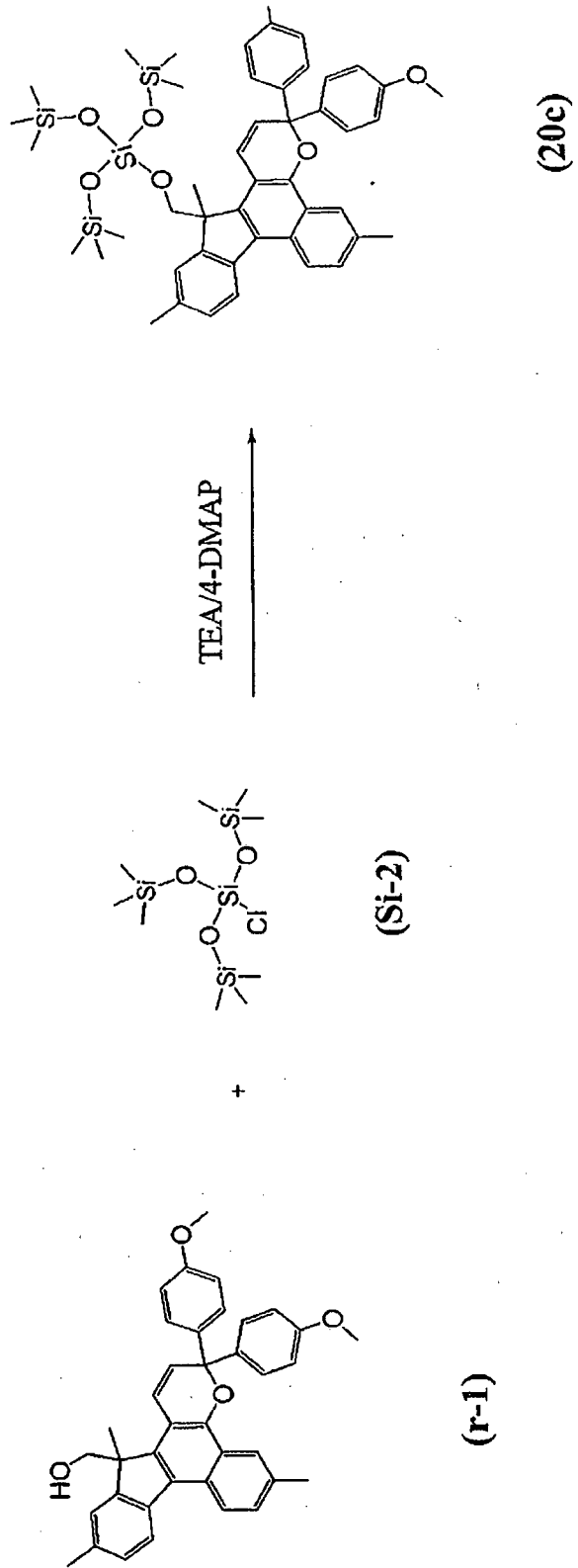


Fig. 7

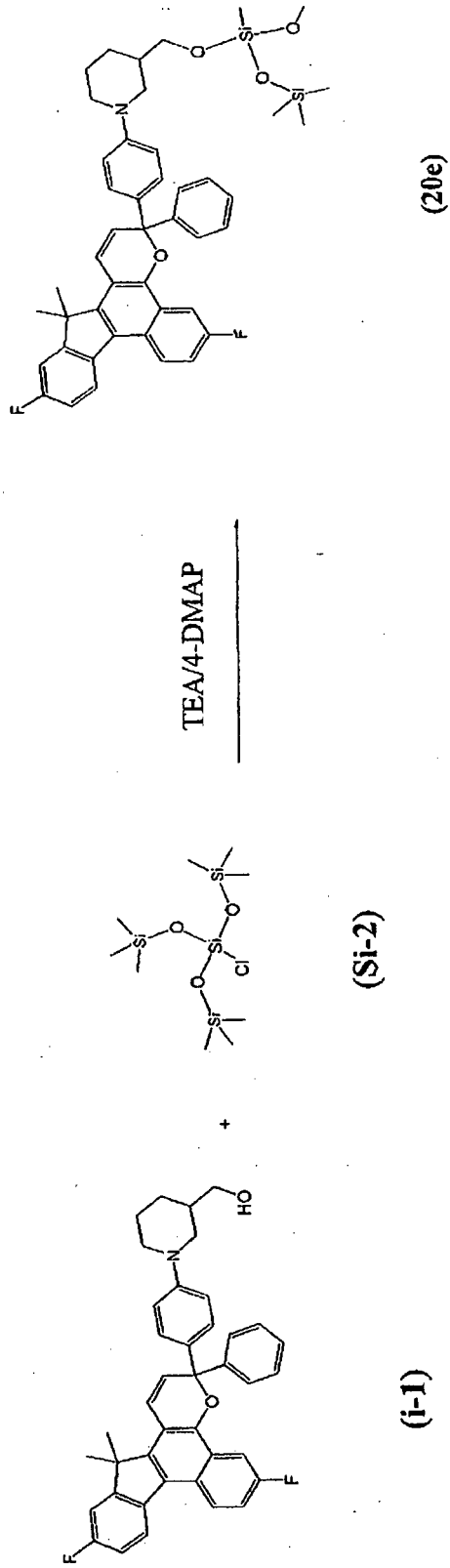


Fig. 8

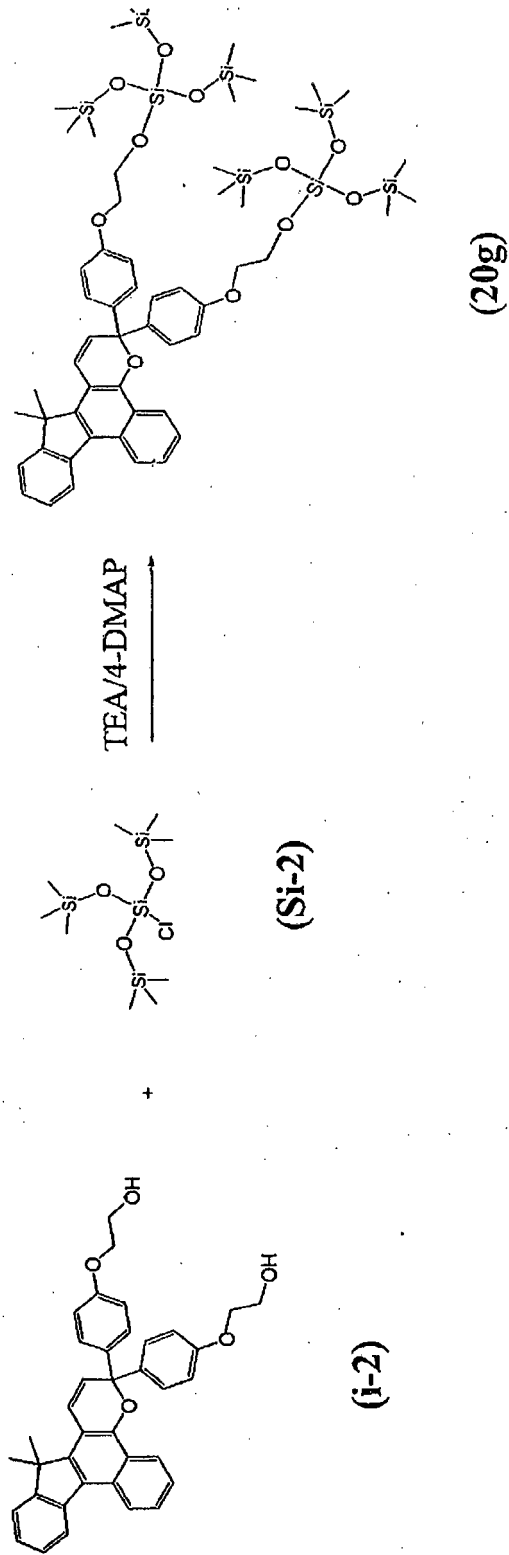


Fig. 9

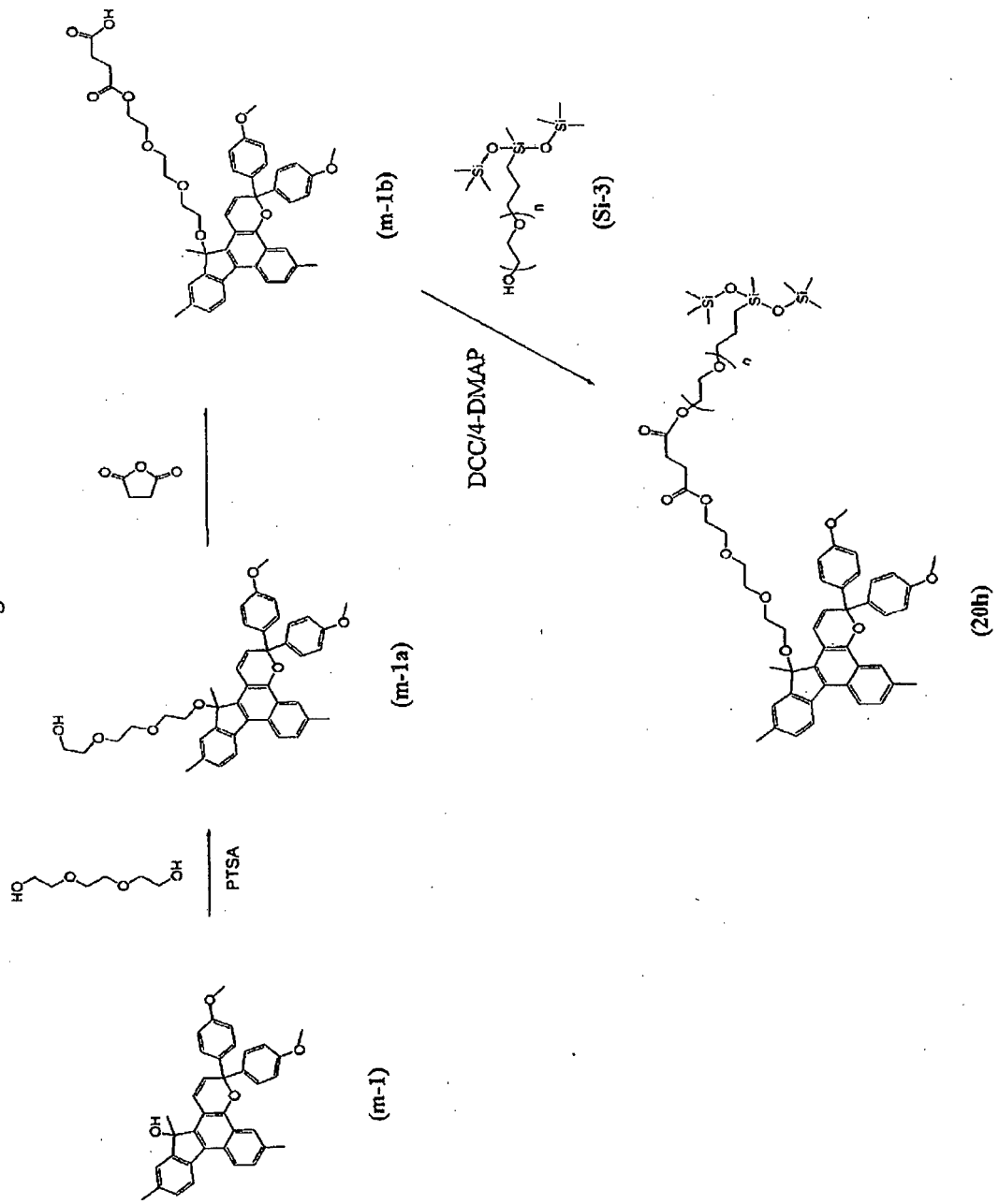


Fig. 10

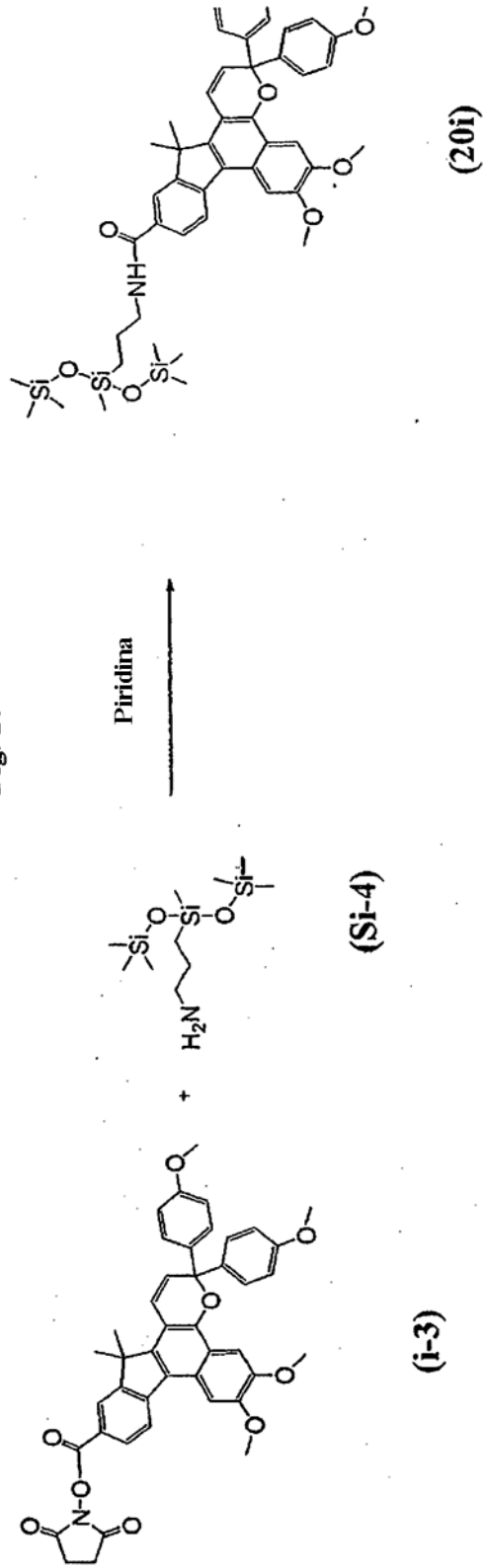


Fig. 11

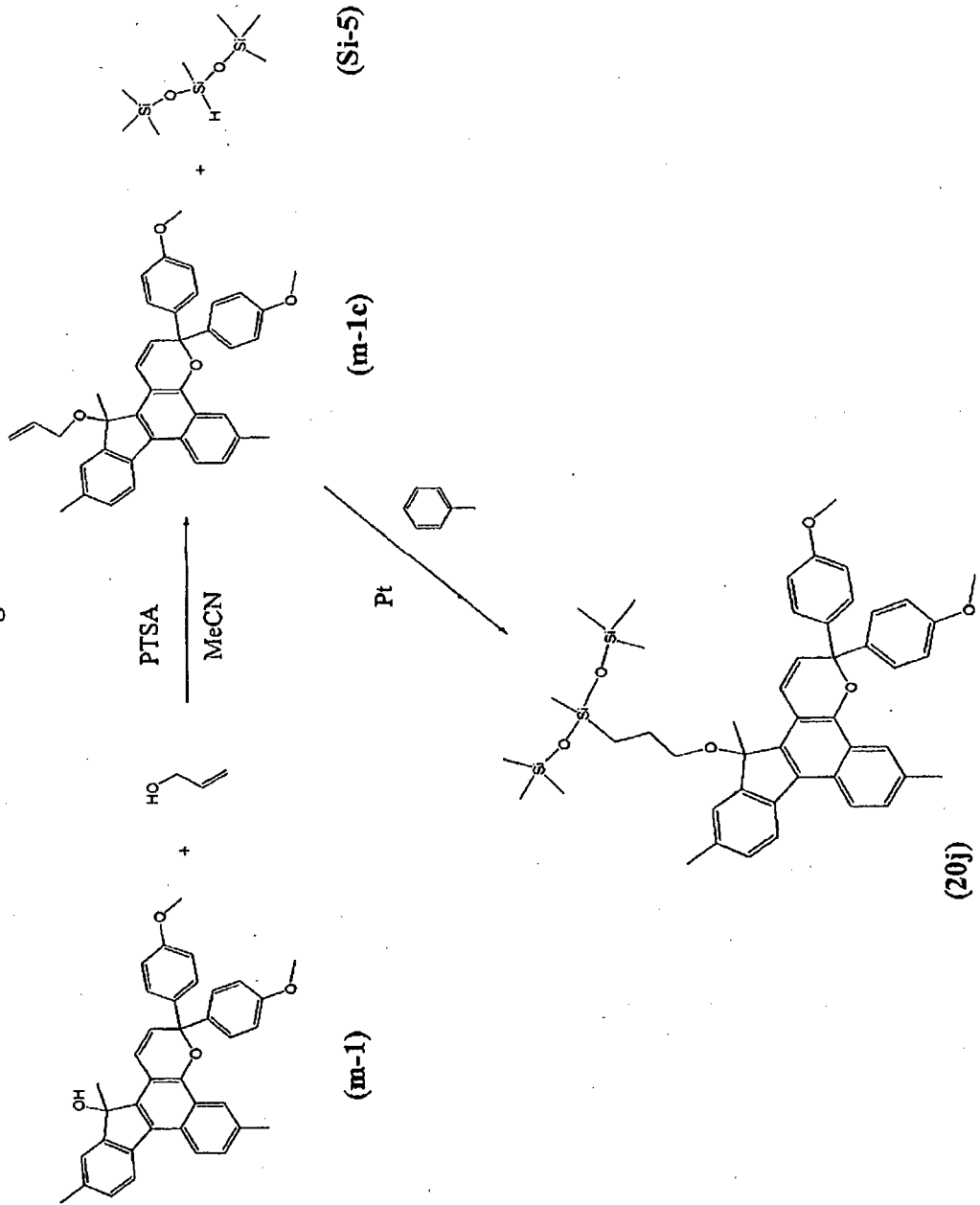


Fig. 12

