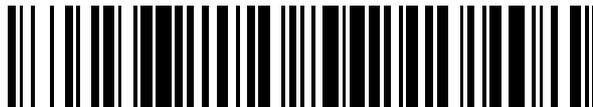


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 656 823**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02	(2006.01)
G02B 5/23	(2006.01)
G02C 7/10	(2006.01)
G03C 1/73	(2006.01)
C07D 311/92	(2006.01)
C07D 498/10	(2006.01)
C07D 493/04	(2006.01)
C07D 495/04	(2006.01)
C07D 409/06	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.05.2004** E 11001431 (3)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.11.2017** EP 2333028

54 Título: **Compuestos fotocromicos**

30 Prioridad:

01.07.2003 US 484100 P

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

28.02.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HE, MENG;
KELLAR, TERRY A. II;
KUMAR, ANIL y
BLAKBURN, FORREST R.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones :

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques
o Bemerkungen) en el folleto original publicado
por la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 656 823 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

Compuestos fotocromicos

5 **Antecedentes**

Varias realizaciones no limitantes descritas en el presente documento se refieren en general a compuestos fotocromicos. Otras realizaciones no limitantes se refieren a dispositivos y elementos fabricados usando los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento.

10 Los compuestos fotocromicos convencionales tienen al menos dos estados, un primer estado que tiene un primer espectro de absorción y un segundo estado que tiene un segundo espectro de absorción que difiere del primer espectro de absorción y que son capaces de cambiar entre los dos estados en respuesta a al menos radiación actínica. Además, los compuestos fotocromicos convencionales pueden ser térmicamente reversibles. Es decir, los
15 compuestos fotocromicos convencionales son capaces de cambiar entre un primer estado y un segundo estado en respuesta a al menos radiación actínica y volver de nuevo al primer estado en respuesta a energía térmica. Tal como se usa en el presente documento "radiación actínica" significa radiación electromagnética, tal como, pero sin limitación, radiación visible y ultravioleta que es capaz de provocar una respuesta. Más específicamente, los compuestos fotocromicos convencionales pueden sufrir una transformación en respuesta a radiación actínica de un
20 isómero a otro, teniendo cada isómero un espectro de absorción característico y además pueden volver de nuevo al primer isómero en respuesta a energía térmica (es decir, ser térmicamente reversible). Por ejemplo, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales son en general capaces de cambiar de un primer estado, por ejemplo un "estado transparente", a un segundo estado, por ejemplo un "estado coloreado", en respuesta a radiación actínica y volver de nuevo al estado "transparente" en respuesta a energía térmica. Los naftopiranos fotocromicos indeno-condensados se describen por ejemplo en los documentos WO 01/19813 A1, US 2003/008958 A1 y WO 01/70719 A2.

Los compuestos dicroicos son compuestos que son capaces de absorber uno de dos componentes polarizados del plano ortogonal de la radiación transmitida más fuertemente que el otro. Por lo tanto, los compuestos dicroicos son
30 capaces de polarizar de forma lineal la radiación transmitida. Tal como se usa en el presente documento, "polarizar de forma lineal" significa limitar las vibraciones del vector eléctrico de las ondas de luz hacia una dirección o plano. Sin embargo, aunque los materiales dicroicos son capaces de absorber de forma preferente uno de los dos componentes polarizados del plano ortogonal de la radiación transmitida, si las moléculas del compuesto dicroico no están situadas o dispuestas de forma adecuada, no se conseguirá una polarización lineal neta de la radiación
35 transmitida. Es decir, debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del compuesto dicroico, la absorción selectiva por las moléculas individuales se anulará entre sí de modo que no se consiga un efecto de polarización lineal neto o total. Por lo tanto, generalmente es necesario adecuar la posición o la disposición de las moléculas del compuesto dicroico con otro material para formar un elemento de polarización lineal convencional, tal como un filtro de polarización lineal o lentes para gafas de sol.

40 Al contrario de los compuestos dicroicos, generalmente no es necesario colocar o disponer las moléculas de los compuestos fotocromicos convencionales para formar un elemento fotocromico convencional. Por lo tanto, por ejemplo, los elementos fotocromicos convencionales, tales como lentes para gafas fotocromicas, pueden formarse, por ejemplo, mediante revestimiento por rotación de una solución que contiene un compuesto fotocromico
45 convencional y un material "hospedador" sobre la superficie de la lente y curando de forma adecuada el revestimiento o capa resultante sin disponer el compuesto fotocromico en una orientación concreta. Además, incluso si las moléculas del compuesto fotocromico convencional estuvieran situadas o dispuestas de forma adecuada tal como se ha descrito anteriormente con respecto a los compuestos dicroicos, debido a que los compuestos fotocromicos convencionales no demuestran fuertemente dicroísmo, los elementos fabricados a partir de los mismos
50 generalmente son fuertemente polarizantes de forma lineal.

Sería ventajoso proporcionar compuestos fotocromicos, tales como, pero sin limitación, compuestos fotocromicos térmicamente reversibles, que puedan exhibir propiedades fotocromicas y/o dicroicas útiles en al menos un estado y que pueden usarse en varias aplicaciones para conferir propiedades fotocromicas y/o dicroicas.

55 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a un compuesto fotocromico:

60 (I) que comprende:

- (A) al menos un grupo fotocromico (PC) elegido entre un pirano, una oxazina y un fúlgido; y
- (B) al menos un agente de alargamiento (L) unido al al menos un grupo fotocromico, en donde el al menos un agente de alargamiento se selecciona entre:

65 (1) 4-(4-fluoro-fenoxicarbonilo)-piperidin-1-ilo;

- (2) 4-(bifenil-4-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;
 (3) 4-(naftalen-2-carboniloxi)-piperidin-1-ilo;
 (4) 4-(4-pentadecafluoroheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi;
 (5) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo;
 (6) éster de bis-[1-nombre del PC]-piperidin-4-ilo] del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico o

(II) seleccionado entre:

- (a) 3-fenil-3-(4-(4-piperidinopiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (b) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazina)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (c) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (d) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1''-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (e) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (f) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-bencilpiperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (g) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(piperadin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (h) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (i) 1,3,3-trimetil-6'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[indolina-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

25 Breve descripción de distintas vistas de los dibujos

Diversas realizaciones no limitantes de la presente invención se entenderán mejor cuando se lean junto con los dibujos, en los que:

- 30 La **Fig. 1** muestra dos diferencias promedio del espectro de absorción obtenidas para un compuesto fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento usando el MÉTODO DE CELDA.

35 Descripción detallada

Como se usan en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un", "una" y "el" o "la" incluyen referencias en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a un referente.

- 40 Además, aunque que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, tal como se ha analizado anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de Ejemplos se informan con la mayor precisión posible. Debería entenderse, sin embargo, que dichos valores numéricos contienen de forma inherente ciertos errores resultantes del equipo de medición y/o de las técnicas de medición.

- 45 Se describirán a continuación diversas realizaciones no limitantes de la invención. Una realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático térmicamente reversible adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en donde el compuesto fotocromático térmicamente reversible tiene un intervalo de absorción media mayor de 2,3 en al menos un estado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA, que se describe con detalle más adelante. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático térmicamente reversible tiene un intervalo de absorción promedio mayor de 2,3 en un estado activado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "compuesto fotocromático" incluye compuestos fotocromáticos tanto térmicamente reversibles como no térmicamente reversibles (o fotorreversibles). Como se usa en el presente documento con respecto a los compuestos fotocromáticos, la expresión "estado activado" se refiere al compuesto fotocromático cuando se ha expuesto a suficiente radiación actínica para provocar que la al menos una porción del compuesto fotocromático cambie de estado. Además, como se usa en el presente documento, el término "compuesto" significa una sustancia formada por la unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes o partes e incluye, sin limitación, moléculas y macromoléculas (por ejemplo polímeros u oligómeros) formadas por la unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes o partes.

- 60 Generalmente hablando, el MÉTODO DE CELDA de medición del intervalo de absorción promedio de un compuesto fotocromático implica obtener un espectro de absorción para el compuesto fotocromático, en un estado activado o inactivado, en cada una de las dos direcciones de polarización ortogonales mientras que el compuesto fotocromático está al menos parcialmente alineado en un medio de cristal líquido alineado que está contenido dentro de un ensamblaje de celda. Más específicamente, el ensamblaje de celda comprende dos sustratos de vidrio opuestos que están separados 20 μm [micrómetros] +/- 1 μm [micrómetro]. Los sustratos se sellan a lo largo de dos bordes

opuestos para formar la celda. La superficie interior de cada uno de los sustratos de vidrio se recubre con un revestimiento de poliimida, cuya superficie se ha ordenado al menos parcialmente por frotamiento. El alineamiento del compuesto fotocromico se consigue introduciendo el compuesto fotocromico y un medio de cristal liquido en el ensamblaje de celda y permitiendo que el medio de cristal liquido se alinee con la superficie de poliimida frotada.

5 Debido a que el compuesto fotocromico está contenido dentro del medio de cristal liquido, el alineamiento del medio de cristal liquido provoca que el compuesto fotocromico se alinee. Se apreciará por los expertos en la materia que la elección del medio de cristal liquido y la temperatura usados durante el ensayo pueden afectar a la relación de absorción medida. Por consiguiente, como se explicará con más detalle en los ejemplos, para los propósitos del MÉTODO DE CELDA, las medidas de la relación de absorción se toman a temperatura ambiente (23 °C +/- 0,3 °C

10 [73 °F +/- 0,5 °F] o mayor) y el medio de cristal liquido es Licristal® E7 (del cual se informa que es una mezcla de compuestos de cristal liquido de cianoterfenilo y cianobifenilo).

Una vez que el medio de cristal liquido y el compuesto fotocromico están alineados, el ensamblaje de celda se coloca en un banco óptico (el cual se describe con mayor detalle en los ejemplos). Para obtener la relación de absorción promedio en el estado activado, la activación del compuesto fotocromico se consigue mediante exposición del compuesto fotocromico a radiación UV durante un tiempo suficiente para alcanzar un estado saturado o cercano a la saturación (es decir, un estado en donde las propiedades de absorción del compuesto fotocromico no cambian sustancialmente en el intervalo de tiempo durante el que se realizan las medidas). Las mediciones de la absorción se toman durante un periodo de tiempo (normalmente de 10 a 300 segundos) a intervalos de 3 segundos por luz que se polariza de forma lineal en un plano perpendicular al banco óptico (denominado como la dirección o el plano de polarización a 0°) y luz que se polariza de forma lineal en un plano que es paralelo al banco óptico (denominado como la dirección o el plano de polarización a 90°) en la siguiente secuencia: 0°, 90°, 90°, 0°, etc. La absorbancia de la luz polarizada de forma lineal por la celda se mide en cada intervalo de tiempo para todas las longitudes de onda ensayadas y la absorbancia inactivada (es decir, la absorbancia de la celda con el material de cristal liquido y el compuesto fotocromico inactivado) sobre el mismo intervalo de longitudes de onda se elimina para obtener los espectros de absorción para el compuesto fotocromico en cada uno de los planos de polarización a 0° y 90° para obtener una diferencia promedio del espectro de absorción en cada plano de polarización para el compuesto fotocromico en el estado fotocromico saturado o cercano a la saturación.

15

20

25

30 Por ejemplo, con referencia a la Fig. 1, se muestra la diferencia promedio del espectro de absorción (indicada generalmente con **10**) en un plano de polarización que se obtuvo para un compuesto fotocromico de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento. El espectro de absorción promedio (indicado generalmente con **11**) es la diferencia promedio del espectro de absorción obtenido para el mismo compuesto fotocromico en el plano de polarización ortogonal.

35

Basándose en la diferencia promedio de los espectros de absorción obtenida para el compuesto fotocromico, la relación de absorción promedio para el compuesto fotocromico se obtiene como sigue. La relación de absorción del compuesto fotocromico en cada longitud de onda en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondiente a $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$ +/- 5 nanómetros (indicada generalmente con **14** en la Fig. 1), en donde $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$ es la longitud de onda a la que el compuesto fotocromico tiene la mayor absorbancia promedio en cualquier plano, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

40

$$AR_{\lambda_i} = Ab^1_{\lambda_i} / Ab^2_{\lambda_i} \quad \text{Eq. 1}$$

45 en donde, AR_{λ_i} es la relación de absorción en la longitud de onda λ_i , $Ab^1_{\lambda_i}$ es la absorción promedio en la longitud de onda λ_i en la dirección de polarización (es decir, 0° o 90°) que tiene la mayor absorbancia y $Ab^2_{\lambda_i}$ es la absorción promedio en la longitud de onda λ_i en la dirección de polarización restante. Como se ha indicado anteriormente, la "relación de absorción" se refiere a la relación de la absorbancia de radiación polarizada de forma lineal en un primer plano con la absorbancia de la misma longitud de onda de radiación polarizada de forma lineal en un plano ortogonal al primer plano, en donde el primer plano se toma como el plano con la mayor absorbancia.

50

El intervalo promedio de absorción ("AR") para el compuesto fotocromico se calcula después promediando los intervalos de absorción individuales obtenidos para las longitudes de onda dentro de los intervalos de las longitudes de onda predeterminadas (es decir, $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$ +/- 5 nanómetros) de acuerdo con la siguiente ecuación:

55

$$AR = (\sum AR_{\lambda_i}) / n_i \quad \text{Eq. 2}$$

en donde, AR es el intervalo promedio de absorción para el compuesto fotocromico, AR_{λ_i} son los intervalos de absorción individuales (como se ha determinado anteriormente en la Eq. 1) para cada longitud de onda dentro del intervalo de longitudes de onda predeterminado (es decir, $\lambda_{m\acute{a}x-vis}$ +/- 5 nanómetros) y n_i es el número de intervalos de absorción individuales promediados.

60

Como se ha indicado anteriormente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales están adaptados para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a radiación actínica y para volver de

nuevo al primer estado en respuesta a energía térmica. Más específicamente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles son capaces de transformarse de una forma isomérica (por ejemplo y sin limitación, una forma cerrada) a otra forma isomérica (por ejemplo y sin limitación, una forma abierta) en respuesta a radiación actínica y volver de nuevo a la forma cerrada cuando se exponen a energía térmica. Sin embargo, como se ha
5 analizado anteriormente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales generalmente no muestran fuertemente dicroísmo.

Tal como se ha analizado anteriormente, las realizaciones no limitantes del presente documento proporcionan un compuesto fotocromico térmicamente reversible que tiene una relación de absorción promedio mayor de 2,3 en al
10 menos un estado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Por lo tanto, el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con la presente realización no limitante puede mostrar tanto propiedades fotocromicas útiles como propiedades dicroicas útiles. Es decir, el compuesto fotocromico térmicamente reversible puede ser un compuesto fotocromico-dicroico térmicamente reversible. Como se usa en el presente documento con respecto a los compuestos fotocromicos descritos en el presente documento, el término
15 "fotocromico-dicroico" significa que presenta propiedades tanto fotocromicas como dicroicas en determinadas condiciones, siendo dichas propiedades detectables al menos con instrumentación.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden ser compuestos fotocromicos-dicroicos térmicamente reversibles que tienen una relación de absorción promedio que
20 varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de 2,5 a 50 en al menos un estado, tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Se apreciará por los expertos en la materia que cuanto mayor sea la relación de absorción promedio del compuesto fotocromico, mayor será la polarización lineal del compuesto fotocromico. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles pueden tener cualquier relación de absorción promedio requerida para conseguir un nivel deseado de polarización lineal.

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico térmicamente reversible que está libre de oxazinas y adaptado para tener al menos un primer estado y un segundo estado, en donde el compuesto fotocromico tiene una relación de absorción promedio de al menos 1,5 en al menos un estado, tal como se determina
25 de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el promedio de la relación de absorción promedio puede variar de 1,5 a 50 en al menos un estado, tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, L puede unirse al PC para extender o alargar el PC en un estado activado de modo que la relación de absorción del PC extendido (es
35 decir, el compuesto fotocromico) se aumenta en comparación con el PC solo. Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, la localización de la unión de L al PC puede seleccionarse de modo que L alargue el PC en al menos una de una dirección paralela a o una dirección perpendicular a un momento dipolar transicional teórico de la forma activada del PC. Como se usa en el presente documento, la expresión "momento dipolar transicional teórico" se refiere a la polarización dipolar transitoria creada
40 por la interacción de la radiación electromagnética con la molécula. Véase, por ejemplo, IUPAC Compendium of Chemical Technology, 2ª Ed., International Union of Pure and Applied Chemistry (1997).

Como se ha analizado anteriormente, diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un compuesto fotocromico que comprende (a) un grupo fotocromico (PC) seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos y (b) al menos un agente de alargamiento (L) unido a un PC. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el PC puede ser un grupo fotocromico
45 térmicamente reversible seleccionado entre piranos térmicamente reversibles, oxazinas térmicamente reversibles y fúlgidos térmicamente reversibles. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, que se analizan a continuación en el presente documento con más detalle, el PC puede ser un grupo fotocromico no térmicamente reversible. Tal como se usa en el presente documento, el término "no térmicamente reversible" significa adaptado para cambiar de un primer estado a un segundo estado en respuesta a radiación actínica y para volver de nuevo al primer estado en respuesta a radiación actínica.

Los ejemplos no limitantes de piranos fotocromicos térmicamente reversibles a partir de los cuales puede seleccionarse el PC y que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen benzopiranos, naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, naftopiranos indeno-condensados, tales como los desvelados en la patente de los Estados Unidos 5.645.767 y naftopiranos heterocíclico-condensados, tales como los desvelados en las patentes de los Estados Unidos n.º 5.723.072,
50 5.698.141, 6.153.126 y 6.022.497; espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos; fenantropiranos; quinopiranos; fluoroantropiranos; espiropiranos, por ejemplo, espiro(benzindolin)naftopiranos, espiro(indolin)benzopiranos, espiro(indolin)naftopiranos, espiro(indolin)quinopiranos y espiro(indolin)piranos. Se describen ejemplos más específicos de naftopiranos y de sustancias fotocromicas orgánicas complementarias en la patente de los Estados Unidos 5.658.501. Los espiro(indolin)piranos también se describen en el texto, Techniques in Chemistry, volumen III, "Photochromism", capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1971.

Los ejemplos no limitantes de oxazinas fotocromicas térmicamente reversibles entre las que pueden seleccionarse

los PC y que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen benzoxazinas, naftoxazinas y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolin)naftoxazinas, espiro(indolin)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolin)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolin)naftoxazinas, espiro(indolin)benzoxazinas, espiro(indolin)fluorantenoaxina y espiro(indolin)quinoxazina.

Los ejemplos no limitantes de fúlgidos fotocromáticos térmicamente reversibles entre los que pueden seleccionarse los PC y que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen: fulgimidas y los fúlgidos y fulgimidas de 3-furilo y 3-tienilo, que se desvelan en la patente de los Estados Unidos 4.931.220 y mezclas de cualquiera de los compuestos/materiales fotocromáticos anteriormente mencionados.

De acuerdo con una realización específica no limitante, en donde el grupo fotocromático comprende al menos dos PC, los PC pueden unirse entre sí mediante sustituyentes del grupo de enlace en los PC individuales. Por ejemplo, los PC pueden ser grupos fotocromáticos polimerizables o grupos fotocromáticos que están adaptados para ser compatibles con un material hospedador ("grupo fotocromático compatibilizado"). Los ejemplos no limitantes de grupos fotocromáticos polimerizables entre los que pueden seleccionarse los PC y que son útiles junto con diversas realizaciones desveladas en el presente documento se desvelan en la patente de los Estados Unidos 6.113.814. Los ejemplos no limitantes de grupos fotocromáticos compatibilizados entre los que pueden seleccionarse los PC y que son útiles junto con diversas realizaciones desveladas en el presente documento se desvelan en la patente de los Estados Unidos 6.555.028.

Otros grupos fotocromáticos adecuados y grupos fotocromáticos complementarios se describen en las patentes de los Estados Unidos 6.080.338 en la columna 2, línea 21 a la columna 14, línea 43; 6.136.968 en la columna 2, línea 43 a la columna 20, línea 67; 6.296.785 en la columna 2, línea 47 a la columna 31, línea 5; 6.348.604 en la columna 3, línea 26 a la columna 17, línea 15; 6.353.102 en la columna 1, línea 62 a la columna 11, línea 64; y 6.630.597 en la columna 2, línea 16 a la columna 16, línea 23.

Además, como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el compuesto fotocromático que comprende el al menos un grupo fotocromático (PC) y el al menos un agente de alargamiento (L) y unido al PC, puede ser un compuesto fotocromático-dicroico. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático puede ser un compuesto fotocromático-dicroico que tiene una relación de absorción promedio mayor de 2,3 en un estado activado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA (descrito anteriormente). De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromático puede ser un compuesto fotocromático-dicroico que tiene una relación de absorción promedio que varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de 2,5 a 50 en un estado activado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Además, junto con al menos un agente de alargamiento (L), los compuestos fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender además al menos un grupo representado por R^1 que está unido directamente al PC. Además, aunque no es necesario, como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el al menos un agente de alargamiento (L) puede unirse indirectamente al PC a través del al menos un grupo representado por R^1 . Es decir, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, L puede ser un sustituyente en al menos un grupo R^1 que está unido al PC.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, R^1 puede seleccionarse independientemente en cada ocasión entre:

(i) hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , alquilideno C_1-C_{12} , alquilidino C_2-C_{12} , vinilo, cicloalquilo C_3-C_7 , haloalquilo C_1-C_{12} , alilo, halógeno y bencilo que está sin sustituir o monosustituido con al menos uno de alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

(ii) fenilo que está monosustituido en la posición *para* con al menos un sustituyente seleccionado entre: alcoxi C_1-C_7 , alquileo C_1-C_{20} de cadena lineal o ramificada, polioxialquileo C_1-C_4 de cadena lineal o ramificada, alquileo C_3-C_{20} cíclico, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con alquilo C_1-C_4 , mono o poliuretano de alquileo (C_1-C_{20}), mono o poliéster de alquileo (C_1-C_{20}), mono o policarbonato de alquileo (C_1-C_{20}), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromático;

(iii) $-CH(CN)_2$ y $-CH(COOX_1)_2$, en donde X_1 se selecciona entre al menos uno de un agente de alargamiento L, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} que está sin sustituir o monosustituido con fenilo, fenilalquilo (C_1-C_{12}) que está monosustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} y un grupo arilo que está sin sustituir, mono o disustituido, en donde cada sustituyente arilo se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

(iv) $-CH(X_2)(X_3)$, en donde:

(A) X_2 se selecciona entre al menos uno de un agente de alargamiento L, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} y un grupo arilo que está sin sustituir, mono o disustituido, en donde cada sustituyente arilo se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ; y

(B) X_3 se selecciona entre al menos uno de $-COOX_1$, $-COX_1$, $-COX_4$ y $-CH_2OX_5$, en donde:

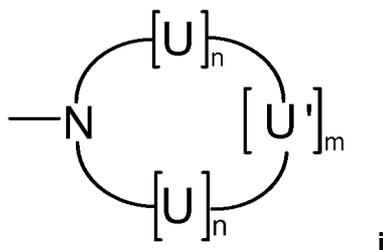
- (1) X_4 se selecciona entre al menos uno de morfolino, piperidino, amino que está sin sustituir, mono o disustituido con alquilo C_1-C_{12} y un grupo mono o disustituido seleccionado entre fenilamino y difenilamino, en donde cada sustituyente se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ; y
- 5 (2) X_5 se selecciona entre un agente de alargamiento L, hidrógeno, $-C(O)X_2$, alquilo C_1-C_{12} que está sin sustituir o monosustituido con fenilo o alcoxi (C_1-C_{12}), fenilalquilo (C_1-C_{12}) que está monosustituido con alcoxi (C_1-C_{12}) y un grupo arilo que está sin sustituir, mono o disustituido, en donde cada sustituyente arilo se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;

- 10 (v) un grupo arilo sin sustituir, mono, di o trisustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, 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 los sustituyentes se seleccionan independientemente en cada ocasión entre:

- 15 (A) un agente de alargamiento L;
 (B) $-C(O)X_6$, en donde X_6 se selecciona entre al menos uno de: un agente de alargamiento L, hidrógeno, alcoxi C_1-C_{12} , fenoxi que esta sin sustituir, mono- o disustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} , un grupo arilo que está sin sustituir, mono- o disustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} , un grupo amino que está sin sustituir, mono o disustituido con alquilo C_1-C_{12} y un grupo fenilamino que está sin sustituir, mono o disustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ;
- 20 (C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 y un grupo arilo que está mono o disustituido con alquilo C_1-C_{12} o alcoxi C_1-C_{12} ;
- (D) alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquiloxi C_3-C_7 alquilo (C_1-C_{12}), arilalquilo (C_1-C_{12}), ariloxialquilo (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}), haloalquilo y monoalcoxi (C_1-C_{12})alquilo (C_1-C_{12});
- 25 (E) alcoxi C_1-C_{12} , cicloalcoxi C_3-C_7 , cicloalquiloalcoxi (C_1-C_{12}), arilalcoxi (C_1-C_{12}), ariloxialcoxi (C_1-C_{12}), mono o dialquilaril (C_1-C_{12})alcoxi (C_1-C_{12}) y mono o dialcoxiaril (C_1-C_{12})alcoxi (C_1-C_{12});
- (F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C_1-C_{12}), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxi, metacriloxi y halógeno;
- 30 (G) $-OX_7$ y $-N(X_7)_2$, en donde X_7 se selecciona entre:

- (1) un agente de alargamiento L, hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , acilo C_1-C_{12} , fenilalquilo (C_1-C_{12}), fenilalquilo (C_1-C_{12}) sustituido con monoalquilo (C_1-C_{12}), fenilalquilo (C_1-C_{12}) sustituido con monoalcoxi (C_1-C_{12}); alcoxi C_1-C_{12} alquilo (C_1-C_{12}); cicloalquilo C_3-C_7 ; cicloalquilo C_3-C_7 sustituido con monoalquilo (C_1-C_{12}), haloalquilo C_1-C_{12} , alilo, benzoilo, benzoilo monosustituido, naftoilo o naftoilo monosustituido, en donde cada uno de dichos sustituyentes benzoilo y naftoilo se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_{12} y alcoxi C_1-C_{12} ;
- 35 (2) $-CH(X_8)X_9$, en donde X_8 se selecciona entre un agente de alargamiento L, hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ; y X_9 se selecciona entre un agente de alargamiento L, $-CN$, $-CF_3$ o $-COOX_{10}$, en donde X_{10} se selecciona entre un agente de alargamiento L, hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} ;
- (3) $-C(O)X_6$; y
- (4) trialquilsililo (C_1-C_{12}), trialcoxisililo (C_1-C_{12}), dialquil (C_1-C_{12})silil (alcoxi C_1-C_{12}) o dialcoxi (C_1-C_{12})silil (alquilo C_1-C_{12});
- 45

- (H) $-SX_{11}$, en donde X_{11} se selecciona entre un agente de alargamiento L, alquilo C_1-C_{12} , un grupo arilo que está si sustituir o mono o di sustituido con alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} o halógeno;
- (I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i:

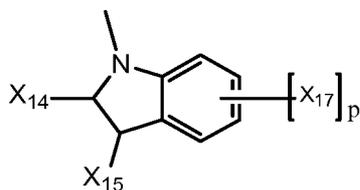


- 50 en donde:

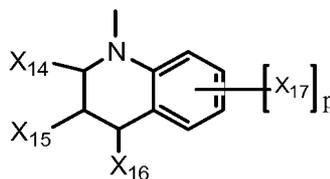
- (1) n es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2 y 3, con la condición de que si n es 0, U' es U y cada U se selecciona independientemente en cada ocasión entre $-CH_2-$, $-CH(X_{12})-$, $-C(X_{12})_2-$, $-CH(X_{13})-$, $-C(X_{13})_2-$ y $-C(X_{12})(X_{13})-$, en donde X_{12} se selecciona entre un agente de alargamiento L y alquilo C_1-C_{12} y X_{13} se selecciona entre un agente de alargamiento L, fenilo y naftilo y
- (2) U' se selecciona entre U , $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-NH-$, $-N(X_{12})-$ o $-N(X_{13})-$ y m es un número entero

seleccionado entre 1, 2 y 3; y

(J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii:



ii



iii

5

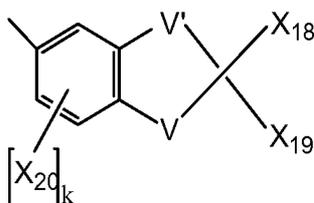
en donde X_{14} , X_{15} y X_{16} se seleccionan independientemente en cada ocasión entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, fenilo y naftilo o X_{14} y X_{15} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; p es un número entero seleccionado entre 0, 1 o 2 y X_{17} se selecciona independientemente en cada ocasión entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ y halógeno;

10

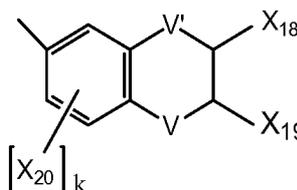
(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en donde cada sustituyente se selecciona independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino y halógeno;

15

(vii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v:



iv



v

20

en donde

(A) V' se selecciona independientemente en cada fórmula entre -O-, -CH-, alquilenilo C₁-C₆ y cicloalquilenilo C₃-C₇,

25

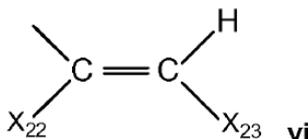
(B) V se selecciona independientemente en cada fórmula entre -O- o -N(X₂₁)-, en donde X₂₁ se selecciona entre un agente de alargamiento L, hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ y acilo C₁-C₁₂, siempre que si V es -N(X₂₁)-, V' es -CH₂-,

(C) X₁₈ y X₁₉ se seleccionan cada uno independientemente entre un agente de alargamiento L, hidrógeno y alquilo C₁-C₁₂, y

30

(D) k se selecciona entre 0, 1 y 2 y cada X₂₀ se selecciona independientemente en cada ocasión entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, hidroxilo y halógeno;

(viii) un grupo representado por la Fórmula vi:



vi

35

en donde

(A) X₂₂ se selecciona entre un agente de alargamiento L, hidrógeno y alquilo C₁-C₁₂, y

40

(B) X₂₃ se selecciona entre un agente de alargamiento L o un grupo sin sustituir, mono o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en donde cada sustituyente se selecciona independientemente en cada ocasión entre alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ y halógeno;

(ix) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ se selecciona entre un agente de alargamiento L, hidroxilo, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo que está sin sustituir o monosustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂, amino que está sin sustituir, mono o disustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂, fenilo, bencilo y naftilo;

45

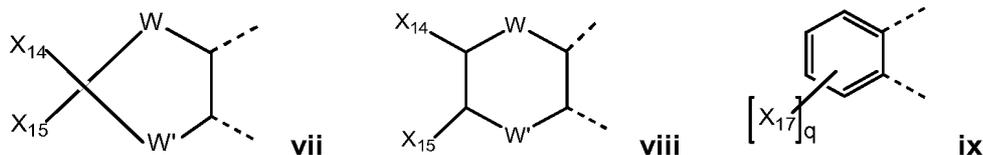
(x) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(xi) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(xii) el anillo que contiene el nitrógeno representado por la Fórmula iv, que se ha expuesto anteriormente;

(xiii) el grupo representado por una de las Fórmulas v o vi, que se han expuesto anteriormente; y

(xiv) grupos R¹ inmediatamente adyacentes junto a un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii y ix:



5 en donde

(A) W y W' se seleccionan independientemente en cada ocasión entre -O-, -N(X₇)-, -C(X₁₄)-, -C(X₁₇)-, (en donde X₇, X₁₄ y X₁₇ son como se han expuesto anteriormente),

10 (B) X₁₄, X₁₅ y X₁₇ son como se ha expuesto anteriormente y

(C) q es un número entero seleccionado entre 0, 1, 2, 3 y 4.

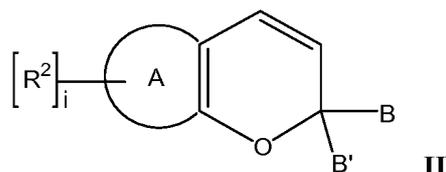
Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico que comprende:

- 15 (a) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre un pirano, una oxazina y un fúlgido; y
 (b) al menos un agente de alargamiento (L) unido al al menos un grupo fotocromico, en donde el al menos un agente de alargamiento se selecciona entre uno de los siguientes compuestos enumerados (y representados gráficamente) a continuación en la Tabla I.

Tabla I:

(1) 4-(4-fluoro-fenoxicarbonilo)-piperidin-1-ilo	(2) 4-(bifenil-4-carbonilo)-piperidin-1-ilo
(3) 4-(naftalen-2-carbonilo)-piperidin-1-ilo	
(4) 4-(4-pentadecafluoroheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi	(5) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo
(6) éster bis-[1-nombre del PC]-piperidin-4-ílico] del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico	

20 Otra realización no limitante desvelada en el presente documento proporciona un compuesto fotocromico representado por la Fórmula II:



25 En referencia a la Fórmula II, A es un anillo aromático o un anillo aromático condensado seleccionado entre: nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, B y B' pueden seleccionarse cada uno independientemente entre:

(i) hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquilideno C₁-C₁₂, alquilidino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, halógeno y bencilo que está sin sustituir o monosustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

(ii) fenilo que está monosustituido en la posición *para* con al menos un sustituyente seleccionado entre: alcoxi C₁-C₇, alquileo C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada, polioxialquileo C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, alquileo C₃-C₂₀ cíclico, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, mono o poliuretano de alquileo (C₁-C₂₀), mono o poliéster de alquileo (C₁-C₂₀), mono o policarbonato de alquileo (C₁-C₂₀), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromico;

(iii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en donde X₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(iv) -CH(X₂)(X₃), en donde X₂ y X₃ son como se ha expuesto anteriormente;

(v) un grupo arilo sin sustituir, mono, di o trisustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, 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 los sustituyentes se seleccionan independientemente en cada ocasión entre:

(A) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente;

(B) -C(O)X₆, en donde X₆ es como se ha expuesto anteriormente;

(C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇ y un grupo arilo que está mono o disustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

(D) alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇alquilo (C₁-C₁₂), arilalquilo (C₁-C₁₂), ariloxialquilo (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂), mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂), haloalquilo y monoalcoxi (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂);

(E) alcoxi C₁-C₁₂, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquiloxialcoxi (C₁-C₁₂), arilalcoxi (C₁-C₁₂), ariloxialcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)alcoxi (C₁-C₁₂) y mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂)alcoxi (C₁-C₁₂);

(F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo y halógeno;

(G) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(H) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(I) el nitrógeno que contiene un anillo representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente; y

(J) el grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente;

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrodilililo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en donde cada sustituyente se selecciona independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(vii) el grupo representado por una de las Fórmulas iv o v, que se han expuesto anteriormente; y

(viii) el grupo representado por la Fórmula vi, que se ha expuesto anteriormente.

Como alternativa, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, B y B' juntos pueden formar: (a) un fluoren-9-ilideno sin sustituir, mono o disustituido, en donde cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno se seleccionan entre alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, flúor y cloro; (b) un anillo hidrocarbano espiro monocíclico C₃-C₁₂ saturado, por ejemplo, ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno, cicloheptilideno, ciclooctilideno, ciclonoilideno, ciclodecilideno, cicloundecilideno, ciclododecilideno; (c) un anillo hidrocarbano espiro bicíclico C₇-C₁₂ saturado, por ejemplo, biciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, norbornilideno, 1,7,7-trimetil biciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, bornilideno, biciclo[3.2.1]octilideno, biciclo[3.3.1]nonan-9-ilideno, biciclo[4.3.2]undecano; o (d) un anillo de hidrocarbano espiro tricíclico C₇-C₁₂ saturado, por ejemplo, triciclo[2.2.1.0^{2,6}]heptilideno, triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decilideno, es decir, adamantilideno y triciclo[5.3.1.1^{2,6}]dodecilideno. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes analizadas con más detalle a continuación, B y B' juntos pueden formar indolino o benzoindolino que está sin sustituir o sustituido con al menos un grupo representado por R².

Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula II, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, "i" puede ser un número entero seleccionado entre 0 y el total de posiciones disponibles en A y cada R² puede seleccionarse independientemente en cada ocasión entre:

(i) un grupo representado por B como se ha expuesto anteriormente;

(ii) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente;

(iii) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(iv) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(v) el anillo que contiene el nitrógeno representado por la Fórmula i (anterior);

(vi) el grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii (anteriores);

(vii) grupos R² inmediatamente adyacentes juntos forman en un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii o ix, que se han expuesto anteriormente; y

(viii) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente.

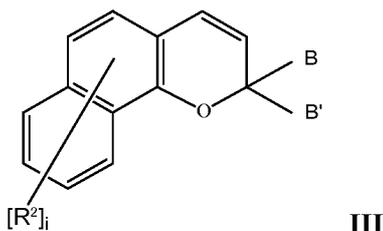
Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el compuesto fotocromico representado por la Fórmula II comprende al menos un agente de alargamiento (L) como se ha definido anteriormente.

5 Por lo tanto, por ejemplo, en la Fórmula II, "i" puede ser al menos 1 y al menos uno de los grupos R^2 puede ser un agente de alargamiento L. Además o como alternativa, el compuesto fotocromico puede comprender al menos un grupo R^2 , al menos un grupo B o al menos un grupo B', que está sustituido con un agente de alargamiento L. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, en una realización no limitante, el compuesto fotocromico representado por la Fórmula II puede comprender un grupo B que comprende un grupo fenilo que está monosustituido con un agente de alargamiento L.

Además, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el agente de alargamiento (L) puede unirse a un grupo fotocromico (por ejemplo, el grupo pirano de Fórmula II) en cualquier posición disponible de tal forma que L extienda o alargue el grupo fotocromico en un estado activado de manera que el intervalo de absorción del grupo fotocromico extendido (es decir, el compuesto fotocromico) se aumenta en comparación con el grupo fotocromico no extendido. Por lo tanto, por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en donde el compuesto fotocromico se representa mediante la Fórmula II, L puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, en donde i es al menos 1 y R^2 es L o puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, como un sustituyente en un grupo R^2 , un grupo B' o B, de manera que L extiende el grupo pirano en un estado activado de manera que la relación de absorción del compuesto fotocromico se aumenta en comparación con el grupo pirano sin extender.

Aunque sin limitarse al presente documento, en una realización no limitante en donde A es nafto, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[1,2-b]pirano como se muestra generalmente en la Fórmula III:

25



en donde al menos un R^2 comprende L y/o al menos un grupo B o B' está sustituido con L. Por ejemplo, de acuerdo con esta realización no limitante, al menos un grupo R^2 puede ser L y/o al menos un grupo B, B' o R^2 puede sustituirse con L tal como se ha analizado anteriormente.

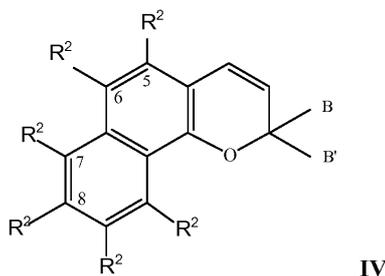
30

Aunque sin limitarse al presente documento, por ejemplo el nafto[1,2-b]pirano mostrado en la Fórmula III puede extenderse, en la posición 8, seleccionando el sustituyente R^2 en la posición 8 (la cual se indica a continuación en la Fórmula IV) a L o un grupo que está sustituido con L. Además, se contempla que puede lograrse un efecto similar al alargamiento del nafto[1,2-b]pirano en la posición 8, por ejemplo y sin limitación, seleccionando el sustituyente R^2 en la posición 7 para que sea L o un grupo sustituido con L, siempre que esa sustitución alargue el nafto[1,2-b]pirano en una dirección que sea generalmente paralela a la dirección de la extensión de la posición 8. Aún más, se contempla que el nafto[1,2-b]pirano puede extenderse en la dirección general de la extensión de la posición 8 seleccionando dos o más de los sustituyentes R^2 para que sean L o un grupo sustituido con L, siempre que esa sustitución alargue el nafto[1,2-b]pirano en una dirección que sea generalmente paralela a la dirección de la extensión de la posición 8. Sin embargo, los expertos en la técnica apreciarán que los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento pueden extenderse en cualquier posición disponible mediante sustitución con un agente de alargamiento L y/o un grupo R^2 sustituido con un agente de alargamiento L y/o en cualquier dirección deseada mediante diversas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con un agente de alargamiento L o grupos R^2 sustituidos con un agente de alargamiento L.

45

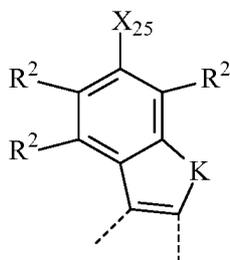
Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[1,2-b]pirano representado por la Fórmula IV:

50

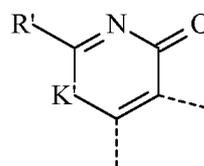


en donde:

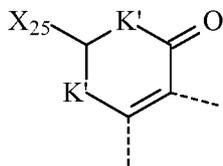
- (a) al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición 6, el sustituyente R^2 en la posición 8, B y B' comprende un agente de alargamiento L;
 5 (b) el sustituyente R^2 en la posición 6 junto con el sustituyente R^2 en la posición 5 forma un grupo representado por uno de Fórmula x a la Fórmula xiv:



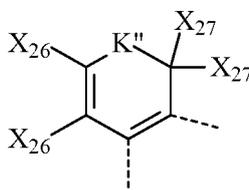
x



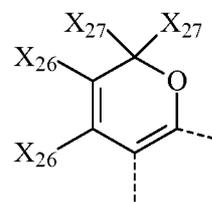
xi



xii



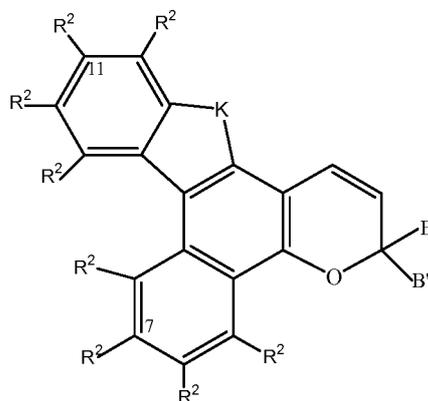
xiii



xiv

- 10 en donde K se selecciona entre -O-, -S-, -N(X₇-); y un C sin sustituir o un C sustituido con alquilo, hidroxi, alcoxi, oxo o arilo; K' es -C-, -O- o -N(X₇-); K'' se selecciona entre -O- o -N(X₇-); X₂₅ es un grupo representado por R² (el cual se ha expuesto anteriormente en detalle); X₂₆ puede seleccionarse entre hidrógeno, alquilo, arilo o formar juntos benzo o nafto; y cada X₂₇ se selecciona entre alquilo y arilo o juntos son oxo; siempre que al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 8, X₂₅, K, K', K'', B o B' comprenda un agente de alargamiento L; o
 15 (c) el sustituyente R² en la posición 6 junto con el sustituyente R² en la posición 7 forman un grupo aromático seleccionado entre benceno y nafto, siempre que al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 8, B y B' comprenda un agente de alargamiento L.

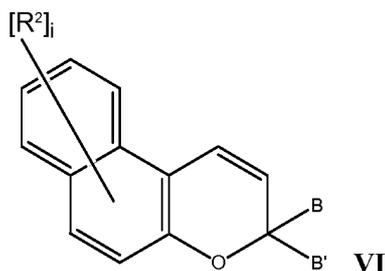
- 20 Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, en donde el sustituyente R² en la posición 5 y el sustituyente R² en la posición 6 (que se han mostrado anteriormente en la Fórmula IV) juntos forman un grupo indeno y el compuesto fotocromico puede ser un nafto[1,2-b]pirano indenocondensado representado por la Fórmula V:



V

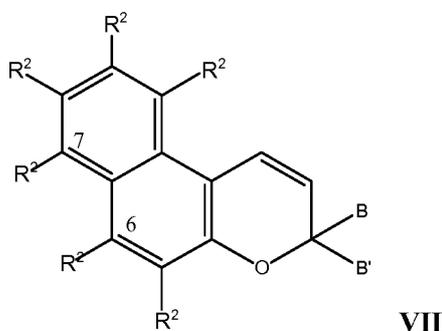
- 25 en donde K es como se ha expuesto anteriormente y al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 11, el sustituyente R² en la posición 7, K, B y B' comprende un agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 11 y el sustituyente R² en la posición 7 es un agente de alargamiento L.
 30

Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula II anterior, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes en donde A es nafto, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[2,1-b]pirano como se muestra generalmente en la Fórmula VI:



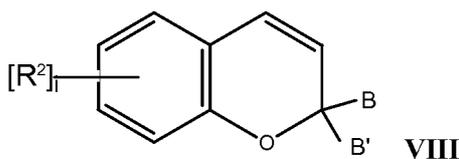
5 en donde al menos uno de: B, B' o al menos un R² comprende un agente de alargamiento L. Además, como se ha expuesto anteriormente con respecto a nafto[1,2-b]piranos, los nafto[2,1-b]piranos desvelados en el presente documento pueden extenderse en cualquier posición disponible mediante sustitución con L o un grupo R² sustituido con L y/o en cualquier dirección deseada mediante distintas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con grupos L o grupos R² sustituidos con L.

10 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede ser un nafto[2,1-b]pirano representado por la Fórmula VII:



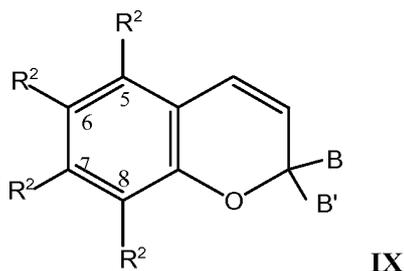
15 en donde al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 6, el sustituyente R² en la posición 7, B y B' comprende un agente de alargamiento L. Más específicamente, de acuerdo con una realización no limitante, al menos uno de: el sustituyente R² en la posición 6 y el sustituyente R² en la posición 7 es un agente de alargamiento L.

20 Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula II anterior, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, A puede ser benzo, el compuesto fotocromico puede ser un benzopirano representado por la Fórmula VIII:



25 en donde al menos uno de: B, B' o al menos un R² comprende un agente de alargamiento L. Además, como se ha analizado anteriormente con respecto a los naftopiranos, los benzopiranos desvelados en el presente documento pueden extenderse en cualquier posición disponible mediante sustitución con L o un grupo R² sustituido con L, y/o en cualquier dirección deseada mediante distintas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con L o grupos R sustituidos con L.

30 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede ser un benzopirano representado por la Fórmula IX:



en donde:

- (a) al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición 5, el sustituyente R^2 en la posición 7, B o B' comprenda un agente de alargamiento L; o
- 5 (b) al menos uno de: el sustituyente R en la posición 5 y el sustituyente R^2 en la posición 7, junto con un sustituyente R^2 inmediatamente adyacente, (es decir, el sustituyente R^2 en la posición 7 junto con un sustituyente R^2 en las posiciones 6 u 8 o el sustituyente R^2 en la posición 5 junto con un sustituyente R en la posición 6) forma un grupo representado por la Fórmula x a xiv (expuestas anteriormente), siempre que solamente uno del
- 10 sustituyente R^2 en la posición 5 y el sustituyente R^2 en la posición 7 se una al sustituyente R^2 en la posición 6 y siempre que al menos uno de: el sustituyente R^2 en la posición 5, el sustituyente R^2 en la posición 7, X_{25} , K, K', K'', B o B' comprenda un agente de alargamiento L.

Además, el compuesto fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y representadas generalmente mediante la Fórmula II (anterior) pueden tener una relación de absorción

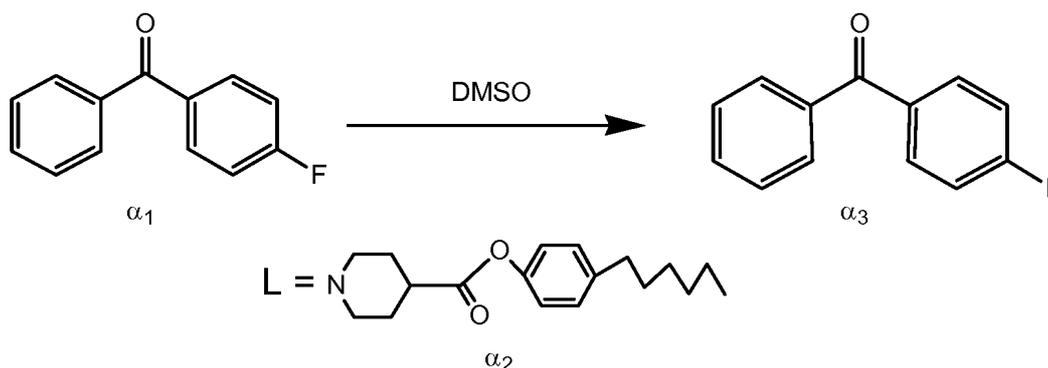
15 promedio de al menos 1,5 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los piranos fotocromáticos pueden tener una relación de absorción promedio que varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de 2,5 a 50 en un estado activado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, los piranos fotocromáticos pueden tener una relación de absorción promedio de 1,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el

20 MÉTODO DE CELDA.

Una secuencia de reacción general para formar un compuesto fotocromático en donde L es un grupo no abarcado por las presentes reivindicaciones se representa a continuación en la Secuencia de reacción A.

25 Secuencia de reacción A

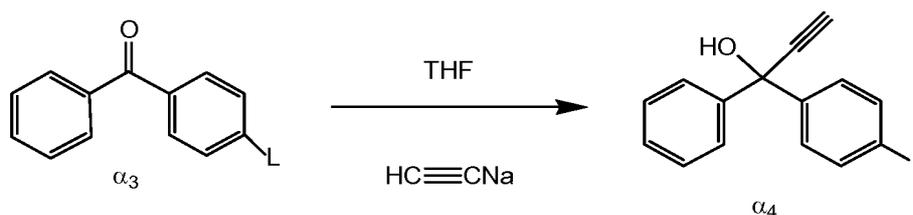
Parte 1:



30 En la Secuencia de reacción A, parte 1, puede hacerse reaccionar 4-fluorobenzofenona, que se representa mediante la Fórmula α_1 , en atmósfera de nitrógeno en el disolvente dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) con un agente de alargamiento L representado por la Fórmula α_2 , para formar una cetona sustituida con L representada por la Fórmula α_3 . Los expertos en la materia apreciarán que la 4-fluorobenzofenona puede comprarse o prepararse mediante los

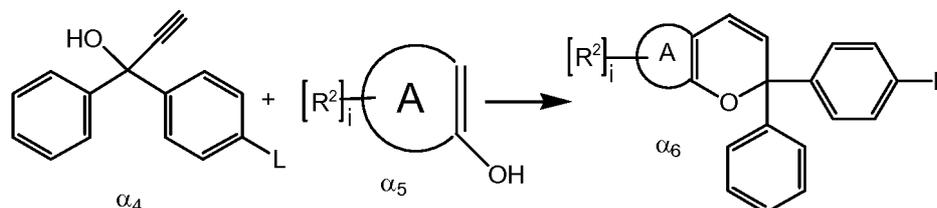
35 métodos de Friedel-Crafts conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase la publicación Friedel-Crafts and Related Reactions, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, volumen 3, capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis) y "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size" por Ishihara, Yugi *et al*, J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 a 3406, 1992.

40 Parte 2:



45 Como se representa en la Parte 2 de la Secuencia de reacción A, la cetona sustituida con L representada por la Fórmula α_3 puede hacerse reaccionar con acetilida sódica en un disolvente adecuado, tal como pero sin limitación tetrahidrofurano anhidro (THF), para formar el correspondiente alcohol propargílico (representado por la Fórmula α_4).

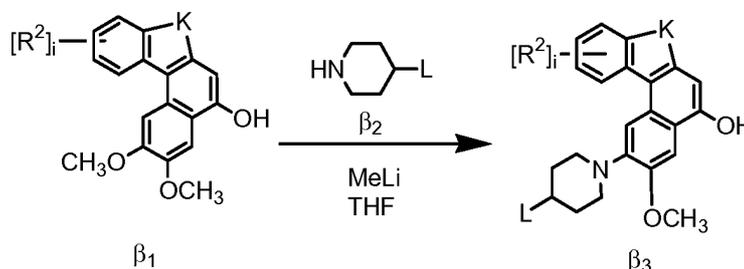
Parte 3:



5 En la Parte 3 de la Secuencia de reacción A, el alcohol propargílico representado por la Fórmula α_4 puede acoplarse con un grupo A hidroxisustituído (representado por la Fórmula α_5) para formar el pirano fotocromático representado por la Fórmula α_6 de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento. Opcionalmente, el grupo A puede sustituirse con uno o más grupos R^2 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los restantes sustituyentes L. Los ejemplos no limitantes de grupos R^2 y A que son adecuados para su uso junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se han expuesto anteriormente en detalle. Los ejemplos no limitantes de las secuencias de reacción generales para formar grupos A hidroxilados que están sustituidos con al menos un agente de alargamiento L, se muestran a continuación en las Secuencias de reacción B, C y D.

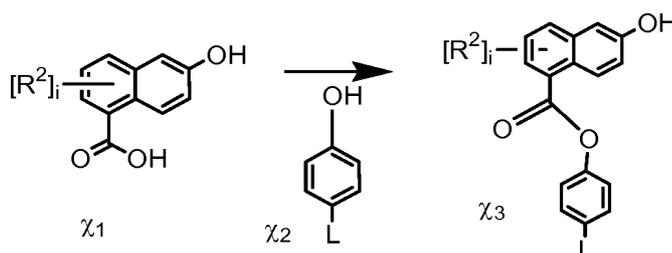
15 Las secuencias de reacción B, C y D representan tres secuencias de reacción generales distintas para formar grupos A hidroxilados que están sustituidos con al menos un agente de alargamiento L, que pueden usarse en la formación de piranos fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, como se ha analizado en la Secuencia de reacción A, el grupo A hidroxilado sustituido con L puede acoplarse con alcohol propargílico para formar un pirano fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Además, tal como se ha analizado anteriormente, de manera opcional, el grupo A también puede sustituirse con uno o más grupos R^2 adicionales, comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.

25 Secuencia de reacción B



30 En la Secuencia de reacción B, el grupo A hidroxilado representado por la Fórmula β_1 se hace reaccionar con la piperidina sustituida con L representada por la Fórmula β_2 en presencia de un alquil litio, tal como, pero sin limitación, metil litio (MeLi), en tetrahidrofurano anhidro para producir el grupo R^2 L sustituido unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula β_3 . Además, tal como se ha indicado anteriormente, el grupo A también puede sustituirse con uno o más grupos R^2 adicionales, cada uno de los cuales también puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes. Además, K puede seleccionarse entre -O-, -S-, -N(X_7)- o carbono que está sustituido o sin sustituir. Por ejemplo, K puede ser un carbono que está disustituido con metilo o puede sustituirse con un grupo etilo y un grupo hidroxilo.

Secuencia de reacción C



40

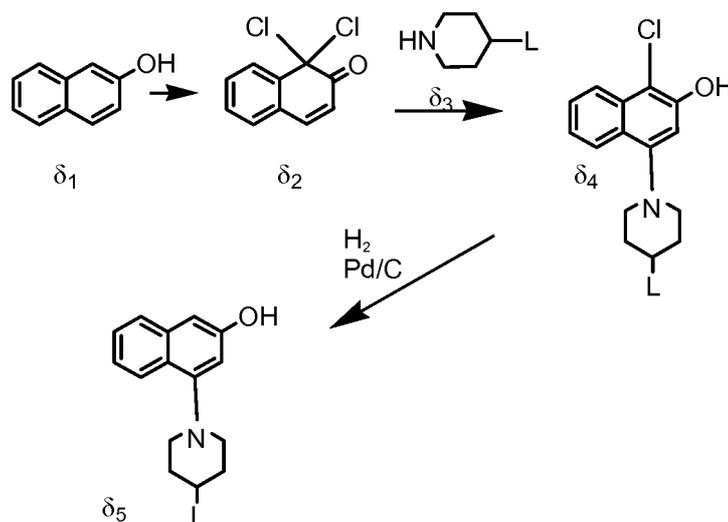
En la Secuencia de reacción C, el grupo A hidroxilado sustituido con R^2 representado por la Fórmula X_1 se hace

reaccionar con el fenol sustituido con L representado por la Fórmula X₂ en una reacción de esterificación en presencia de dicitohexilcarbodiimida en cloruro de metileno para producir el grupo R² sustituido con L unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula X₃. Además, como se indica en la Secuencia de reacción C, el grupo representado por la Fórmula X₃ opcionalmente puede sustituirse con uno o más grupos R² adicionales, cada uno de los cuales también puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.

En la Secuencia de reacción D (a continuación), el naftol hidroxil sustituido representado por la Fórmula δ₁ se hace reaccionar con cloro para formar el compuesto representado por la Fórmula δ₂. El compuesto representado por la Fórmula δ₂ se hace reaccionar con la piperidina L sustituida representada por la Fórmula δ₃ para formar el material representado por la Fórmula δ₄. El material representado por la Fórmula δ₄ se reduce en una atmósfera de hidrógeno con un catalizador de paladio sobre carbono para formar el grupo R² sustituido con L unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula δ₅.

Secuencia de reacción D

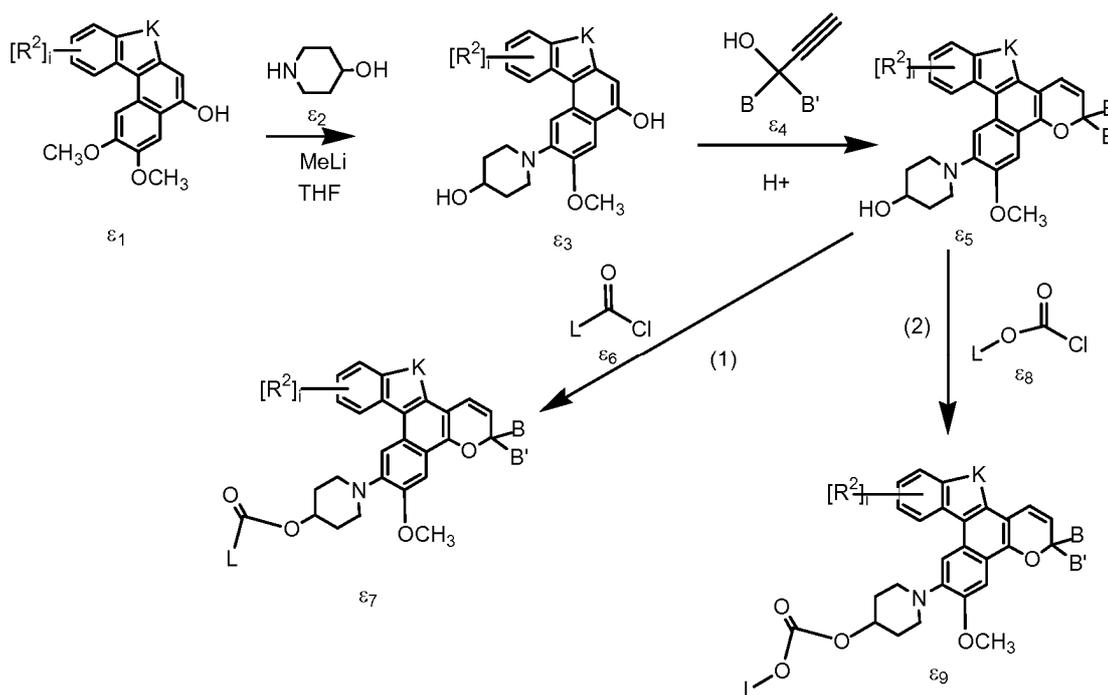
15



Las Secuencias de reacción E y F muestran dos métodos diferentes de formación de un naftopirano sustituido con un agente de alargamiento L para formar un naftopirano fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

20

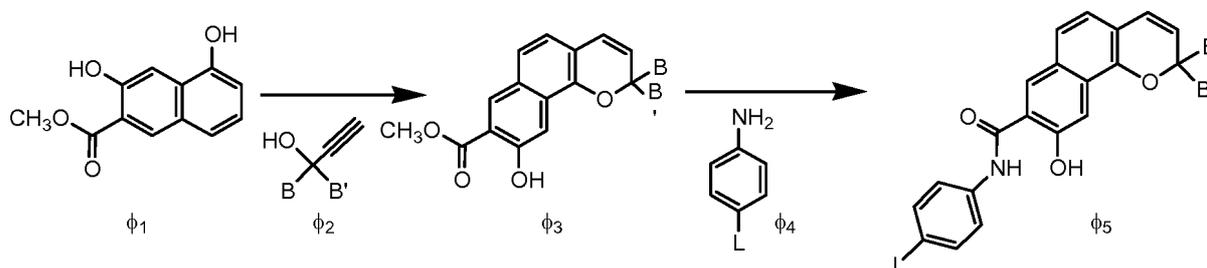
Secuencia de reacción E



En la Secuencia de reacción E, el grupo A sustituido con hidroxilado representado por la Fórmula ϵ_1 , que está opcionalmente sustituido con al menos un grupo R^2 , se hace reaccionar con la piperidina sustituida con hidroxilado representada por la Fórmula ϵ_2 en presencia de un alquilaluminio, tal como, pero sin limitación, metilaluminio (MeLi), en tetrahydrofurano anhidro para producir el 4-hidroxipiperidinilo unido al grupo A hidroxilado representado por la Fórmula ϵ_3 . El compuesto representado por la Fórmula ϵ_3 se acopla después con el alcohol propargílico representado por la Fórmula ϵ_4 para formar el 4-hidroxipiperidinilo unido al naftopirano indenocondensado representado por la Fórmula ϵ_5 . El naftopirano representado por la Fórmula ϵ_5 puede además hacerse reaccionar, tal como se indica por la ruta (1) Secuencia de reacción E, en una reacción de acetilación usando una amina terciaria, tal como, pero sin limitación, trietilamina, en un disolvente, tal como, pero sin limitación, cloruro de metileno, con el compuesto sustituido con L representado por la Fórmula ϵ_6 para producir el piperidinilo sustituido con L unido al naftopirano indenocondensado de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento y representada por la Fórmula ϵ_7 . Como alternativa, tal como se indica por la ruta (2), el naftopirano representado por la Fórmula ϵ_5 puede hacerse reaccionar con el compuesto sustituido con L representado por la Fórmula ϵ_8 para producir el piperidinilo L sustituido unido al naftopirano indenocondensado de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento y representada por la Fórmula ϵ_9 . Además, tal como se ha indicado en la Secuencia de reacción E, el piperidinilo sustituido con L unido a los naftopiranos indenocondensados representados por la Fórmula ϵ_7 y la Fórmula ϵ_9 opcionalmente pueden sustituirse con uno o más grupos R^2 adicionales, cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los L restantes.

En la Secuencia de reacción F (a continuación), el grupo A hidroxilado representado por la Fórmula Φ_1 se acopla con el alcohol propargílico representado por la Fórmula Φ_2 para producir el naftopirano representado por la Fórmula Φ_3 . El naftopirano de Fórmula Φ_3 se hace reaccionar después con la fenilamina sustituida con L de Fórmula Φ_4 para producir la fenilamina sustituida con L unida al naftopirano representado por la Fórmula Φ_5 de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Los ejemplos no limitantes de grupos sustituyentes B y B' se han expuesto en detalle anteriormente.

Secuencia de reacción F



Aunque sin limitarse al presente documento, en el grupo A sustituido con hidroxilado representado por las Fórmulas β_1 y ϵ_1 (que se exponen en las Secuencias de reacción B y E respectivamente), K puede ser un carbono que está disustituido con metilo para formar 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. Los expertos en la técnica reconocerán distintos métodos para fabricar dicho grupo A sustituido con hidroxilado. Por ejemplo y sin limitación, un método para formar 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol se expone en la etapa 2 del Ejemplo 9 de la patente de los Estados Unidos n.º 6.296.785. Más específicamente, tal como se expone en la etapa 2 del Ejemplo 9 de la patente de los Estados Unidos n.º 6.296.785, un método no limitante para formar 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol es como sigue:

Etapla 1: se añaden 1,2-dimetoxibenceno (92,5 gramos) y una solución de cloruro de benzoilo (84,3 gramos) en 500 mililitros (ml) de cloruro de metileno a un matraz de reacción equipado con embudo de adición de sólidos en una atmósfera de nitrógeno. Se le añade cloruro de aluminio anhidro sólido (89,7 gramos) a la mezcla de reacción con enfriamiento ocasional de la mezcla de reacción en un baño de hielo/agua. La mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 3 horas. La mezcla resultante se vierte en 300 ml de una mezcla 1:1 de hielo y ácido clorhídrico 1 N y se agita vigorosamente durante 15 minutos. La mezcla se extrae dos veces con 100 ml de cloruro de metileno. Las capas orgánicas se combinan y se lavan con 50 ml de hidróxido sódico al 10 por ciento en peso seguido de 50 ml de agua. El disolvente de cloruro de metileno se retira por evaporación rotatoria para dar un sólido de color amarillo. La recrystalización del etanol al 95 por ciento proporciona 147 gramos de agujas de color beis que tienen un punto de fusión de 103-105 °C. Se cree que el producto que tiene una estructura consistente con 3,4,-dimetoxibenzofenona.

Etapla 2: Se añaden t-butoxido de potasio (62 gramos) y 90 gramos del producto de la anterior Etapa 1 al matraz de reacción que contiene 300 ml de tolueno en una atmósfera de nitrógeno. Se calienta a reflujo la mezcla y se le añade succinato de dimetilo (144,8 gramos) gota a gota durante 1 hora. La mezcla se calienta a reflujo durante 5 horas y se enfría a temperatura ambiente. Se le añaden 300 ml de agua a la mezcla de reacción y se agita vigorosamente durante 20 minutos. Se separan las capas acuosa y orgánica y la capa orgánica se extrae tres veces con porciones de 100 ml de agua. Las capas acuosas combinadas se lavan tres veces con porciones de

50 ml de cloroformo. La capa acuosa se acidifica a pH 2 con ácido clorhídrico 6 N y se forma un precipitado que se elimina por filtración. Se extrae la capa acuosa con tres porciones de 100 ml de cloroformo. Los extractos orgánicos se combinan y se concentran por evaporación rotatoria. Se cree que el aceite resultante tiene una estructura consistente con una mezcla de los ácidos (E y Z) 4-(3,4-dimetoxifenil)-4-fenil-3-metoxicarbonil-3-butenoicos.

Etapa 3: Se añaden el producto de la anterior Etapa 2 (8,6 gramos), 5 ml de anhídrido acético y 50 ml de tolueno al matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calienta a 110 °C durante 6 horas y se enfría a temperatura ambiente y los disolventes (tolueno y anhídrido acético) se eliminan por evaporación rotatoria. El residuo se disuelve en 300 ml de cloruro de metileno y 200 ml de agua. Se le añade carbonato sódico sólido a la mezcla bifásica hasta que cesa el burbujeo. Se separan las capas y la capa acuosa se extrae con dos porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las capas orgánicas se combinan y el disolvente (cloruro de metileno) se elimina por evaporación rotatoria para producir un aceite espeso de color rojo. El aceite se disuelve en metanol templado y se enfría a 0 °C durante 2 horas. Los cristales resultantes se recogen por filtración al vacío y se lavan con metanol frío para producir 5 gramos de un producto que tiene un punto de fusión de 176-177 °C. Se cree que el producto sólido recuperado tiene una estructura consistente con una mezcla de 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno y 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno.

Etapa 4: Se combinan cinco (5) gramos de la mezcla del producto de la anterior Etapa 3, 5 ml de ácido clorhídrico 12 M y 30 ml de metanol en un matraz de reacción y se calientan a reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfría y el precipitado resultante se recoge por filtración al vacío y se lava con metanol frío. El producto se purifica por filtración a través de un lecho de gel de sílice usando una mezcla 2:1 de hexano y acetato de etilo como eluyente. La concentración del filtrado por evaporación rotatoria proporciona 3 gramos de un sólido de color beis que se cree que tiene una estructura consistente con 1-fenil-2-metoxicarbonil-6,7-dimetoxinaft-4-ol.

Etapa 5: Se carga un matraz de reacción con 2,8 gramos del producto de la anterior Etapa 4 en una atmósfera de nitrógeno. Se le añade tetrahidrofurano anhidro (40 ml) al matraz. La mezcla de reacción se enfría en un baño de hielo seco/acetona y se le añaden gota a gota 41 ml de una solución de cloruro de metil magnesio (1 M en tetrahidrofurano) durante 15 minutos. La mezcla de reacción de color amarillo resultante se agita a 0 °C durante 2 horas y se calienta lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte en 50 ml de una mezcla de hielo/agua. Se añade éter (20 ml) y se separan las capas. La capa acuosa se extrae con dos porciones de 20 ml de éter y las porciones orgánicas se combinan y se lavan con 30 ml de agua. La capa orgánica se seca sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentra por evaporación rotatoria. El aceite resultante se transfiere dentro de un recipiente de reacción (ajustado con un purgador Dean-Stark) que contiene 50 ml de tolueno al que se añaden dos gotas de ácido dodecibenceno sulfónico. La mezcla de reacción se calienta a reflujo durante 2 horas y se enfría. El tolueno se retira mediante evaporación rotatoria para producir 2 gramos del compuesto deseado.

Además, los expertos en la materia apreciarán que el mismo procedimiento tal como se describe anteriormente puede seguirse esencialmente para formar 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol, excepto en la Etapa 1, puede usarse benceno en lugar de 1,2-dimetoxibenceno para formar benzofenona, que se usa en lugar de la 3,4-dimetoxibenzofenona en el resto de la reacción. Uno de dichos procedimientos se expone en el Ejemplo 9 de la patente de los Estados Unidos 6.296.785 B1.

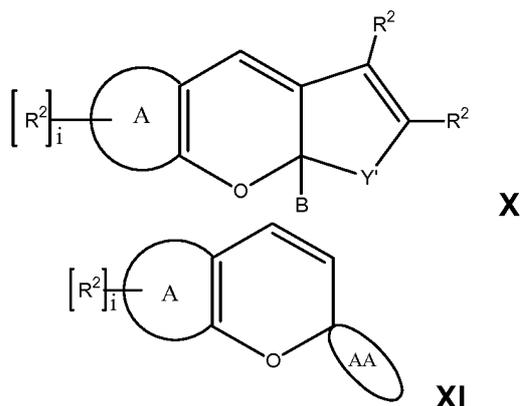
Además, sin limitarse al presente documento, en el grupo A sustituido con hidroxil representado por las Fórmulas β_1 y ϵ_1 (que se exponen en las Secuencias de reacción B y E respectivamente), K puede ser un carbono que está sustituido con un grupo etilo y un grupo hidroxil para formar 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol. Los expertos en la técnica reconocerán distintos métodos para fabricar dicho grupo A sustituido con hidroxil. Por ejemplo y sin limitación, un método para formar 7-etil-2,3-dimetoxi-7H-benzo[c]fluoren-5,7-diol es como sigue:

Etapa 1: se añade 1-fenil-2-metoxicarbonil-6,7-dimetoxinaft-4-ol (que puede producirse como se ha indicado en las Etapas 1-4 anteriores) (20,0 gramos) a un matraz de reacción que contiene 150 ml de una solución de hidróxido sódico acuoso al 10 por ciento en peso y 15 ml de metanol. La mezcla se calienta a reflujo durante 3 horas y se enfría. La capa acuosa se lava dos veces con cloruro de metileno, 50 ml cada vez y las capas orgánicas combinadas se extraen con 100 ml de agua. Las capas acuosas se combinan y se acidifican a pH 2 con una solución acuosa de ácido clorhídrico 6 N. La capa acuosa se extrae cuatro veces con porciones de 50 ml de cloruro de metileno. Las capas de cloruro de metileno se combinan y se concentran por evaporación rotatoria. El aceite resultante se cristaliza en etanol (95 %) para producir 12,0 gramos de un sólido de color beis que se cree que tiene una estructura consistente con ácido 1-fenil-4-hidroxi-6,7-dimetoxi-2-naftoico. Etapa 2: Se añaden el producto de la anterior Etapa 1 (6,0 gramos), 100 ml de tolueno y 20 miligramos de ácido dodecibenceno sulfónico a un matraz de reacción equipado con un purgador Dean-Stark. La mezcla resultante se calienta a reflujo durante 5 horas. Se forma un precipitado de color rojo oscuro. Se añaden dos porciones más de ácido dodecibenceno sulfónico (50 miligramos y 500 miligramos) a la mezcla en reflujo a intervalos de 3 horas. La mezcla se enfría y el sólido se recoge por filtración al vacío. Se elimina el material de partida sin reaccionar mediante digestión en acetonitrilo hirviendo. La mezcla se filtra al vacío para producir 4,45 gramos de un producto que se cree que tiene una estructura consistente con 2,3-dimetoxi-5-hidroxi-7H-benzo[c]fluoren-7-ona.

Etapa 3: Se añade el producto de la anterior Etapa 2 (3,0 gramos) a un matraz de reacción seco en una atmósfera de nitrógeno. Se añade tetrahidrofurano anhidro (50 ml) y la mezcla de reacción se enfría en un baño

de hielo seco/acetona. Se añade gota a gota cloruro de etil magnesio (7,2 ml de una solución de tetrahidrofurano 2 M) durante una hora y la reacción se enfría lentamente a temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vierte en un matraz que contiene 100 gramos de hielo y esta mezcla se acidifica a pH 3 con una solución de ácido clorhídrico 6 N. Las capas se separan y la capa acuosa se extrae cuatro veces con porciones de 50 ml de éter dietílico. Las capas orgánicas se combinan y los disolventes (éter y tetrahidrofurano) se eliminan por evaporación rotatoria. El residuo se somete a cromatografía sobre gel de sílice usando una mezcla 3:1 v/v de hexano y acetato de etilo como eluyente. Se recogen las fracciones que contienen el producto, se concentran por evaporación rotatoria y se recristalizan en etanol (95 %) produciendo 1,5 gramos del producto deseado.

- 10 Como se ha indicado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los compuestos fotocromáticos pueden ser compuestos fotocromáticos no térmicamente reversibles. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un compuesto fotocromático no térmicamente reversible representado por una de Fórmula X y Fórmula XI:



15

en donde:

- 20 (a) A se selecciona entre nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado;
 (b) AA es un grupo representado por una de las Fórmulas xv y xvi:



25

en donde X₂₉ se selecciona independientemente en cada ocasión entre -C(R'')(R'''), -O-, -S- y -N(R'''), en donde R'' se selecciona independientemente en cada ocasión entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, arilalquilo o juntos forman cicloalquilo que está sustituido o sin sustituir; R''' se selecciona independientemente en cada ocasión entre un grupo alquilo, arilo o arilalquilo que está sin sustituir o sustituido con al menos uno de:

- 30 (i) -CH(CN)₂ o -CH(COOX₁)₂ en donde X₁ es como se ha expuesto anteriormente;
 35 (ii) -CH(X₂)(X₃), en donde X₂ y X₃ son como se ha expuesto anteriormente;
 (iii) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente; y
 (iv) halógeno, hidroxilo, éster o amina;

- 40 (c) Y' se selecciona entre: -(Y₁)C=C(Y₂)-, -O-, -S-, -S(O)(O)- y -N(X₇)-, en donde Y₁ y Y₂ juntos forman benzo, nafto, fenantro, furo, tieno, benzofuro, benzotieno e indolo; y X₇ es como se ha expuesto anteriormente;
 (d) B es como se ha expuesto anteriormente;
 (e) i es un número entero seleccionado entre 0 a 4 y cada R² se selecciona independientemente en cada ocasión entre los grupos R² expuestos anteriormente;

en donde el agente de alargamiento L se selecciona independientemente en cada ocasión de un compuesto definido anteriormente.

45

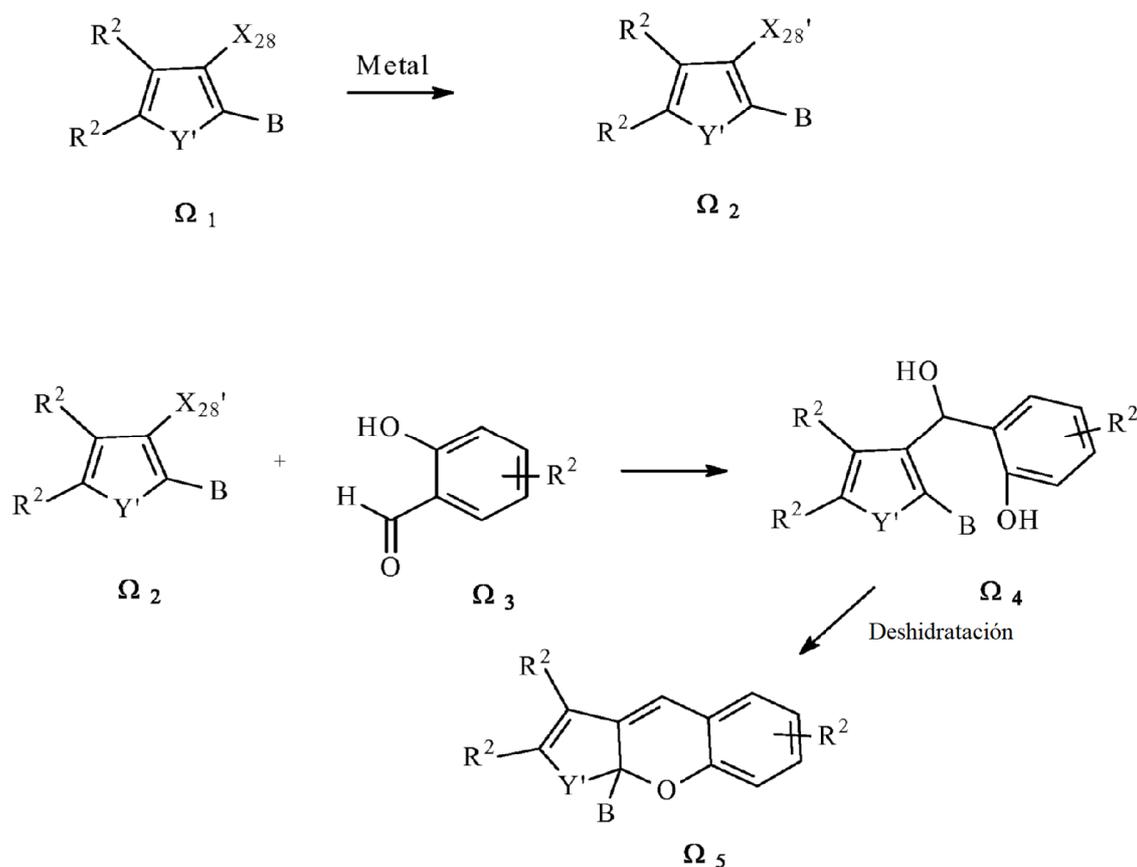
Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el compuesto

fotocrómico representado en cualquiera de las Fórmulas X o XI comprende al menos un agente de alargamiento (L) tal como se ha definido anteriormente.

Por lo tanto, por ejemplo, en cualquiera de las Fórmulas X o XI, "i" puede ser al menos 1 y al menos uno de los grupos R^2 puede ser un agente de alargamiento L. Además o como alternativa, el compuesto fotocrómico puede comprender al menos un grupo R^2 que está sustituido con un agente de alargamiento L. Además, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el agente de alargamiento (L) puede unirse a un grupo fotocrómico en cualquier posición disponible de manera que L extienda o alargue el grupo fotocrómico en un estado activado de manera que la relación de absorción del grupo fotocrómico extendido (es decir, el compuesto fotocrómico) se aumenta en comparación con el grupo fotocrómico no extendido. Por lo tanto, por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en donde el compuesto fotocrómico se representa por la Fórmula X, L puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, en donde i es al menos 1 y R^2 es L o puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, como un sustituyente en un grupo R^2 o B de forma que L extienda el grupo pirano en un estado activado de forma que la relación de absorción del compuesto fotocrómico se aumenta en comparación con el grupo pirano sin extender. Además, por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en donde el compuesto fotocrómico se representa por la Fórmula XI, L puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, en donde i es al menos 1 y R^2 es L o puede unirse directamente al grupo pirano, por ejemplo, como un sustituyente en un grupo R^2 o el grupo AA de manera que L extienda el grupo pirano en un estado activado de manera que la relación de absorción del compuesto fotocrómico se aumenta en comparación con el grupo pirano sin extender.

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, una secuencia general de reacción para formar un compuesto fotocrómico no térmicamente reversible representado por la Fórmula X anterior (en donde A es benzo) es como sigue:

Secuencia de reacción W



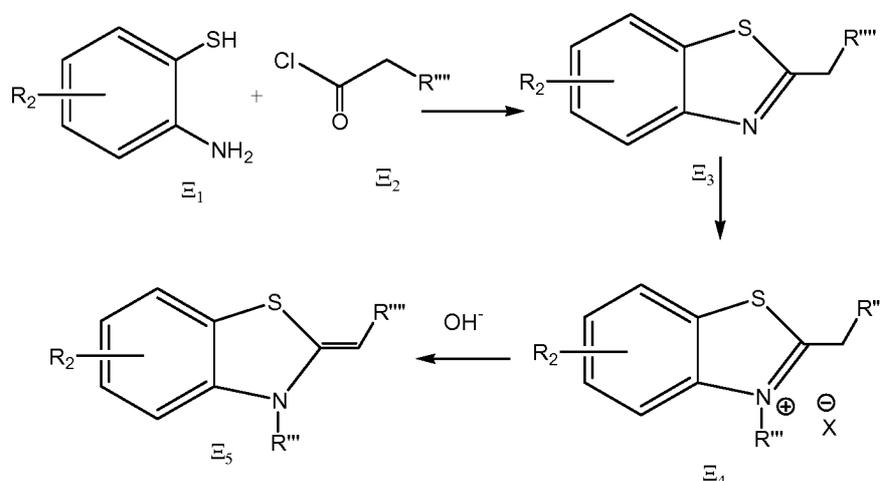
En la Parte 1 de la Secuencia de reacción W, X_{28} es un halógeno tal como Br, I y Cl; y el metal se selecciona entre Li, Mg, Zn y Sn; y X_{28}' es una sal metálica, tal como: LiX_{28} , MgX_{28} , ZnX_{28} y SnX_{28} . Además, en la Parte A de la Secuencia de reacción W, el compuesto B y halógeno sustituido representado por la Fórmula ω_1 se hace reaccionar con un metal en una reacción de intercambio de metal-halógeno en un disolvente similar a éter tal como, pero sin limitación, tetrahidrofurano para producir el compuesto metalizado representado por la Fórmula ω_2 .

En la Parte 2 de la Secuencia de reacción W, el compuesto metalizado representado por la Fórmula ω_2 se hace reaccionar con un derivado de salicilaldehído sustituido con R^2 (representado por la Fórmula ω_3) en un disolvente similar a éter (tal como, pero sin limitación, tetrahidrofurano) para producir el compuesto diol representado por la Fórmula ω_4 . A continuación, el compuesto diol representado por la Fórmula ω_4 se deshidrata con agentes de deshidratación, tales como, pero sin limitación, sulfato de magnesio, sulfato sódico, P_2O_5 , tamices moleculares, ácidos p-tolueno sulfónicos para producir el compuesto fotocromático no térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento y representada por la Fórmula ω_5 . Además, como se ha analizado anteriormente con respecto a la Fórmula X, al menos un grupo R^2 en el compuesto fotocromático representado por la Fórmula ω_5 , puede ser un agente de alargamiento L o al menos un grupo R^2 , B o Y' puede comprender un grupo que está sustituido con un agente de alargamiento L.

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, una secuencia de reacción general para formar un compuesto fotocromático no térmicamente reversible representado por la Fórmula XI anterior es como sigue:

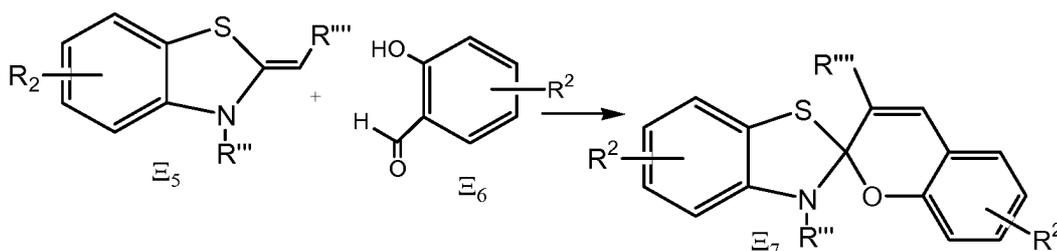
15 Secuencia de reacción X

Parte 1



20

Parte 2



25

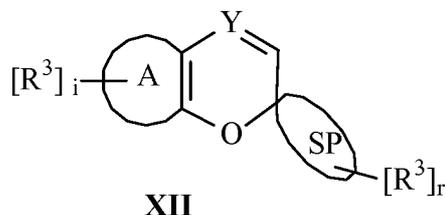
En la Parte 1 de la Secuencia de reacción X, un ortoaminotiofenol representado por la Fórmula Ξ_1 se condensa con un ácido clorhídrico representado por la Fórmula Ξ_2 , en donde R''' se selecciona entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo y arilalquilo, en un disolvente tal como, pero sin limitación, cloroformo para formar el derivado benzotiazol representado por la Fórmula Ξ_3 . El derivado benzotiazol representado por la Fórmula Ξ_3 se hace reaccionar con un haluro de alquilo, tosilato o metilsulfonato, con o sin disolventes, para formar la sal cuaternaria de benzotiazolio representada por la Fórmula Ξ_4 . La sal cuaternaria de benzotiazolio representada por la Fórmula Ξ_4 se hace reaccionar después con una base, tal como amina o hidróxido (que se muestra) para dar el derivado de benzotiazolina representado por la Fórmula Ξ_5 .

30

En la Parte 2 de la Secuencia de reacción X, el derivado de benzotiazolina representado por la Fórmula Ξ_5 se condensa con un derivado salicilaldehído sustituido con R^2 (representado por la Fórmula Ξ_6) para producir el compuesto fotocromático no térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento y representada por la Fórmula Ξ_7 . Como se ha analizado anteriormente con respecto a la Fórmula XI anterior, en el compuesto fotocromático representado por la Fórmula Ξ_7 , al menos un grupo R^2 puede ser un agente de alargamiento L o puede ser un grupo sustituido con un agente de alargamiento L.

40

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico representado por la Fórmula XII:



5 en donde:

(a) A se selecciona entre nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado;

10 (b) Y es C o N;

(c) SP es un grupo espiro seleccionado entre indolino y bencindolino; y

(d) i es un número entero seleccionado entre 0 y el número total de posiciones disponibles en A, r es un número entero seleccionado entre 0 y el número total de posiciones disponibles en SP, de forma que la suma de i + r sea al menos uno y cada R³ se selecciona independientemente en cada ocasión entre:

15

(i) un agente de alargamiento L;

(ii) hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alquilideno C₁-C₁₂, alquilidino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, halógeno y bencilo que está sin sustituir o monosustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

20

(iii) fenilo que está monosustituido en la posición *para* con al menos un sustituyente seleccionado entre: alcoxi C₁-C₇, alquilenos C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada, polioxialquilenos C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, alquilenos C₃-C₂₀ cíclicos, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, mono o poliuretano de alquilenos (C₁-C₂₀), mono o poliéster de alquilenos (C₁-C₂₀), mono o policarbonato de alquilenos (C₁-C₂₀), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromico;

25

(iv) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en donde X₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(v) -CH(X₂)(X₃), en donde X₂ y X₃ son como se ha expuesto anteriormente;

30

(vi) un grupo arilo sin sustituir, mono, di o trisustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, mono o disustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo; en donde cada sustituyente se selecciona independientemente en cada ocasión entre:

35

(A) un agente de alargamiento L; y

(B) -C(O)X₆, en donde X₆ es como se ha expuesto anteriormente;

(C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇ y un grupo arilo que está mono o disustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

40

(D) alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-C₁₂), arilalquilo (C₁-C₁₂), ariloxialquilo (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂), mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂), haloalquilo y monoalcoxi (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂);

(E) alcoxi C₁-C₁₂, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquiloalcoxi (C₁-C₁₂), arilalcoxi (C₁-C₁₂), ariloxialcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)alcoxi (C₁-C₁₂) y mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂)alcoxi (C₁-C₁₂);

45

(F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxilo, acriloxilo, metacriloxilo y halógeno;

(G) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(H) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente; y

50

(J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente;

55

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirroldinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, en donde cada sustituyente se selecciona independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(viii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v, que se han expuesto anteriormente;

(ix) un grupo representado por la Fórmula vi, que se ha expuesto anteriormente;

(x) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente;

(xi) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

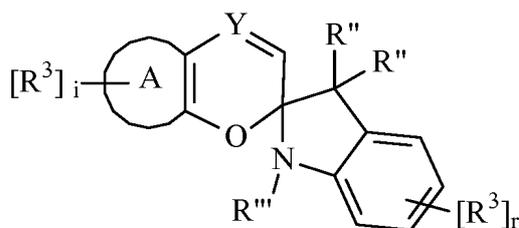
(xii) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

- (xiii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente;
 (xiv) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente; y
 (xv) los grupos R³ inmediatamente adyacentes juntos forman un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii o ix, que se han expuesto anteriormente.

5 Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el compuesto fotocromático representado por la Fórmula XII comprende al menos un agente de alargamiento (L) como se ha definido anteriormente.

10 Como se ha analizado anteriormente con respecto a los compuestos fotocromáticos generalmente representados por la Fórmula II desvelados en el presente documento, los compuestos fotocromáticos generalmente representados por la Fórmula XII pueden extenderse en cualquier posición disponible mediante sustitución con L o un grupo R³ sustituido con L, y/o en cualquier dirección deseada mediante distintas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con L o grupos R³ sustituidos con L. Por lo tanto, por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, los compuestos fotocromáticos generalmente representados por la Fórmula XII pueden extenderse sustituyendo el grupo SP con L o un grupo R³ sustituido con L y/o sustituyendo el grupo A con L o un grupo R³ sustituido con L para proporcionar una relación de absorción promedio deseada para el compuesto fotocromático.

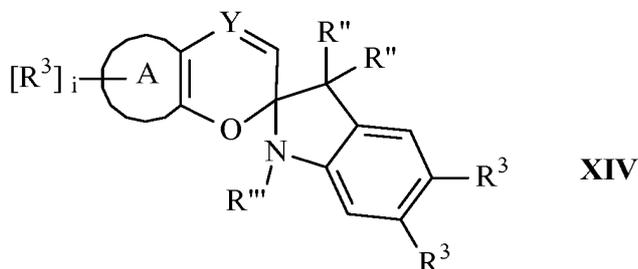
20 Como se ha analizado anteriormente en referencia a la Fórmula XII, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el grupo SP puede ser indolino. Más específicamente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el compuestos fotocromático puede representarse por la Fórmula XIII:



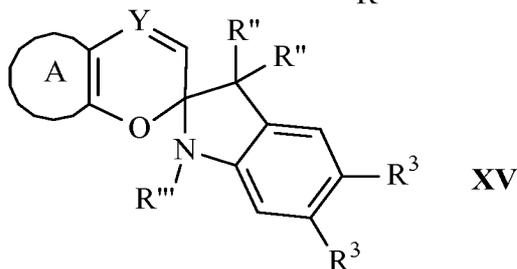
XIII

25 en donde cada R'' se selecciona independientemente en cada ocasión entre hidrógeno, un alquilo sustituido o sin sustituir, cicloalquilo, arilalquilo o juntos forman cicloalquilo que está sustituido o sin sustituir; R''' se selecciona entre un grupo alquilo, arilo o arilalquilo que está sin sustituir o sustituido con al menos uno de: (i) -CH(CN)₂ o -CH(COOX₁)₂; (ii) -CH(X₂)(X₃); y (iii) -C(O)X₂₄ (en donde X₁, X₂, X₃ y X₂₄ son como se ha definido anteriormente); y (iv) halógeno, hidroxilo, éster o amina; y en donde al menos uno de i y r es al menos 1 y al menos un R³ comprende L.

30 Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento en donde el grupo SP es indolino, el compuesto fotocromático puede representarse por al menos una de Fórmula XIV y Fórmula XV:



XIV



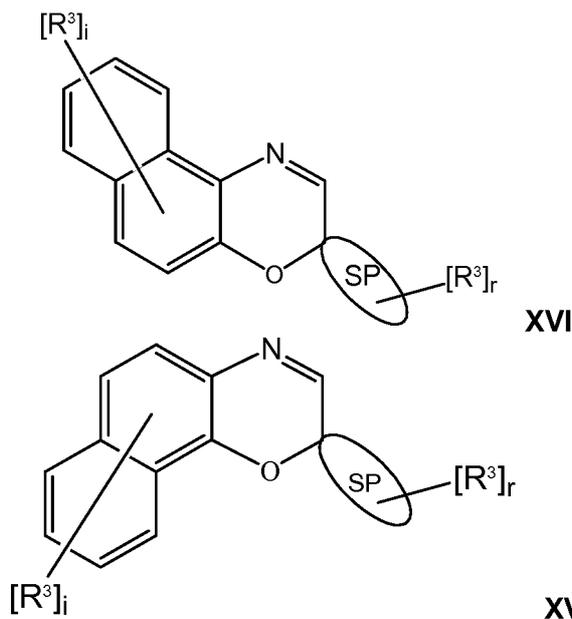
XV

en donde, para cada fórmula, al menos un R^3 comprende L. Además, de acuerdo con una realización no limitante, al menos un R^3 es L. Como se ha analizado anteriormente con respecto a la Fórmula XII, Y en las Fórmulas XIV y XV puede seleccionarse entre C o N. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, Y puede ser C y el compuesto fotocromico puede ser un espiro(indolin)pirano. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, Y puede ser N y el compuesto fotocromico puede ser una espiro(indolin)oxazina.

5

Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula XII anterior, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, A puede ser nafto, Y puede ser N y el compuesto fotocromico puede ser una espiro-naftoxazina representada por una de Fórmula XVI o Fórmula XVII:

10

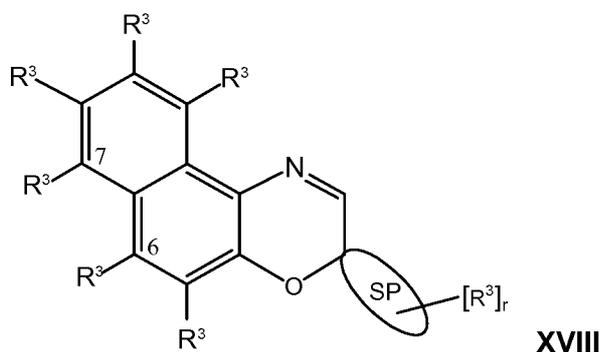


15

en donde, para cada fórmula, al menos un R^3 comprende un agente de alargamiento L. Por lo tanto, la espiro-naftoxazina de acuerdo con estas realizaciones no limitantes desveladas puede extenderse sustituyendo el grupo I con un agente de alargamiento L o un grupo R^3 sustituido con un agente de alargamiento L y/o sustituyendo la una o más de las posiciones disponibles del grupo nafto con un agente de alargamiento L o un grupo R^3 sustituido con L para proporcionar una relación de absorción promedio deseada.

20

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede representarse por la Fórmula XVIII:

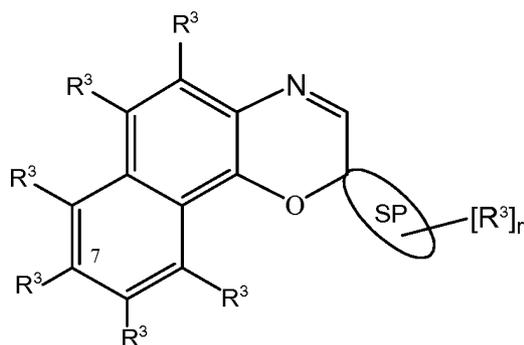


25

en donde al menos uno de: el R^3 en la posición 6 o el R^3 en la posición 7 comprende un agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, al menos uno del grupo R^3 en la posición 6 o el grupo R^3 en la posición 7 de la Fórmula XVIII es un agente de alargamiento L.

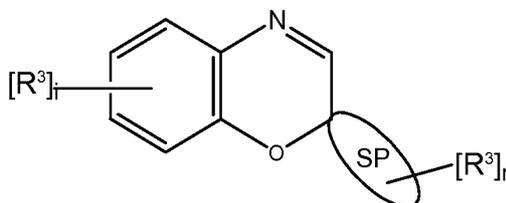
30

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico puede representarse por la Fórmula XIX:

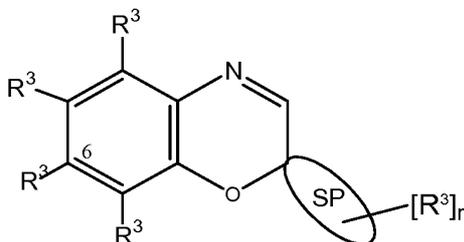
**XIX**

en donde al menos el R^3 en la posición 7 comprende un agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con una realización específica no limitante, el grupo R^3 en la posición 7 es un agente de alargamiento L.

5 Haciendo referencia de nuevo a la Fórmula XII anterior, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, A puede ser benzo, Y puede ser N y el compuesto fotocromico puede representarse por la Fórmula XX:

**XX**

10 en donde al menos un R^3 comprende un agente de alargamiento L. Más específicamente, de acuerdo con una realización no limitante, el compuesto fotocromico puede comprender la Fórmula XXI:

**XXI**

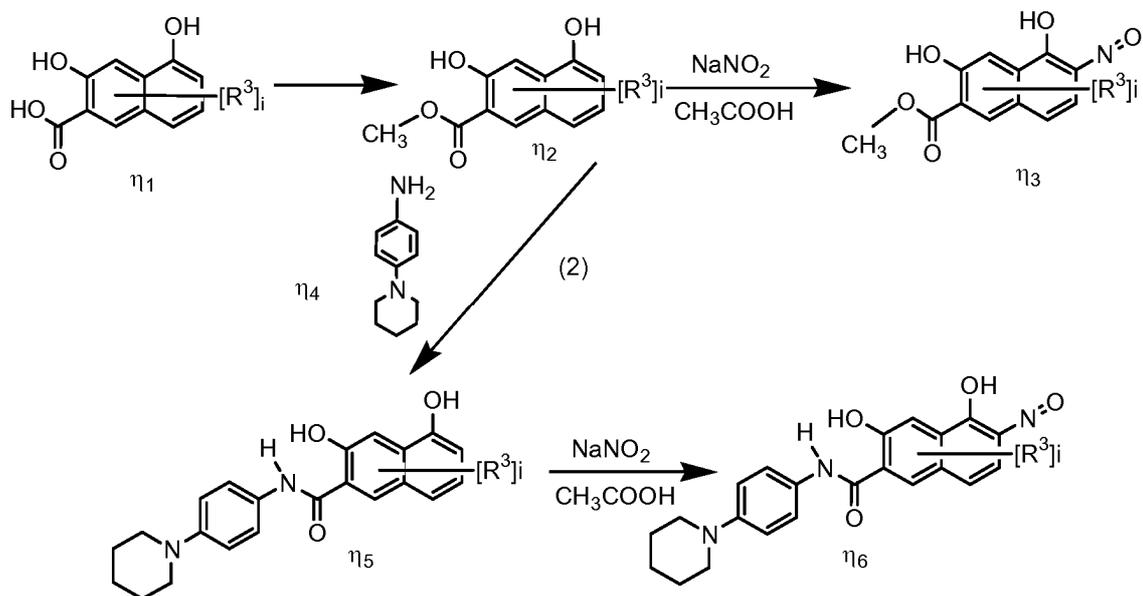
15 en donde al menos el grupo R^3 en la posición 6 comprende un agente de alargamiento L. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el grupo R^3 en la posición 6 es un agente de alargamiento L.

20 Además, el compuesto fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y generalmente representadas por la Fórmula XII puede tener una relación de absorción promedio mayor de 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el compuesto fotocromico desvelado en el presente documento y generalmente representado por la Fórmula XII puede tener una relación de absorción promedio que varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de
25 2,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Una secuencia de reacción general para sintetizar compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y generalmente representadas por la Fórmula XII y más específicamente representadas por la Fórmula XIII, en donde Y es N y SP es indolino se representa a continuación
30 en la Secuencia de reacción G.

Secuencia de reacción G

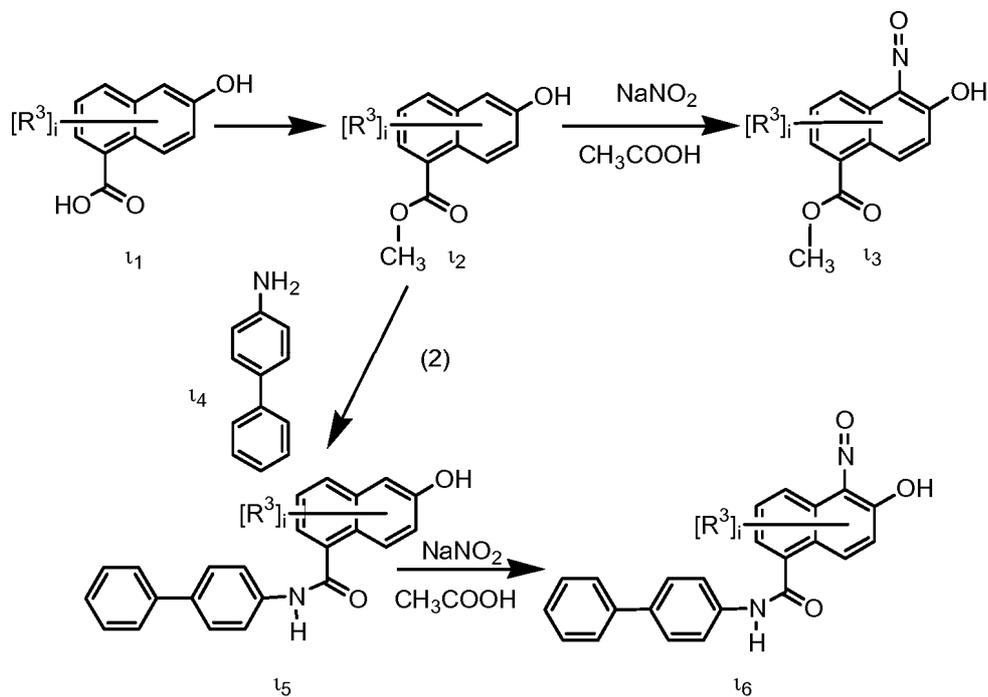
Secuencia de reacción H



- 5 Más específicamente, en la Secuencia de reacción H, el ácido carboxílico del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_1 se convierte en el éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_2 . El éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_2 puede hacerse reaccionar con nitrito sódico en presencia de ácido, tal como, pero sin limitación, ácido acético, para producir el grupo A nitroso sustituido de Fórmula η_3 . Como alternativa, como se muestra en la ruta (2), el éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_2 puede hacerse reaccionar con 4-piperidinanilina (representada por la Fórmula η_4) en condiciones básicas para producir el compuesto sustituido con L representado por la Fórmula η_5 . El compuesto sustituido con L representado por la Fórmula η_5 se somete después a la reacción de nitrosación para producir el grupo A sustituido con L y nitroso representado por la Fórmula η_6 . Además, el grupo A sustituido con L y nitroso puede sustituirse con uno o más grupos R^3 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o distinto de los L restantes.

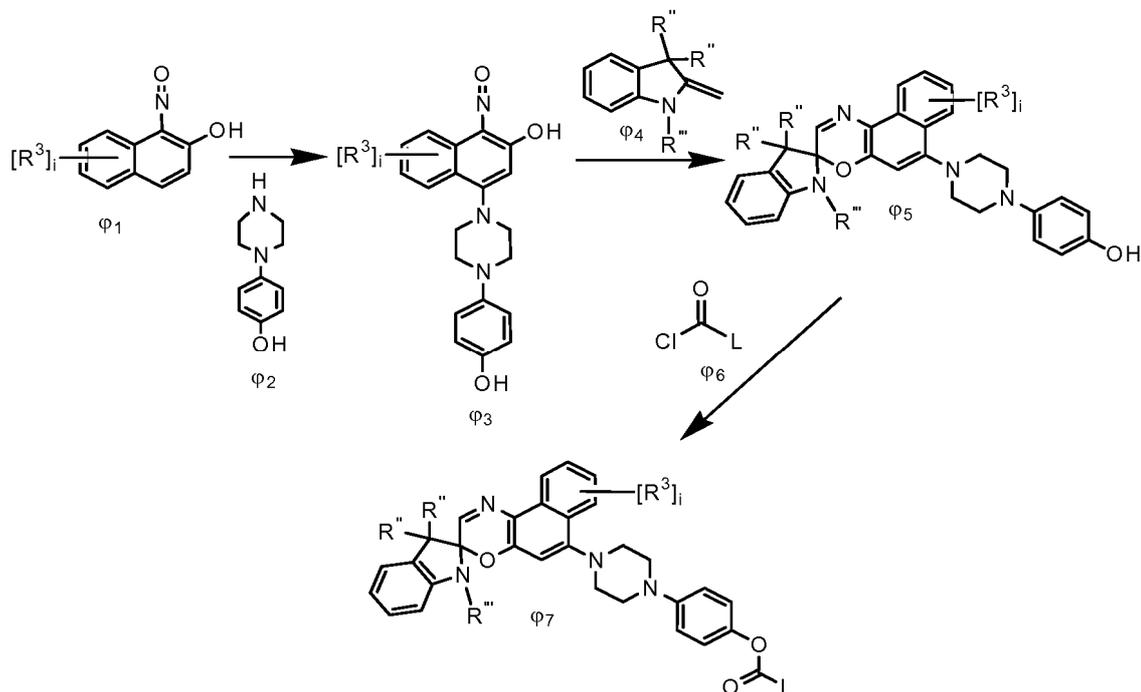
- Como se ha analizado anteriormente con respecto a la Secuencia de reacción H, en la Secuencia de reacción I (a continuación) el ácido carboxílico del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_1 se convierte en el éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_2 . El éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_2 puede hacerse reaccionar con nitrito sódico en presencia de un ácido, tal como, pero sin limitación, ácido acético, para producir el grupo A nitroso sustituido de Fórmula η_3 . Como alternativa, como se muestra en la ruta (2), el éster del grupo A hidroxilado representado por la Fórmula η_2 puede hacerse reaccionar con 4-fenil anilina (representada por la Fórmula η_4) en condiciones básicas para producir la 4-fenil anilina sustituida con L representada por la Fórmula η_5 . La 4-fenil anilina sustituida con L representada por la Fórmula η_5 se somete después a la reacción de nitrosación para producir el grupo A sustituido con L y nitroso representado por la Fórmula η_6 . Tal como se ha analizado anteriormente, los (grupos A nitroso sustituidos (sustituidos con L)), opcionalmente pueden sustituirse con uno o más grupos R^3 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o distinto de los L restantes.

Secuencia de reacción I



- 5 Las secuencias de reacción más específicas para sintetizar los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y generalmente representadas por la Fórmula XII anterior y más específicamente representadas por la Fórmula XIII anterior, en donde Y es N y SP es indolino se representan a continuación en las Secuencias de reacción J y K.
- 10 En la Secuencia de reacción J (a continuación), un nitrosofenol representado por la Fórmula φ_1 se hace reaccionar en metanol con un agente de alargamiento L, que es piperazino fenol (representado por la Fórmula φ_2), para formar el nitrosoaftol sustituido con L representado por la Fórmula φ_3 . Como se representa en la Secuencia de reacción J, el nitrosoaftol sustituido con L puede además sustituirse con uno o más grupos R, cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los restantes sustituyentes L. El nitrosoaftol sustituido con L representado por la Fórmula φ_3 después se acopla por calentamiento con la base de Fischer representada por la Fórmula φ_4 para producir la naftoxazina sustituida con L representada por la Fórmula φ_5 .

Secuencia de reacción J



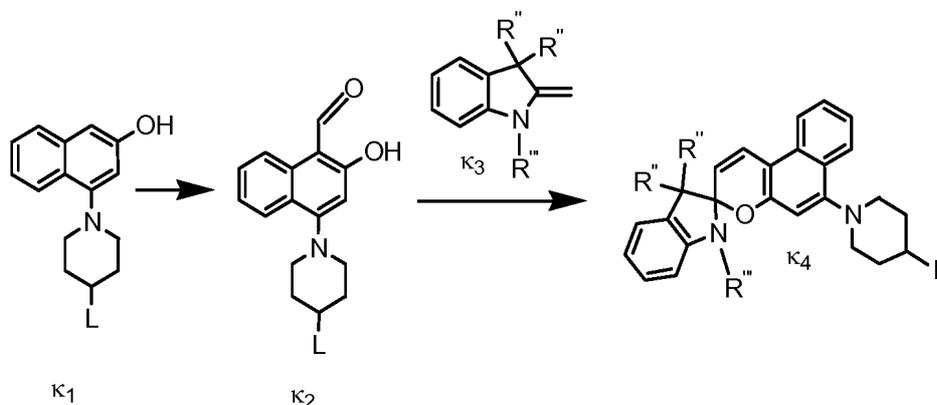
- 5 Con referencia continuada a la Secuencia de reacción J, la naftoxazina sustituida con L representada por la Fórmula φ₅ además puede extenderse haciendo reaccionar la naftoxazina sustituida con L con otro compuesto sustituido con L representado por la Fórmula φ₆ para producir una naftoxazina representada por la Fórmula 7 de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Además, como se ha analizado anteriormente y se ha representado en la Secuencia de reacción J, la naftoxazina representada por la Fórmula φ₇ opcionalmente puede sustituirse con uno o más grupos R³, comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.
- 10

Como se ha ilustrado anteriormente en la Secuencia de reacción J, generalmente después del acoplamiento del nitrosofenol con la base de Fischer, la naftoxazina resultante puede además hacerse reaccionar con uno o más de otros reactivos para extender la naftoxazina con el agente de alargamiento L. Sin embargo, los expertos en la materia apreciarán que, adicionalmente o como alternativa, antes de acoplar el nitrosofenol con la base de Fischer, el nitrosofenol puede hacerse reaccionar para sustituir el nitrosofenol con uno o más de los agentes de alargamiento L (por ejemplo como se muestra en las Secuencias de reacción H e I anteriores). Además, dichos nitrosofenoles sustituidos con L pueden acoplarse con una base de Fischer para formar una naftoxazina sustituida con L como se representa generalmente en la Secuencia de reacción K, a continuación.

15

20

Secuencia de reacción K

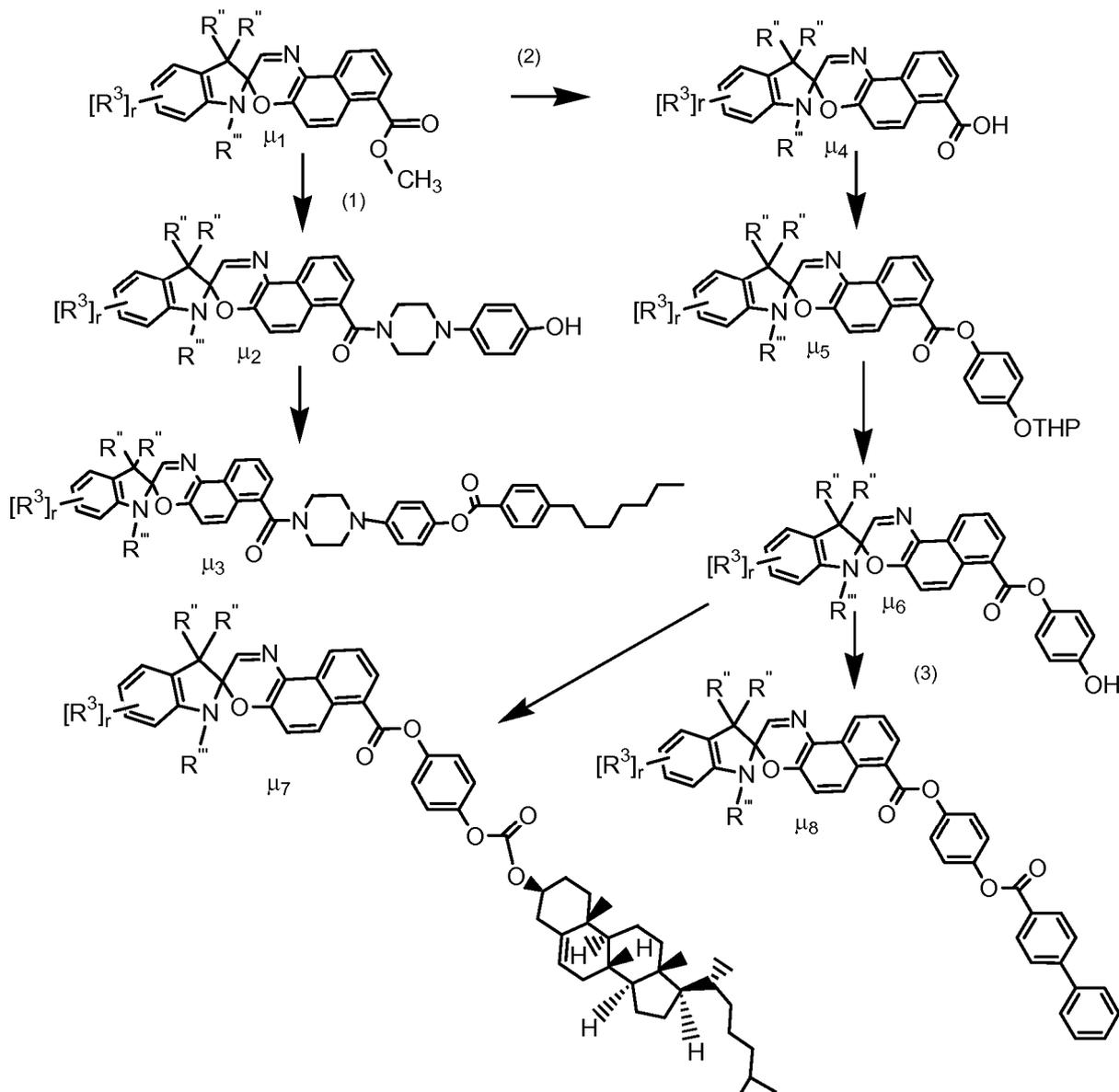


- 25 Más específicamente, en la Secuencia de reacción K, un piperidinilnaftol sustituido con L representado por la Fórmula κ₁ se hace reaccionar con trioximetano y se calienta para formar el naftol sustituido con L y formilo representado por la Fórmula κ₂. El compuesto representado por la Fórmula κ₂ se hace reaccionar después con la

base de Fischer (representada por la Fórmula μ_3) para producir el espironaftopirano sustituido con L representado por la Fórmula μ_4 de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

5 Como se ha indicado anteriormente, generalmente después de acoplar el nitrosfenol con la base de Fisher (por ejemplo como se muestra en la Secuencia de reacción J), la naftoxazina resultante puede además hacerse reaccionar con uno o más de otros reactivos para extender la naftoxazina con el agente de alargamiento L. Se proporcionan a continuación diversos ejemplos no limitantes de dicha extensión en la Secuencia de reacción generalizada M.

10 Secuencia de reacción M



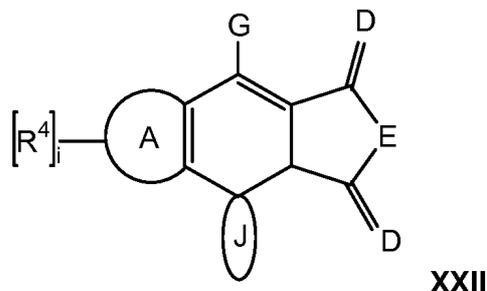
15 Más específicamente, La secuencia de reacción M representa tres rutas de adición de un agente de alargamiento L a una naftoxazina para producir las oxazinas fotocromicas de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. En la primera ruta (1), la naftoxazina representada por la Fórmula μ_1 se hace reaccionar con hidroxifenilpiperazina para producir el material representado por la Fórmula μ_2 . El material representado por la Fórmula μ_2 se benzoila con cloruro de hexilbenzoilo para producir el material representado por la Fórmula μ_3 .

20 En la segunda ruta (2), el material representado por la Fórmula μ_1 se somete a hidrólisis y se convierte en el material de Fórmula μ_4 . En una reacción de esterificación con un material similar a fenol en presencia de dicitohexilcarbodiimida en cloruro de metileno, el material representado por la Fórmula μ_4 se convierte en el material representado por la Fórmula μ_5 que tiene el grupo protector tetrahidropirano. El material representado por la Fórmula

μ_5 se desprotege con una solución diluida de ácido clorhídrico en un disolvente alcohólico, tal como, pero sin limitación, etanol, para formar el material representado por la Fórmula μ_6 . El material representado por la Fórmula μ_6 se hace reaccionar con un cloroformiato de colesterol para formar el material representado por la Fórmula μ_7 .

- 5 En la tercera ruta (3), el material representado por la Fórmula μ_6 se benzoíla con cloruro de 4-fenilbenzoilo para formar el material representado por la Fórmula μ_8 .

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico representado por la Fórmula XXII:



10

en donde

- 15 (a) A se selecciona entre nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, nafto indenocondensado, nafto heterociclocondensado y benzo heterociclocondensado;

(b) J es un anillo espiro alicíclico;

(c) cada D se selecciona independientemente entre O, N(Z), C(X₄), C(CN)₂, en donde Z se selecciona independientemente en cada ocasión entre hidrógeno, alquilo, cicloalquilo y arilo C₁-C₆;

- 20 (d) G es un grupo seleccionado entre alquilo, cicloalquilo y arilo, que puede estar sin sustituir o sustituido con al menos un sustituyente R⁴;

(e) E es -O- o es -N(R⁵)-, en donde R⁵ se selecciona entre:

- 25 (i) hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂, alquino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₁₂, alilo, halógeno y bencilo que está sin sustituir o monosustituido con al menos uno de alquilo C₁-C₁₂ y alcoxi C₁-C₁₂;

(ii) fenilo que está monosustituido en la posición *para* con al menos un sustituyente seleccionado entre: alcoxi C₁-C₇, alquilenos C₁-C₂₀ de cadena lineal o ramificada, polioxialquilenos C₁-C₄ de cadena lineal o ramificada, alquilenos C₃-C₂₀ cíclicos, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con alquilo C₁-C₄, mono o poliuretano de alquilenos (C₁-C₂₀), mono o poliéster de alquilenos (C₁-C₂₀), mono o policarbonato de alquilenos (C₁-C₂₀), polisilanileno, polisiloxanileno y mezclas de los mismos, en donde el al menos un sustituyente está conectado con un grupo arilo de un material fotocromico;

(iii) -CH(CN)₂ y -CH(COOX₁)₂, en donde X₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(iv) -CH(X₂)(X₃), en donde X₂ y X₃ son como se ha expuesto anteriormente;

- 30 (v) un grupo arilo sin sustituir, mono, di o trisustituido, tal como fenilo, naftilo, fenantrilo o pirenilo; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, 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 los sustituyentes se seleccionan independientemente en cada ocasión entre:

- 40 (A) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente;

(B) -C(O)X₆, en donde X₆ es como se ha expuesto anteriormente;

(C) arilo, haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇ y un grupo arilo que está mono o disustituido con alquilo C₁-C₁₂ o alcoxi C₁-C₁₂;

- 45 (D) alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇alquilo (C₁-C₁₂), arilalquilo (C₁-C₁₂), ariloxialquilo (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂), mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂), haloalquilo y monoalcoxi (C₁-C₁₂)alquilo (C₁-C₁₂);

(E) alcoxi C₁-C₁₂, cicloalcoxi C₃-C₇, cicloalquiloalcoxi (C₁-C₁₂), arilalcoxi (C₁-C₁₂), ariloxialcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)alcoxi (C₁-C₁₂) y mono o dialcoxiaril (C₁-C₁₂)alcoxi (C₁-C₁₂);

- 50 (F) amido, amino, mono o dialquilamino, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, hidroxi, acriloxi, metacriloxi y halógeno;

(G) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(H) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

- 55 (I) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente; y

(J) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente;

(vi) un grupo sin sustituir o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrodilnino, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, en donde cada sustituyente se selecciona independientemente entre un agente de alargamiento L, alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo, hidroxilo, amino o halógeno;

(vii) un grupo representado por una de las Fórmulas iv o v, que se han expuesto anteriormente;

(viii) un grupo representado por la Fórmula vi, que se ha expuesto anteriormente; y

(ix) un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente; y

(f) i es un número entero seleccionado entre 0 y el total de las posiciones disponibles de A y cada R⁴ se selecciona independientemente en cada ocasión entre:

(i) un grupo representado por R⁵;

(ii) -C(O)X₂₄, en donde X₂₄ es como se ha expuesto anteriormente;

(iii) -OX₇ y -N(X₇)₂, en donde X₇ es como se ha expuesto anteriormente;

(iv) -SX₁₁, en donde X₁₁ es como se ha expuesto anteriormente;

(v) un anillo que contiene nitrógeno representado por la Fórmula i, que se ha expuesto anteriormente;

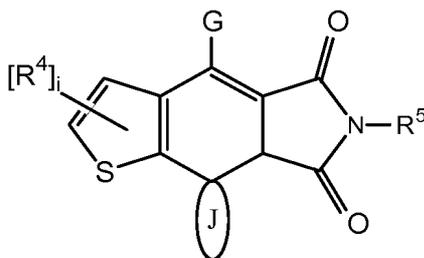
(vi) un grupo representado por una de las Fórmulas ii o iii, que se han expuesto anteriormente; y

(vii) grupos R⁴ inmediatamente adyacentes juntos forman en un grupo representado por una de las Fórmulas vii, viii o ix, que se han expuesto anteriormente.

Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el compuesto fotocromático representado por la Fórmula XXII comprende al menos un agente de alargamiento (L) como se ha definido anteriormente.

Como se ha analizado con respecto a los compuestos fotocromáticos analizados anteriormente, los compuestos fotocromáticos generalmente representados por la Fórmula XXII pueden extenderse a cualquier posición disponibles mediante sustitución con L o un grupo R⁴ sustituido con L, y/o en cualquier dirección deseada mediante diversas combinaciones de sustituciones de posiciones disponibles con L o grupos R⁴ sustituidos con L. Por lo tanto, por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, los fúlgidos desvelados en el presente documento pueden extenderse seleccionando al menos uno de D, G y al menos un R⁴ para ser L o un grupo sustituido con L, para aumentar la relación de absorción promedio del fúlgido en al menos el estado activado. Además, aunque de manera no limitante en el presente documento, como se analiza a continuación con más detalle, cuando E es -N(R⁵)-, R⁵ puede ser L o puede ser un grupo sustituido con L.

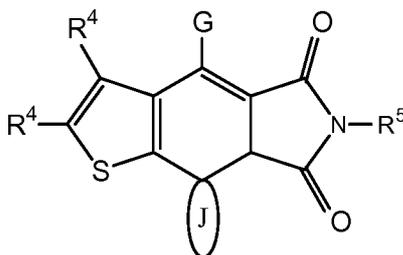
Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, A puede ser tiofeno, E puede ser -N(R⁵)-, cada D puede ser O y el compuesto fotocromático puede representarse por la Fórmula XXIII:



XXIII

en donde al menos uno de: R⁵, G o al menos un R⁴ comprende un agente de alargamiento L.

Por lo tanto, de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada, el compuesto fotocromático puede extenderse seleccionando al menos uno de R⁵, G o al menos un R⁴ para ser L o un grupo sustituido con L para aumentar la relación de absorción promedio del fúlgido en al menos el estado activado. Por ejemplo y sin limitación, de acuerdo con esta realización no limitante, el compuesto fotocromático puede representarse por la Fórmula XXIV:



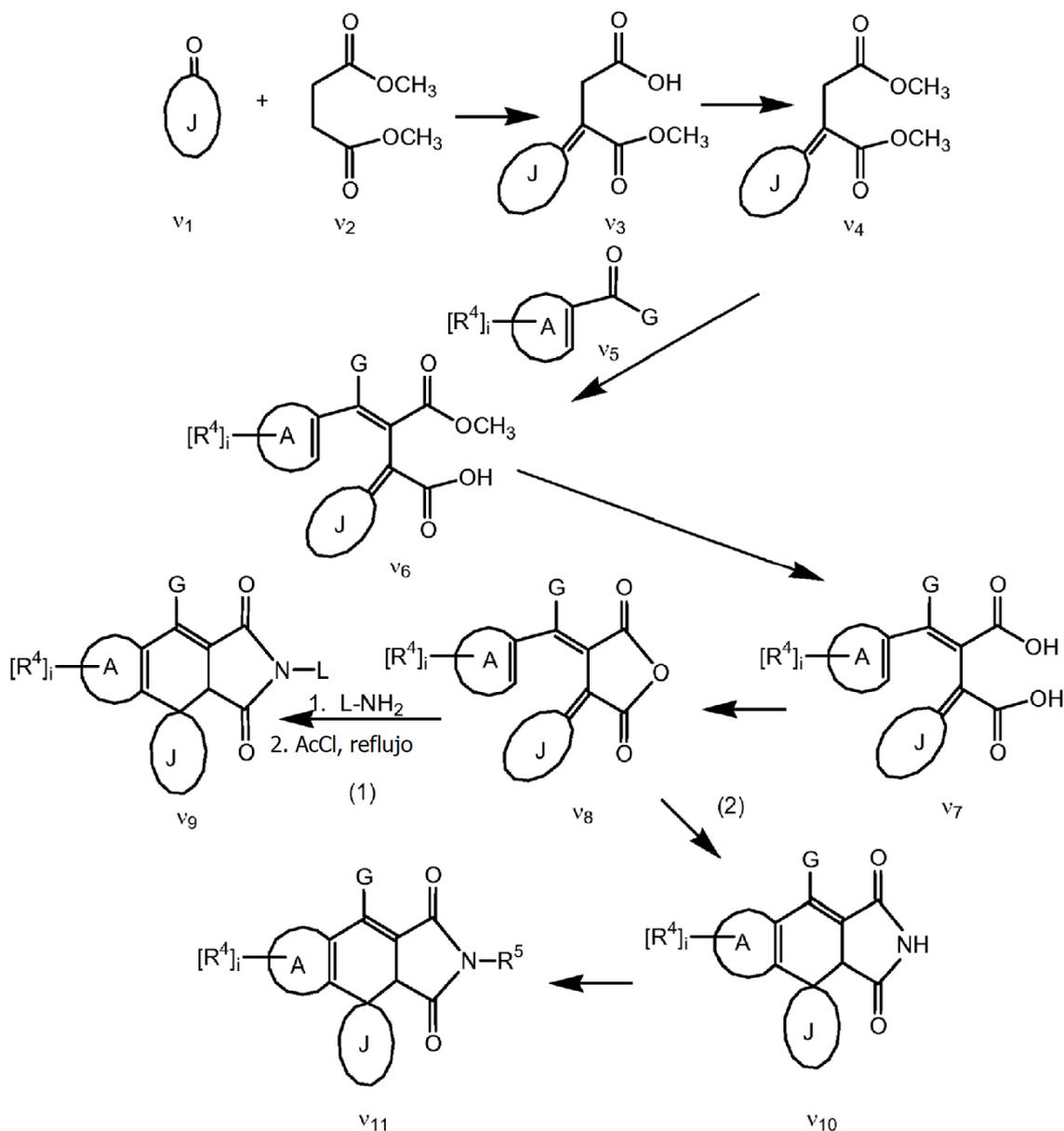
XXIV

en donde al menos uno de: R^5 , G o R^4 es un agente de alargamiento L.

Además, los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y generalmente representados por la Fórmula XXII anterior pueden tener una relación de absorción promedio de al menos 1,5 en un estado activado como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, los fúlgidos fotocromicos pueden tener una relación de absorción promedio que varía de 4 a 20, de 3 a 30 o de 2,5 a 50 en un estado activado tal como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, los fúlgidos fotocromicos pueden tener una relación de absorción promedio que varía de 1,5 a 50 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Una secuencia de reacción general para sintetizar los compuestos fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y generalmente representados por la **Fórmula XXII** anterior y más específicamente representados por la Fórmula XXIII anterior, en donde E es $-N(R^5)-$ y D es O se representa a continuación en la Secuencia de reacción N.

Secuencia de reacción N



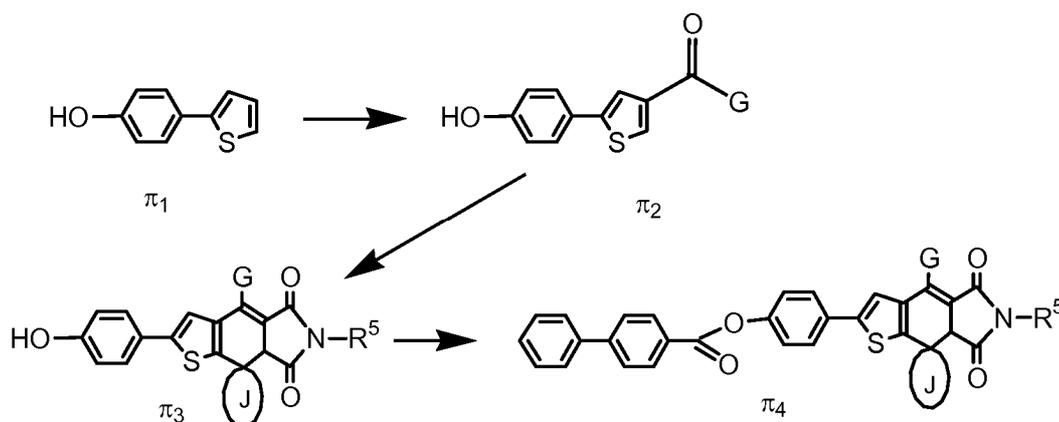
En la Secuencia de reacción N, una cetona alicíclica representada por la Fórmula v_1 se hace reaccionar con dimetil succinato representado por la Fórmula v_2 en una condensación de Stobbe para producir un producto semiéster

representado por la Fórmula v_3 . El producto semiéster representado por la Fórmula v_3 se esterifica para formar el producto diéster representado por la Fórmula v_4 . El diéster de Fórmula v_4 se hace reaccionar con un grupo A carbonil sustituido representado por la Fórmula v_5 en la condensación de Stobbe para producir el material semiéster representado por la Fórmula v_6 . Como se indica en la Fórmula v_5 , el grupo A sustituido con carbonilo también puede sustituirse con uno o más grupos R^4 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los restantes sustituyentes L. El material semiéster representado por la Fórmula v_7 se hidroliza para producir el material diácido representado por la Fórmula v_7 . El diácido de Fórmula v_7 se hace reaccionar con cloruro de acetilo en un disolvente de éter y/o tetrahidrofurano para formar el anhídrido representado por la Fórmula v_8 .

Como se muestra en la ruta (1), el anhídrido de Fórmula v_8 puede hacerse reaccionar un agente de alargamiento L sustituido con amino y posteriormente hacerse reaccionar con cloruro de acetilo en condiciones de reflujo para producir el compuesto de fulgimida fotocromico representado por la Fórmula v_9 de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento. Como alternativa, como se muestra en la ruta (2), el anhídrido de Fórmula v_8 puede hacerse reaccionar con amoníaco seguido de cloruro de acetilo para producir el compuesto de fúlgido fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y representadas por la Fórmula v_{10} . Además, el compuesto de fúlgido fotocromico de Fórmula v_{10} también puede hacerse reaccionar con un reactivo adecuado para formar el compuesto de fúlgido fotocromico de Fórmula v_{11} de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en donde el nitrógeno está sustituido con un grupo R^5 . Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el grupo R^5 puede ser un agente de alargamiento L o puede comprender un grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L.

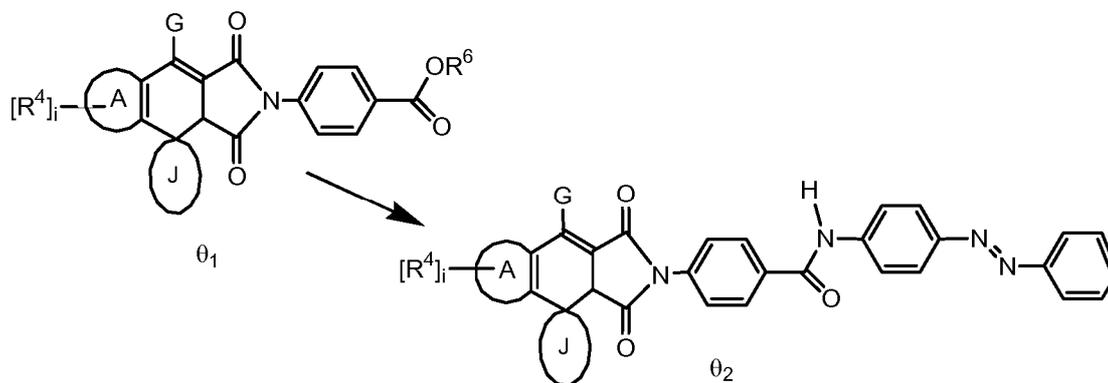
Las secuencias de reacción P, Q y T ilustran tres esquemas de reacción generales para sustituir un agente de alargamiento L en distintas localizaciones en un fúlgido.

Secuencia de reacción P



En la Secuencia de reacción P, el compuesto hidroxilado representado por la Fórmula π_1 se somete a la reacción Friedel-Crafts para formar el grupo sustituido con carbonilo representado por la Fórmula π_2 . El material representado por la Fórmula π_2 se hace reaccionar como se ha descrito anteriormente para el material representado por la Fórmula π_5 en la Secuencia de reacción N para formar el fúlgido tiofenocondensado sustituido con hidroxifenilo representado por la Fórmula π_3 en la Secuencia de reacción P. El fúlgido representado por la Fórmula π_3 se benzoila con cloruro de 4-fenilbenzoilo para formar el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento y representada por la Fórmula π_4 . En referencia adicional a la Fórmula XXII anterior, como se muestra en la Fórmula π_4 , el grupo A es tiofeno que está sustituido con un agente de alargamiento L. Como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes (y como se muestra a continuación en la Secuencia de reacción Q), el grupo R^5 en la Fórmula π_4 puede ser un agente de alargamiento L o puede comprender otro grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L. Además, el grupo G también puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L (por ejemplo, como se muestra a continuación en la Secuencia de reacción T).

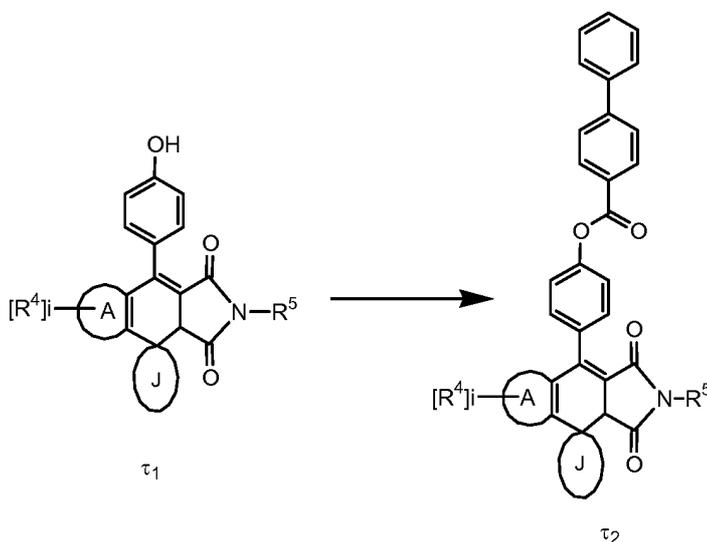
Secuencia de reacción Q



5 En la Secuencia de reacción Q, el fúlgido representado por la Fórmula θ_1 puede producirse de acuerdo con la Secuencia de reacción N con modificaciones adecuadas que reconocerán los expertos en la materia. En referencia adicional a la Fórmula XXIII anterior, en la Fórmula θ_1 , el grupo R^5 unido al átomo de nitrógeno es un metiléster del ácido *para*-amino benzoico. El metiléster del ácido *para*-amino benzoico se hace reaccionar después con 4-aminodiazobenceno, para formar el compuesto fotocromico térmicamente reversible representado por la Fórmula θ_2

10 de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento. Como se ha analizado anteriormente en referencia a la Fórmula XXIII (anterior), el grupo R^5 puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con L. Además, como se ha analizado anteriormente (y como se ha representado en la Secuencia de reacción P anterior) el grupo A del compuesto fotocromico térmicamente reversible representado por la Fórmula θ_2 , opcionalmente pueden sustituirse con uno o más grupos R^4 , cada uno de los cuales puede comprender un agente de alargamiento L que es igual o diferente a los restantes sustituyentes L. Además, como se muestra a continuación en la Secuencia de reacción de reacción T (a continuación), el grupo G en la Fórmula θ_2 también puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con un agente de alargamiento L.

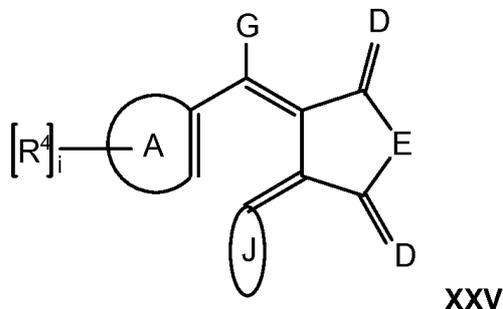
20 Secuencia de reacción T



25 En la Secuencia de reacción T, el fúlgido representado por la Fórmula τ_1 puede producirse de acuerdo con la Secuencia de reacción N con modificaciones adecuadas que reconocerán los expertos en la materia. El fúlgido representado por la formula τ_1 , puede hacerse reaccionar después con cloruro de *para*-amino benzoilo para formar el compuesto fotocromico térmicamente reversible de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento y representado por la Fórmula τ_2 . Como se ha analizado anteriormente (y se ha representado en la Secuencia de reacción Q anterior), el grupo R^5 del compuesto fotocromico térmicamente reversible representado por la Fórmula τ_2 puede ser un agente de alargamiento L o puede ser otro grupo sustituyente que está sustituido con L. Además, como se ha analizado anteriormente (y como se ha representado en la Secuencia de reacción P anterior) el grupo A del compuesto fotocromico térmicamente reversible representado por la Fórmula τ_2 , opcionalmente pueden sustituirse con uno o más grupos R^4 , comprendiendo cada uno de ellos un agente de alargamiento L que es igual o diferente para los L restantes.

Como se ha indicado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los grupos fotocromicos (PC) pueden ser grupos fotocromicos no térmicamente reversibles. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el grupo fotocromico puede ser un fúlgido no térmicamente reversible representado por la Fórmula XXV:

5



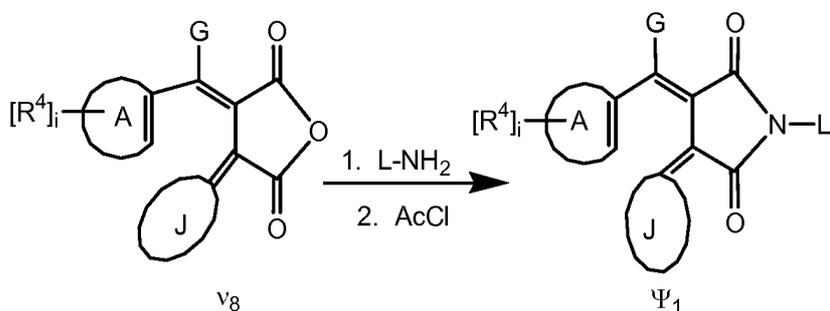
De acuerdo con esta realización no limitante, A, R⁴, i, J, G, D y E son como se ha expuesto anteriormente con respecto a la Fórmula XXII y siempre que el compuesto fotocromico no térmicamente reversible comprenda al menos un agente de alargamiento L tal como se ha definido anteriormente.

10

Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, una secuencia de reacción general para formar un compuesto fotocromico no térmicamente reversible representado por la Fórmula XXV es análoga a la de la Secuencia de reacción N expuesta anteriormente, excepto que (como se muestra a continuación en la Secuencia de reacción Y) el anhídrido de Fórmula v₈ puede hacerse reaccionar con un agente de alargamiento L sustituido con amino y posteriormente se hace reaccionar con cloruro de acetilo en condiciones de reflujo para producir el compuesto fulgimida fotocromico no térmicamente reversible representado por la Fórmula Ψ₁ de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento.

15

20 Secuencia de reacción Y



Además, el compuesto fulgimida fotocromico no térmicamente reversible representado por la Fórmula v₁ puede sustituirse con un agente de alargamiento L en secuencias de reacción similares a las Secuencias de reacción P, Q y T (anteriores) con modificaciones adecuadas de los materiales de partida basadas en la divulgación anterior, que serán evidentes para los expertos en la materia.

25

Otra realización no limitante proporciona un compuesto fotocromico seleccionado entre:

30

- (a) 3-fenil-3-(4-(4-piperidinopiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazina)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1''-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (f) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-bencilpiperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (g) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(piperadin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (h) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (i) 1,3,3-trimetil-6'-(4-etoxycarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[indolina-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

45

Los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede usarse en diversas aplicaciones para proporcionar propiedades fotocromicas y/o dicroicas.

5 Una realización no limitante proporciona un artículo fotocromico que comprende un material hospedador orgánico y una cantidad fotocromica del compuesto fotocromico que comprende al menos un grupo fotocromico seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L como se ha definido anteriormente y unido a al menos un grupo fotocromico, conectado a al menos una parte del material hospedador orgánico. Como se usa en el presente documento, el término "conectado a" significa en contacto directo con un objeto o contacto
10 indirecto con un objeto a través de una o más estructuras o materiales diferentes, al menos uno de los cuales está en contacto directo con el objeto. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el compuesto fotocromico puede conectarse a al menos una parte del material hospedador por incorporación en el material hospedador o por aplicación sobre el material hospedador, por ejemplo, como parte de un revestimiento o capa.

15 Los ejemplos no limitantes de materiales hospedadores orgánicos que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen materiales poliméricos, por ejemplo, homopolímeros y copolímeros, preparados a partir de los monómeros y mezclas de monómeros desvelados en la patente de los Estados Unidos 5.962.617 y en la patente de los Estados Unidos 5.658.501 desde la columna 15, línea 16 a la columna 28, línea 17. Por ejemplo, dichos materiales poliméricos pueden ser materiales poliméricos
20 termoplásticos o termoestables, pueden ser transparentes u ópticamente transparentes y pueden tener cualquier índice de refracción requerido. Los ejemplos no limitantes de dichos monómeros y polímeros desvelados incluyen: monómeros de poliol(alil carbonato), por ejemplo, carbonatos de alil diglicol tales como bis(alil carbonato) de dietilenglicol, cuyo monómero se comercializa con el nombre comercial CR-39 de PPG Industries, Inc.; polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea-uretano), que se preparan, por ejemplo, por la reacción de un prepolímero de
25 poliuretano y un agente de curación de diamina, una composición para dicho polímero se comercializa con la marca comercial TRIVEX de PPG Industries, Inc.; monómero de carbonato terminado con poliol(met)acrilolilo; monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de metacrilato de fenol etoxilado; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de triacrilato de propano trimetilol etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de acrilato de uretano; poli(dimetilacrilato de bisfenol A etoxilado); poli(acetato de vinilo); poli(alcohol de vinilo); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); polietileno;
30 polipropileno; poliuretanos; politiuretanos; policarbonatos termoplásticos, tales como resina unida a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, comercializándose uno de dichos materiales con el nombre comercial LEXAN; poliésteres, tales como el material comercializado con el nombre comercial MYLAR; tereftalato de poli(etileno); polivinil butiral; metacrilato de poli(metilo), tal como el material comercializado con el nombre comercial PLEXIGLAS y los polímeros preparados por reacción de isocianatos polifuncionales con politioles o monómeros de poliepisulfuro, ya sea homopolimerizados o co y/o terpolimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisocianatos y monómeros opcionalmente etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo que contienen halogenados aromáticos. También se contemplan copolímeros de dichos monómeros y mezclas de los polímeros y copolímeros descritos con otros polímeros, por ejemplo, para formar copolímeros en bloque o productos de red interpenetrantes.

40 De acuerdo con una realización no limitante específica, el material hospedador orgánico se selecciona entre poli(acrilatos), polimetacrilatos, polimetacrilatos de alquilo (C₁-C₁₂), polioxi(metacrilatos de alquilenol), poli(metacrilatos de fenol alcoxilado), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato acetato de celulosa, butirato acetato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno),
45 poli(vinilpirrolidona), poli((met)acrilamida), poli(dimetil acrilamida), poli(metacrilato de hidroxietilo), poli(ácido (met)acrílico), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiuretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(metilmetacrilato de estireno), copoli(estireno acrilonitrilo), polivinilbutiral y polímeros de miembros del grupo que consiste en monómeros poliol(alil carbonato), monómeros monofuncionales de acrilato, monómeros monofuncionales de metacrilato, monómeros polifuncionales de acrilato, monómeros polifuncionales de metacrilato, monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de alcohol polihídrico alcoxilados y monómeros de dialilideno pentaeritritol.

De acuerdo con otra realización no limitante específica, el material hospedador orgánico es un homopolímero o un copolímero de un monómero o monómeros seleccionados entre acrilatos, metacrilatos, metacrilato de metilo, bis-
55 metacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, acetato de vinilo, vinilbutiral, uretano, tiouretano, bis(alil carbonato) de dietilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, diisopropenil benceno y triacrilato de trimetilol propano etoxilado.

Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el material hospedador orgánico puede formar un elemento óptico o una parte del mismo. Los ejemplos no limitantes elementos
60 ópticos incluyen elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas y espejos. Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa que pertenece o está asociado con la luz y/o la visión. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el elemento o dispositivo óptico puede seleccionarse entre elementos y dispositivos oftálmicos, elementos y dispositivos de
65 visualización, ventanas, espejos y elementos y dispositivos pasivos de celdas de cristal líquido.

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, incluyendo las lentes de visión sencilla o de visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas o no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger o mejorar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo sin limitación, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento y lentes o visores protectores. Como se usa en el presente documento el término "visualización" significa la representación visible o legible por máquinas de la información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Los ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, incluyendo sin limitación, marcas de seguridad y marcas de autenticación. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias, filtros, persianas e interruptores ópticos para automóviles y aviones. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja de forma especular una gran fracción de luz incidente.

Por ejemplo, en una realización no limitante, el material hospedador orgánico es un elemento oftálmico y más particularmente, es una lente oftálmica.

Además, se contempla que los compuestos fotocromáticos desvelados en el presente documento puedan usarse solos o junto con al menos otro compuesto fotocromático orgánico complementario que tiene al menos una absorción máxima activada dentro del intervalo de 300 nm a 1000 nm, ambos incluidos (o sustancias que lo contengan). Por ejemplo, el compuesto fotocromático desvelado en el presente documento puede combinarse con al menos otro compuesto fotocromático orgánico de manera que la combinación del compuesto fotocromático, cuando se activa, muestra un tono deseado. Los ejemplos no limitantes de compuestos fotocromáticos convencionales adecuados incluyen los piranos, oxazinas, fúlgidos y fulgimidas fotocromáticas expuestos anteriormente. Otros compuestos fotocromáticos complementarios incluyen, por ejemplo, ditizonatos metálicos fotocromáticos, por ejemplo ditizonato de mercurio, que se describen en la patente de los Estados Unidos n.º 3.361.706.

Por ejemplo, se contempla que los compuestos fotocromáticos desvelados en el presente documento puedan usarse solos o junto con otro compuesto fotocromático orgánico convencional (como se ha analizado anteriormente), en cantidades o proporciones tales que el material hospedador orgánico en el cual se incorporan los compuestos fotocromáticos, o sobre el cual se aplican los materiales hospedadores orgánicos, puede mostrar un color o colores deseados, ya se encuentre en un estado activado o en un estado "blanqueado". De este modo, la cantidad de compuestos fotocromáticos usados no es crítica siempre que esté presente una cantidad suficiente para producir el efecto fotocromático deseado. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "cantidad fotocromática" se refiere a la cantidad del compuesto fotocromático necesaria para producir el efecto fotocromático deseado.

Otra realización no limitante proporciona un artículo fotocromático que comprende un sustrato y un revestimiento al menos parcial de una composición de revestimiento que tiene una cantidad fotocromática de un compuesto fotocromático que comprende (a) al menos un grupo fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L y unido al al menos un grupo fotocromático, conectado con al menos una porción de al menos una superficie del mismo del sustrato. Además, aunque de manera no limitante en el presente documento, al menos una porción del revestimiento al menos parcial puede estar al menos parcialmente configurado. Como se usa en el presente documento, el término "configurado" significa fijado en una orientación deseada.

Por ejemplo, de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada, la composición de revestimiento puede seleccionarse entre, sin limitación, composiciones de revestimiento poliméricas, pinturas y tintas. Además, además de los compuestos fotocromáticos desvelados en el presente documento, las composiciones de revestimiento de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes pueden comprender además al menos otros compuestos fotocromáticos orgánicos convencionales que tienen al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 300 nm a 1000 nm, ambos incluidos.

Los ejemplos no limitantes de sustratos adecuados a los que se puede aplicar la composición de revestimiento que comprende la cantidad fotocromática de los compuestos fotocromáticos incluyen vidrio, mampostería, materiales textiles, cerámicas, metales, madera, papel y materiales orgánicos poliméricos. Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos poliméricos adecuados se han expuesto anteriormente.

Otras realizaciones no limitantes más proporcionan elementos ópticos que comprenden un sustrato y un revestimiento al menos parcial que comprende al menos un compuesto fotocromático que comprende (a) al menos un grupo fotocromático seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L y unido al al menos un grupo fotocromático, conectado a al menos una porción del sustrato. Los ejemplos no limitantes de elementos ópticos incluyen, elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas y espejos. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el elemento óptico es un elemento oftálmico y el sustrato es un sustrato oftálmico seleccionados entre lentes correctoras y no correctoras, lentes parcialmente formadas y preformas de lentes.

Aunque sin limitarse al presente documento, los elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender cualquier cantidad del compuesto fotocromico necesaria para conseguir las propiedades ópticas deseadas, tales como, pero sin limitación, propiedades fotocromicas y propiedades dicroicas.

5 Otros ejemplos no limitantes de sustratos que son adecuados para su uso junto con las realizaciones no limitantes anteriores incluyen sustratos no teñidos, sustratos teñidos, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos teñidos, sustratos de polarización lineal, sustratos de polarización circular, sustratos de polarización elíptica y sustratos reflectantes. Como se usa en el presente documento en referencia a los sustratos el término "no teñido" significa sustratos que están esencialmente libres de adiciones de agentes colorantes (tales como, pero sin limitación, tintes convencionales) y que tienen un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica. Además, en referencia a los sustratos, el término "teñido" significa sustratos que tienen un agente colorante añadido (tal como, pero sin limitación, tintes convencionales) y un espectro de absorción para radiación visible que no varía significativamente en respuesta a radiación actínica.

15 Como se usa en el presente documento el término "polarización lineal", en referencia a sustratos, se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar linealmente la radiación (es decir, confinar las vibraciones del vector eléctrico de las ondas de luz a una dirección). Como se usa en el presente documento el término "polarización circular" en referencia a los sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar circularmente la radiación. Como se usa en el presente documento el término "polarización elíptica" en referencia a sustratos se refiere a sustratos que están adaptados para polarizar elípticamente la radiación. Como se usa en el presente documento con el término "fotocromico", en referencia a sustratos, se refiere a sustratos que tienen un espectro de absorción para radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica y que es reversible térmicamente. Además, como se usa en el presente documento en referencia a sustratos, la expresión "fotocromicamente teñido" significa sustratos que contienen un agente colorante añadido así como un compuesto fotocromico y que tienen un espectro de absorción para radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica y es reversible térmicamente. De este modo por ejemplo, en una realización no limitante, el sustrato fotocromico teñido puede tener un primer color característico del agente colorante y un segundo color característico de la combinación del agente colorante y el compuesto fotocromico cuando se expone a radiación actínica.

30 Una realización no limitante específica proporciona un elemento óptico que comprende un sustrato y un revestimiento al menos parcial que comprende al menos un compuesto fotocromico que comprende (a) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L y unido al al menos un grupo fotocromico conectado a al menos una porción del sustrato. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el al menos un compuesto fotocromico reversible térmicamente puede ser un compuesto dicroico fotocromico que tiene una relación de absorción promedio mayor de 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

35 Tal como se ha analizado anteriormente, los elementos ópticos de acuerdo con distintas realización no limitantes desveladas en el presente documento pueden ser elementos de visualización, tales como, pero sin limitación, pantallas, monitores y elementos de seguridad. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un elemento de visualización que comprende un primer sustrato que tiene una primera superficie, un segundo sustrato que tiene una segunda superficie, en donde la segunda superficie del segundo sustrato está em frente y separada de la primera superficie del primer sustrato de tal forma que se define un espacio; y un material fluido que comprende al menos un compuesto fotocromico que comprende a) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L y unido al al menos un grupo fotocromico situado dentro del hueco definido entre la primera superficie del primer sustrato y la segunda superficie del segundo sustrato. Además, el al menos un compuesto fotocromico puede ser un compuesto fotocromico dicroico que tiene una relación de absorción promedio mayor de 2,3 en un estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

40 Además, de acuerdo con esta realización no limitante, los sustratos primero y segundo pueden seleccionarse independientemente entre sustratos no teñidos, sustratos teñidos, sustratos fotocromicos, sustratos fotocromicos teñidos, sustratos de polarización lineal, sustratos de polarización circular, sustratos de polarización elíptica y sustratos reflectantes.

45 Otra realización no limitante proporciona un elemento de seguridad que comprende un sustrato y al menos un compuesto fotocromico que comprende (a) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre piranos, oxazinas y fúlgidos; y (b) al menos un agente de alargamiento L unido al al menos un grupo fotocromico conectado a al menos una porción del sustrato. Los ejemplos no limitantes de elementos de seguridad incluyen marcas de seguridad y marcas de autenticación que se conectan a al menos una porción del sustrato, tales como y sin limitación: tarjetas de acceso y pases, por ejemplo, entradas, insignias, tarjetas de identificación o membresía, tarjetas de débito, etc.; instrumentos negociables e instrumentos no negociables, por ejemplo, letras de cambio, cheques, bonos, billetes, certificados de depósito, certificados de acciones, etc.; documentos gubernamentales, por ejemplo, monedas, licencias, tarjetas de identificación, tarjetas de beneficio, visados, pasaportes, certificados oficiales, escrituras, etc.;

bienes de consumo, por ejemplo, software, discos compactos ("CD"), discos de video digital ("DVD"), accesorios, electrónica de consumo, artículos deportivos, coches, etc.; tarjetas de crédito; y etiquetas para mercancías, etiquetas y envases.

5 Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con esta realización no limitante, el elemento de seguridad puede conectarse a al menos una porción de un sustrato seleccionado entre un sustrato transparente y un sustrato reflectante. Como alternativa, de acuerdo con ciertas realizaciones no limitantes en donde se requiere un sustrato reflectante, si el sustrato no es reflectante o suficientemente reflectante para la aplicación prevista, puede aplicarse primero un material reflectante a al menos una porción del sustrato antes de que la marca de seguridad se aplique al mismo. Por ejemplo, puede aplicarse un revestimiento de aluminio reflectante a la al menos una porción del sustrato antes de la formación del elemento de seguridad sobre el mismo. Aún más, el elemento de seguridad puede conectarse a al menos una porción de un sustrato seleccionado entre sustratos no teñidos, sustratos teñidos, sustratos fotocromáticos, sustratos fotocromáticos teñidos, sustratos de polarización lineal, de polarización circular y de polarización elíptica.

15 Además, de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada, el al menos compuesto fotocromático puede ser un compuesto fotocromático dicroico térmicamente reversible que tiene una relación de absorción promedio mayor de 2,3 en el estado activado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

20 Además, el elemento de seguridad de acuerdo con la realización no limitante anteriormente mencionada comprende uno o más revestimientos adicionales o láminas para formar un elemento de seguridad reflectante multicapa con características dependientes del ángulo de visión según se describe en la patente de los Estados Unidos 6.641.874.

25 Los artículos fotocromáticos y los elementos ópticos descritos anteriormente pueden formarse por métodos conocidos en la técnica. Aunque sin limitarse al presente documento, se contempla que los compuestos fotocromáticos desvelados en el presente documento pueden conectarse a un sustrato u hospedador por incorporación en el material hospedador o aplicación sobre el hospedador o sustrato, tal como en forma de un revestimiento.

30 Por ejemplo, el compuesto fotocromático dicroico puede incorporarse en un material hospedador orgánico por disolución o dispersión del compuesto fotocromático dentro del material hospedador, por ejemplo, fundición *in situ* añadiendo el compuesto fotocromático al material hospedador monomérico antes de la polimerización, embebiendo el compuesto fotocromático dentro del material hospedador por inmersión del material hospedador en una solución caliente del compuesto fotocromático o por transferencia térmica. Como se usa en el presente documento el término "embeber" incluye la permeación del compuesto fotocromático solo en el material hospedador, la transferencia asistida por solvente del compuesto fotocromático en un polímero poroso, la transferencia de fase de vapor y otros métodos de transferencia.

40 Además, el compuesto fotocromático desvelado en el presente documento puede aplicarse al material hospedador orgánico u otro sustrato como parte de una composición de revestimiento (como se ha analizado) o una lámina que comprende un compuesto fotocromático. Como se usa en el presente documento el término "revestimiento" significa una película de soporte derivada de una composición fluida, que puede tener o no un espesor uniforme. Como se usa en el presente documento, el término "lámina" significa una película preformada que tiene un espesor generalmente uniforme y capaz de autosustentarse.

45 Los métodos no limitantes de aplicación de composiciones de revestimiento que comprenden los compuestos fotocromáticos desvelados en el presente documento incluyen los métodos conocidos en la técnica para aplicar revestimientos, tales como, revestimiento por centrifugado, revestimiento por pulverización, revestimiento por pulverización y centrifugado, revestimiento de cortina, revestimiento de flujo, revestimiento por inmersión, moldeo por inyección, fundición, revestimiento con rodillo, revestimiento con alambre y sobremoldeado. De acuerdo con una realización no limitante, se aplica un revestimiento que comprende el compuesto fotocromático a un molde y el sustrato se forma sobre la superficie del revestimiento (es decir sobremoldeado). De manera adicional o como alternativa, primero puede aplicarse una composición de revestimiento sin el compuesto fotocromático al sustrato o material hospedador orgánico usando cualquiera de las técnicas anteriormente mencionadas y posteriormente embeberse con el compuesto fotocromático como se ha descrito anteriormente.

55 Los métodos no limitantes para la aplicación de láminas que comprenden el compuesto fotocromático desvelado en el presente documento a un sustrato incluyen, por ejemplo, al menos uno de:

60 laminación, fusión, fundición en molde y unión adhesiva de la lámina polimérica a la al menos una porción del sustrato. Tal como se usa en el presente documento, la fundición en molde incluye diversas técnicas de fundición, tales como, pero sin limitación: sobremoldeado, en donde la lámina se coloca en un molde y el sustrato se forma (por ejemplo por fundición) sobre al menos una porción del sustrato; y moldeo por inyección, en donde el sustrato se forma alrededor de la lámina. Además, se contempla que el compuesto fotocromático puede aplicarse a la lámina como un revestimiento, incorporado en la lámina por embebimiento o por otros métodos adecuados, ya sea antes o después de aplicar la lámina al sustrato.

Además, tal como se ha analizado anteriormente, los compuestos fotocromicos desvelados en el presente documento pueden incorporarse o aplicarse solos o en combinación con al menos otro compuesto fotocromico orgánico convencional, el cual también puede aplicarse o incorporarse en los materiales hospedadores y sustratos tal como se ha descrito anteriormente.

5

Ejemplos

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

10

Ejemplo 1 (ejemplo de referencia)

Etapa 1

15 Se le añadieron 4-fluorobenzofenona (64,5 g) y dimetilsulfóxido anhidro (DMSO) (200 ml) a un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió 1-fenilpiperazina (36,2 g) y la suspensión se calentó a 180 °C. Después de 2 horas, se retiró el calor y la mezcla se vertió en 4 litros de agua. El precipitado se recogió por filtración al vacío, se lavó con agua, se secó al vacío y se recristalizó en acetona/metanol. Los datos de la CG/EM mostraron que el producto resultante (55 g, 89 % de rendimiento), recuperado en forma de cristales de color blanquecino, tiene una estructura consistente con 4-(4-fenilpiperazin-1-il)benzofenona.

20

Etapa 2

25 Se le añadieron 4-(4-fenilpiperazin-1-il)benzofenona (55 g) de la Etapa 1 y dimetilformamida (DMF) (300 ml, saturado con acetileno) a un matraz de reacción. Se añadió a la mezcla una suspensión de acetilida sódica (64 g de una suspensión al 18 por ciento en peso en tolueno, obtenida en Aldrich) con agitación. Después de 20 minutos, la reacción se vertió en una mezcla agitada de agua desionizada (3 l) y hexanos (500 ml). El sólido formado se recogió por filtración al vacío y se secó al vacío. Un espectro RMN mostró que el producto final (59 g, 99,7 % de rendimiento), un polvo de color blanquecino, tenía una estructura consistente con 1-fenil-1-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil-prop-2-in-1-ol.

30

Etapa 3

35 Se añadieron N-fenilpiperazina (31,3 g, 187 milimol (mmol)), 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol (40 g, 125 mmol) y THF (200 ml) a un matraz de fondo redondo de 2 litros equipado con un burbujeador y agitado magnéticamente a temperatura ambiente. Se añadió lentamente una solución de metil litio 1,6 M en etil éter (234 ml, 375 mmol) a la mezcla con un embudo de goteo en una atmósfera de nitrógeno. Se observaron desprendimiento de gas y ebullición del disolvente y se eliminaron del matraz por destilación 200 ml del disolvente. La mezcla restante se calentó a reflujo durante 10 horas y después se vertió en 400 ml de agua. Se añadió ácido clorhídrico (HCl) (3 N) a la mezcla con agitación hasta que se obtuvo un valor de pH de 4-6. Después, se añadió acetato de etilo (300 ml) a la mezcla. El precipitado cristalino se recogió por filtración al vacío. La capa orgánica se separó, se secó y se concentró. El aceite resultante se cristalizó mediante la adición de acetato de etilo y se recogió por filtración al vacío. Los sólidos recuperados se combinaron y se lavaron con acetona. Se obtuvieron como producto cristales de color blanco (45,7 g). Se caracterizó por RMN y EM que el producto tiene una estructura consistente con 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol.

40

45

Etapa 4

50 Se añadieron 1-fenil-1-(4-fenilpiperazin-1-il)fenil-prop-2-in-1-ol (1,84 g, 5 mmol) de la Etapa 2, 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol de la Etapa 3 (1,5 g, 3,33 mmol), tamices moleculares de 3 Å (2 g) y cloroformo (80 ml) a un matraz de 250 ml equipado con un embudo de goteo y se agitó a temperatura ambiente. Se añadió gota a gota una solución de ácido trifluoroacético en cloroformo (0,3 M, 4 ml) al matraz de reacción a través del embudo de goteo. Se obtuvo un color gris. La mezcla de reacción resultante se calentó a reflujo durante 8 horas. Se retiraron los tamices moleculares por filtración sobre un lecho de Celite. La solución de cloroformo se lavó con una solución acuosa saturada de bicarbonato sódico, se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró. El producto recuperado se purificó por cromatografía ultrarrápida sobre gel de sílice (eluyente: 20/80 de acetato de etilo/hexanos). El sólido recuperado se purificó adicionalmente por disolución en CHCl₃ y precipitación en metanol para proporcionar un sólido de color gris (2,1 g). Se identificó por RMN que el producto final tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

55

60

Ejemplo 2

65 Se siguieron los procedimientos de la Etapa 1, la Etapa 2 y la Etapa 4 del Ejemplo 1, salvo que en la Etapa 1, se usó 4-piperidinopiperidina en lugar de 1-fenilpiperazina y en la Etapa 4, se usó 7,7-dimetil-7H-benzo[c]fluoren-5-ol en lugar de 7,7-dimetil-2-(4-fenilpiperazin-1-il)-3-metoxi-7H-benzo[c]fluoren-5-ol. El producto final recuperado era un

sólido de color azul. Un espectro de RMN mostró que el producto final tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-(4-piperidinopiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

Ejemplo 3

5

Etapa 1

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 salvo que en la Etapa 1, se usó pirrolidina en lugar de 1-fenilpiperazina y en la Etapa 3, se usó 4-hidroxipiperidina en lugar de 1-fenilpiperazina. Un espectro RMN mostró que el producto final, recuperado en forma de cristales de color púrpura, tenía una estructura consistente con 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano.

10

Etapa 2

Se añadieron 3-fenil-3-(4-(pirrolidin-1-il)-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-hidroxipiperadin-1-il)indeno[2',3':3,4] nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 1 (1,5 g, 2,3 mmol), ácido 4,4'-bifenildicarboxílico (0,27 g, 1,1 mmol), diciclohexil carbodiimida (0,48 g, 2,3 mmol), 4-(dimetilamino)-piridina (0,03 g, 0,23 mmol) y diclorometano (40 ml) a un matraz y se calentó a reflujo durante 36 horas. El sólido producido se retiró por filtración y la solución restante se concentró. El producto en bruto sólido resultante se purificó por cromatografía ultrarrápida (3/7 acetato de etilo/hexanos, relación de volumen). El sólido recuperado se purificó adicionalmente por disolución en CHCl_3 y precipitación en metanol. Un espectro RMN mostró que el producto final, un sólido de color púrpura (0,47 g), tenía una estructura consistente con éster bis-{1-[6-metoxi-13,13-dimetil-3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il)-fenil]-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafta[1,2-b]piran-7-il]-piperidin-4-il} del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico.

20

Ejemplo 4

Parte A

Se hizo el ensayo con los compuestos fotocromicos descritos en los Ejemplos 2 y 3 de la siguiente forma. Se añadió una cantidad de compuesto fotocromico calculada para proporcionar una solución $1,5 \times 10^{-3}$ molar a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla monomérica de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600 y 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) (AIBN) al 0,033 por ciento en peso. Cada compuesto fotocromico se disolvió en la mezcla monomérica por agitación y calentamiento ligero, en caso necesario. Después se obtuvo una solución transparente, se vertió en una lámina de moldeo plana que tenía una dimensión interior de 2,2 mm +/- 0,3 mm x 15,24 cm (6 pulgadas) x 15,24 cm (6 pulgadas). El molde se cerró herméticamente y se colocó en un horno de corriente de aire horizontal programable, para aumentar progresivamente de 40 °C a 95 °C en un intervalo de 5 horas, se mantuvo la temperatura a 95 °C durante 3 horas, se redujo progresivamente a 60 °C en un intervalo de 2 horas y después se mantuvo a 60 °C durante 16 horas. Después del curado, se abrió el molde y la lámina del polímero se cortó en cuadrados de prueba de 5,1 cm (2 pulgadas) usando una sierra con filo de diamante.

35

40

Parte B

Antes del ensayo de respuesta en un banco óptico, las muestras fotocromicas de la Parte A se acondicionaron exponiéndolas a luz ultravioleta a 365 nm durante 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm de la fuente para preactivar las moléculas fotocromicas. La radiación UVA en la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor modelo Li-1800 y se vio que era de 22,2 vatios por metro cuadrado. Después se colocaron las muestras bajo una lámpara halógena (500 W, 120 V) durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm de la lámpara para blanquear, o inactivar el compuesto fotocromico en las muestras. La iluminancia de la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor y se observó que era de 21,9 Klux. Después, las muestras se mantuvieron en un entorno oscuro durante al menos 1 hora antes del ensayo para enfriarlas y que siguiesen desvaneciéndose hasta un estado inactivado.

45

50

El banco óptico se ajustó con una lámpara de arco de xenón Oriel modelo n.º 66011 de 300 vatios, un obturador controlado por ordenador Oriel modelo 71445, un filtro de paso de banda de 3 mm KG-2 de Schott, que elimina la radiación de longitud de onda corta, filtro o filtros de densidad neutros para atenuar la luz de la lámpara de xenón, una lente de condensación de sílice fundido para colimación de rayos y una celda de agua de sílice fundido/portamuestras para mantener la muestra a la temperatura a la que la muestra del ensayo se insertó. La temperatura en la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua pasaba a través de serpentines de cobre que se colocaron en el depósito de una unidad de enfriamiento. La celda de agua usada para mantener las muestras de ensayo contenía láminas de sílice fundido en las caras delantera y trasera para eliminar el cambio espectral de la activación o controlar los haces de luz. El agua filtrada que pasaba a través de la celda de agua se mantuvo a $22 \text{ °C} \pm 1 \text{ °C}$ [$72 \text{ °F} \pm 2 \text{ °F}$] para ensayar la respuesta fotocromica. Se usó una unidad Oriel Photofeedback, modelo 68850 para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenón durante la activación de la muestra.

60

65

Se usó una fuente de luz halógena de tungsteno Ocean Optics LS-1 como la fuente de luz de control para medir la respuesta fotocromica. La luz, enfocada en un cable de fibra óptica, se colimó y se pasó de forma perpendicular a través del centro de la muestra en la celda de agua. Después de pasar a través de la muestra, la luz se volvió a enfocar dentro de una esfera integradora de 2 pulgadas y se introdujo en un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 mediante cables de fibra óptica. Se usaron el software Ocean Optics OOIBase 32 y el software patentado PPG para medir la respuesta y controlar el funcionamiento del banco óptico.

La irradiancia para las pruebas de respuesta de las muestras fotocromicas en el banco óptico se estableció en la muestra usando un dispositivo radiómetro de International Light Research, modelo IL-1700 con un sistema detector que comprende un detector modelo SED033, filtro B y difusor. Se corrigió la salida del visualizador del radiómetro (ajuste de valores de factor) frente a un calibrador de calibración óptica Licor 1800-02 para presentar valores que representan vatios por metro cuadrado de UVA. La irradiancia en el punto de muestra para el ensayo de respuesta inicial se ajustó a 3,0 vatios por metro cuadrado de UVA y 8,6 Klux de iluminancia. Durante el ensayo de respuesta de la muestra, si una muestra se oscureció más allá de un límite aceptable de capacidad de detección, la irradiancia se bajó a 1,0 vatios por metro cuadrado de UVA o la muestra se rehizo a la mitad de concentración en el copolímero. El ajuste de la salida de la lámpara de arco de xenón filtrada se logró aumentando o disminuyendo la corriente a la lámpara a través del controlador y/o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en la trayectoria de la luz. Las muestras de ensayo se expusieron a la luz de activación a 30°-35° con respecto a su superficie mientras eran perpendiculares a la luz de control.

Las muestras se activaron en la celda de agua controlada a 22 °C [72 °F] durante 30 minutos, después, se dejó que se desvaneciera en condiciones de luz ambiente hasta que el cambio en la densidad óptica de la muestra activada se desvaneció a un % de su estado de mayor oscuridad (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de desvanecimiento.

El cambio en la densidad óptica (ΔDO) desde el estado blanqueado hasta el estado oscurecido se determinó estableciendo la transmitancia inicial, abriendo el obturador de la lámpara de xenón para proporcionar radiación ultravioleta para cambiar las lentes de ensayo del estado blanqueado a un estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron los datos y se seleccionaron intervalos de tiempo, midiendo la transmitancia en el estado activado y calculando el cambio en la densidad óptica de acuerdo con la fórmula: $\Delta DO = \log(\%T_b/\%T_a)$, donde $\%T_b$ es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, $\%T_a$ es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

La $\lambda_{\text{máx-vis}}$ en el intervalo de luz visible es la longitud de onda en el espectro visible al que tiene lugar la absorción máxima de la forma activada del compuesto fotocromico. La $\lambda_{\text{máx-vis}}$ se determinó ensayando el cuadrado de ensayo fotocromico en un espectrómetro UV-Visible Varian Cary 3 o un equipo similar.

Algunos de los compuestos de los ejemplos mostraron picos de doble absorción en el espectro visible en regiones de color distintas. Para cada $\lambda_{\text{máx-vis}}$ la sensibilidad correspondiente ($\Delta DO/\text{Min}$), la densidad óptica de saturación (ΔDO en saturación) y la semivida de desvanecimiento ($T_{1/2}$) para los compuestos de los Ejemplos se tabulan en la Tabla II para la Banda A que representa el pico de absorción mayor (más intenso) y B y B que representa el pico de absorción menor.

La $\Delta DO/\text{Min}$, que representa la sensibilidad de la respuesta del compuesto fotocromico a la luz UV, se midió durante los primeros cinco (5) segundos de exposición a UV, después se expresó en minutos. La densidad de saturación óptica (ΔDO en saturación) se tomó en condiciones idénticas salvo que la exposición a UV se continuó durante un total de 30 minutos. La semivida de desvanecimiento es el intervalo de tiempo en segundos para el ΔDO de la forma activada del compuesto fotocromico en los cuadrados de ensayo para alcanzar la mitad del ΔDO medido después de quince minutos o después de conseguir la saturación o la casi saturación, a temperatura ambiente después de eliminar la fuente de luz de activación, por ejemplo, cerrando el obturador.

Tabla II:

Ejemplo	Banda	$\lambda_{\text{máx-vis}}$ (nm)	Sensibilidad ($\Delta DO/\text{min}$)	ΔDO en Saturación	$T_{1/2}$ (segundos)
Ejemplo 2	A	-	-	-	-
	B	592	0,68	1,32	219
Ejemplo 3	A	522	0,16	0,66	426
	B	620	0,16	0,66	430

Ejemplo 5

La relación de absorción promedio de cada uno de los compuestos fotocromicos de los Ejemplos 2 y 3, así como la relación de absorción promedio del Photosol™ 0265 ("ejemplo comparativo"), que está disponible comercialmente en PPG Industries, Inc. y se ha comunicado que es 1,3,3,4,5 (o 1,3,3,5,6)-pentametil-espiro[indolina-2,3-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxazina, se determinó de acuerdo con el MÉTODO DE CELDA.

Se obtuvo de Design Concepts, Inc. un conjunto de celdas que tiene la siguiente configuración. Cada uno de los conjuntos de celdas se formó a partir de dos sustratos de vidrio enfrentados que están separados con un espaciador de perlas de vidrio que tienen un diámetro de 20 µm [micrómetros] +/- 1 µm [micrómetro]. Las superficies internas de cada uno de los sustratos de vidrio tenían un revestimiento de poliimida orientado sobre los mismos para proporcionar el alineamiento de un material de cristal líquido como se analiza a continuación. Se sellaron dos bordes opuestos de los sustratos de vidrio con un sellador epoxi, dejando los otros dos lados abiertos para llenado.

El hueco entre los dos sustratos de vidrio del conjunto de celdas se llenó con una solución de cristal líquido que contenía uno de los compuestos fotocromáticos de los Ejemplos 2 y 3 del Ejemplo comparativo ("Material de ensayo"). La solución de cristal líquido se formó mezclando los siguientes componentes en los porcentajes en peso listados en la Tabla III con calentamiento, en caso necesario, para disolver el material de ensayo.

Tabla III:

Componente	Porcentaje en peso
Licristal™ E7	97-99,5
Material de ensayo	0,5-3

Se usó un banco óptico para medir las propiedades ópticas de la celda y derivar los intervalos de absorción de cada uno de los materiales de ensayo. El conjunto de celdas lleno se colocó en el banco óptico con una fuente de luz de activación (una lámpara de arco de xenón Oriel modelo 66011 de 300 vatios con un obturador controlado por ordenador de alta velocidad Melles Griot 04 IES 211 que se cerró momentáneamente durante la recogida de datos para que la luz difusa no interfiriera con el proceso de recopilación de datos, un filtro de paso de banda de 3 mm KG-1 de Schott, que elimina la radiación de longitud de onda corta, filtros de densidad neutros para atenuar la intensidad y una lente de condensación para la colimación del rayo) situado en un ángulo de 30° a 35° de incidencia en una superficie del conjunto de celdas.

Se situó una fuente de luz de banda ancha para controlar las mediciones de respuesta de manera perpendicular a una superficie del ensamblaje de celda. La señal aumentada o disminuida de las longitudes de onda visibles se obtuvo recogiendo y combinando de forma separada luz filtrada de una lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlado por una fuente de alimentación de voltaje constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcado de dos extremos. La luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno se filtró con un filtro Schott KG1 para absorber el calor y un filtro Hoya B-440 para permitir el paso de las longitudes de onda cortas. El otro lado de la luz también se filtró con un filtro Schott KG1 o no se filtró. La luz se recogió enfocando la luz de cada lado de la lámpara en un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcado de dos extremos y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emergía del extremo individual del cable. Se unió un tubo de luz de 4" (10,16 cm) al extremo individual del cable para asegurar la mezcla adecuada.

La polarización de la fuente de luz se consiguió pasando la luz del extremo individual del cable a través de un Moxtek, Proflex Polarizer sostenido sobre un soporte con rotación monitorizada controlado por ordenador (modelo M-061-PD de Polytech, PI). El rayo de control se ajustó de modo que el primer plano de polarización (0°) era perpendicular al plano de la mesa del banco óptico y el segundo plano de polarización (90°) era paralelo al plano de la mesa del banco óptico. Las muestras se ejecutaron al aire, a temperatura ambiente (23 °C ± 3 °C [73°F ± 5°F] o más) mantenido por el sistema de aire acondicionado del laboratorio o una celda de aire con temperatura controlada.

Para llevar a cabo las mediciones, el ensamblaje de celdas se expuso a 6,7 W/m² de rayos UVA de la fuente de luz de activación durante 5 a 15 minutos para activar el material de ensayo. Un radiómetro de International Light Research (modelo IL-1700) con un sistema de detección (detector modelo SED033, filtro B y difusor) se usó para verificar la exposición antes de cada ensayo.

La luz de la fuente de control que se polarizó en el plano de polarización de 0° se pasó después a través de la muestra recubierta y se enfocó sobre una esfera integrada de 2" (5,08 cm), que estaba conectada a un espectrofotómetro Ocean Optics 2000 usando un cable de fibra óptica de función única. La información espectral, después de pasar a través de la muestra, se recogió usando software Ocean Optics OOIBase32 y OOIColor y el software patentado PPG. Cuando se activó el material dicróico fotocromático, la posición de la lámina de polarización se rotó hacia atrás y hacia adelante para polarizar la luz de la fuente de luz de control al plano de polarización de 90° y de vuelta. Los datos se recogieron durante aproximadamente 10 a 300 segundos a intervalos de 3 segundos durante la activación. Para cada ensayo, la rotación de los polarizadores se ajustó para recoger los datos en la siguiente secuencia de planos de polarización: 0°, 90°, 90°, 0°, etc.

Los espectros de absorción se obtuvieron y se analizaron para cada conjunto de celdas usando el software Igor Pro (disponible de WaveMetrics). El cambio en la absorbancia en cada dirección de polarización para cada conjunto de celdas se calculó restando la medición de la absorción en tiempo 0 (es decir, inactivado) para el conjunto de celdas en cada longitud de onda ensayada. Los valores de absorbancia promedio se obtuvieron en la región del perfil de activación en el que la respuesta fotocromática del material de ensayo se saturó o casi se saturó (es decir, las

regiones en las que la absorbancia medida no aumenta o no aumenta de manera significativa en el tiempo) para cada conjunto de celdas promediando la absorbancia en cada intervalo de tiempo en esta región. Los valores de absorbancia promedio en un intervalo predeterminado correspondientes a $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5$ nm se extrajeron para las polarizaciones 0° y 90° y la proporción de absorción para cada longitud de onda en este intervalo se calcularon dividiendo la absorbancia promedio más larga entre la absorbancia promedio más corta. Para cada longitud de onda extraída, se promediaron de 5 a 100 puntos de datos. La relación de absorción promedio del material de ensayo se calculó después promediando estas relaciones de absorción individuales.

Para cada material de ensayo, El procedimiento anteriormente descrito se llevó a cabo al menos dos veces. El valor representado para la relación de absorción promedio representa un promedio de los resultados obtenidos en las dos ejecuciones. Los resultados de estos ensayos se presentan en la Tabla IV a continuación.

Tabla IV:

Número de Ejemplo	Intervalo de longitud de onda $\lambda_{\text{máx-vis}}$ (nm) ± 5 nm	Relación de absorción promedio (AR)
Ejemplo comparativo	623 ± 5 nm	2,3
2	601 ± 5 nm	2,2
3	505 ± 5 nm	3,7

15 Ejemplo 6

La relación de absorción promedio para cada uno de los compuestos nombrados en la Tabla V se determinó como se ha expuesto anteriormente. Se apreciará por los expertos en la técnica que los compuestos enumerados en la Tabla V pueden fabricarse de acuerdo con las enseñanzas y ejemplos desvelados en el presente documento con modificaciones adecuadas, como será evidente fácilmente para los expertos en la técnica. Además, los expertos en la técnica reconocerán que pueden usarse diversas modificaciones a los métodos desvelados, así como otros métodos para fabricar los compuestos nombrados expuestos a continuación en la Tabla V.

Tabla V:

Nombre del Compuesto	Intervalo de longitud de onda $\lambda_{\text{máx}}$ (nm) (± 5 nm)	Relación de absorción promedio (AR)
3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(piperadin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	515	2,3
3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	513	3,4
3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1''-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	630	2,8
3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-bencilpiperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	515	2,7
3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazina)fenil)-13,13-dimetilindeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	592	2,2
3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenilpiperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano	632	4,5

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto fotocromico:

5 (I) que comprende:

(A) al menos un grupo fotocromico seleccionado entre un pirano, una oxazina y un fulgido; y
(B) al menos un agente de alargamiento unido a al menos un grupo fotocromico, en donde el al menos un agente de alargamiento se selecciona entre:

10

- (1) 4-(4-fluoro-fenoxicarbonilo)-piperidin-1-ilo;
(2) 4-(bifenil-4-carbonilo)-piperidin-1-ilo;
(3) 4-(naftalen-2-carbonilo)-piperidin-1-ilo;
(4) 4-(4-pentadecafluoroheptiloxi-fenilcarbamoil)-benciloxi;
15 (5) 4-(3-piperidin-4-il-propil)-piperidin-1-ilo;
(6) éster de bis-[1-nombre del PC]-piperidin-4-ilo] del ácido bifenil-4,4'-dicarboxílico o

(II) seleccionado entre:

20

- (a) 3-fenil-3-(4-(4-piperidinopiperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
(b) 3-fenil-3-(4-(4-fenilpiperazina)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
(c) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
25 (d) 3-fenil-3-(4-pirrolidin-1-il-fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
(e) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
(f) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-bencilpiperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
30 (g) 3-fenil-3-(4-([1,4']bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(piperadin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
(h) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
35 (i) 1,3,3-trimetil-6'-(4-etoxicarbonil)-piperidin-1-il)-espiro[indolina-2,3'-3H-nafto[2,1-b][1,4]oxazina].

2. Un artículo fotocromico que comprende un material hospedador orgánico y una cantidad fotocromica de un compuesto fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1, conectado a al menos una parte del material hospedador orgánico.

FIG. 1

