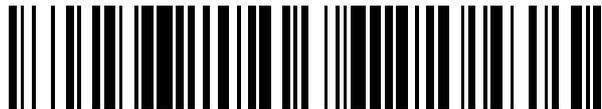


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 659 755**

51 Int. Cl.:

C07D 493/04 (2006.01)

G03C 1/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2014 PCT/US2014/020189**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.10.2014 WO14164046**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2014 E 14712883 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.11.2017 EP 2970326**

54 Título: **Compuestos de naftopirano sustituido en las posiciones 5, 6 del anillo**

30 Prioridad:

11.03.2013 US 201313792345

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

19.03.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DABIDEEN, DARRIN R.;
HE, MENG y
KUMAR, ANIL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 659 755 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 de naftopirano sustituido en las posiciones 5, 6 del anillo

5 **Campo**

La presente invención se refiere a compuestos de naftopirano sustituido en las posiciones 5, 6 del anillo que incluyen al menos un grupo quiral o aquiral unido a los mismos, y artículos, tales como artículos fotocromáticos dicroicos, que incluyen dichos compuestos.

10

Antecedentes

Los elementos de polarización lineal convencionales, tales como lentes de polarización lineal para gafas de sol y filtros de polarización lineal, se forman normalmente a partir de láminas de polímero estiradas que contienen un material dicroico, tal como un tinte dicroico. Por consiguiente, los elementos de polarización lineal convencionales son elementos estáticos que tienen un único estado de polarización lineal. Por consiguiente, cuando un elemento de polarización lineal convencional se expone a radiación polarizada aleatoriamente o a radiación reflejada de la longitud de onda apropiada, cierto porcentaje de la radiación transmitida a través del elemento estará polarizada linealmente.

15

20

Además, los elementos polarizadores lineales convencionales están normalmente teñidos. Normalmente, los elementos de polarización lineal convencionales contienen un agente colorante y tienen un espectro de absorción que no varía en respuesta a la radiación actínica. El color del elemento de polarización lineal convencional dependerá del agente colorante usado para formar el elemento, y más comúnmente, es un color neutro (por ejemplo, marrón o gris). Por lo tanto, aunque los elementos de polarización lineal convencionales son útiles para reducir el resplandor de la luz reflejada, debido a su tinte, normalmente no son muy adecuados para su uso en condiciones de poca luz.

25

Los elementos de polarización lineal convencionales se forman normalmente usando láminas de películas de polímero estiradas que contienen un material dicroico. De forma correspondiente, aunque los materiales dicroicos son capaces de absorber preferiblemente una de las dos componentes polarizadas del plano ortogonal de la radiación transmitida, si las moléculas del material dicroico no están colocadas o dispuestas adecuadamente, no se logrará una polarización lineal neta de la radiación transmitida. Sin pretender quedar ligado a teoría alguna, se cree que debido al posicionamiento aleatorio de las moléculas del material dicroico, la absorción selectiva por parte de las moléculas individuales se cancelará entre sí de tal forma que no se logre un efecto de polarización lineal total o neto. Como tal, normalmente es necesario posicionar o disponer las moléculas del material dicroico por alineación con otro material a fin de lograr una polarización lineal neta.

30

35

Un método común para alinear las moléculas de un colorante dicroico implica calentar una lámina o capa de alcohol polivinílico ("PVA") para ablandar el PVA y luego estirar la lámina para orientar las cadenas del polímero de PVA. A continuación el colorante dicroico se impregna en la lámina estirada, y las moléculas de colorante impregnadas adoptan la orientación de las cadenas de polímero. Como resultado, al menos algunas de las moléculas de colorante se alinean, de tal forma que el eje largo de cada molécula de colorante alineada es generalmente paralelo a las cadenas de polímero orientadas. Como alternativa, el colorante dicroico se puede impregnar primero en la lámina de PVA, y a continuación la lámina se puede calentar y estirar como se ha descrito anteriormente para orientar las cadenas de polímero de PVA y el colorante asociado. De esta manera, las moléculas del colorante dicroico pueden colocarse o disponerse adecuadamente entre las cadenas poliméricas orientadas de la lámina de PVA, y se puede conseguir correspondientemente una polarización lineal neta. Como resultado, la lámina de PVA puede fabricarse para polarizar linealmente la radiación transmitida, y de forma correspondiente se puede formar un filtro de polarización lineal.

40

45

50

A diferencia de los elementos dicroicos analizados anteriormente, los elementos fotocromáticos convencionales, tales como las lentes fotocromáticas que se forman utilizando materiales fotocromáticos térmicamente reversibles convencionales son generalmente capaces de convertir de un primer estado, por ejemplo, un "estado translúcido", a un segundo estado, por ejemplo, un "estado coloreado", en respuesta a la radiación actínica, y volver al primer estado en respuesta a la energía térmica. Por lo tanto, los elementos fotocromáticos convencionales son generalmente adecuados para su uso tanto en condiciones de poca luz como de luz elevada (o brillante). Los elementos fotocromáticos convencionales, sin embargo, que no incluyen filtros de polarización lineal generalmente no son capaces de polarizar linealmente la radiación incidente, tal como la luz directa o reflejada. La relación dicroica de los elementos fotocromáticos convencionales, en cualquier estado, es generalmente menor de dos. Por lo tanto, los elementos fotocromáticos convencionales no son capaces de reducir el resplandor de la luz reflejada en la misma medida que los elementos de polarización lineal convencionales. Además, los elementos fotocromáticos convencionales tienen una capacidad limitada para almacenar o mostrar información.

55

60

65

Se han desarrollado compuestos fotocromáticos-dicroicos y materiales que proporcionan propiedades tanto fotocromáticas como dicroicas, si se alinean adecuadamente y al menos lo suficiente. Los compuestos dicroicos

fotocrómicos se pueden alinear de acuerdo con los métodos de estiramiento descritos anteriormente con respecto a los tintes dicroicos, y/u otros métodos, tales como los métodos de alineamiento electromagnético. Algunos compuestos fotocrómicos-dicroicos actuales, sin embargo, pueden estar sujetos a estabilidad reducida. Por ejemplo, algunos compuestos fotocrómicos-dicroicos actuales pueden tener poca resistencia a la fatiga. Los compuestos

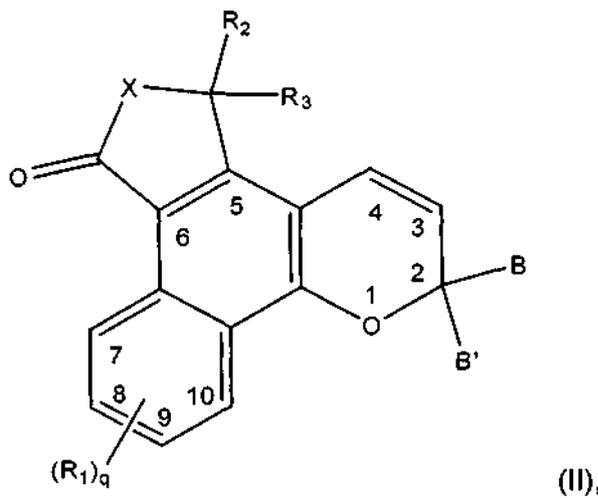
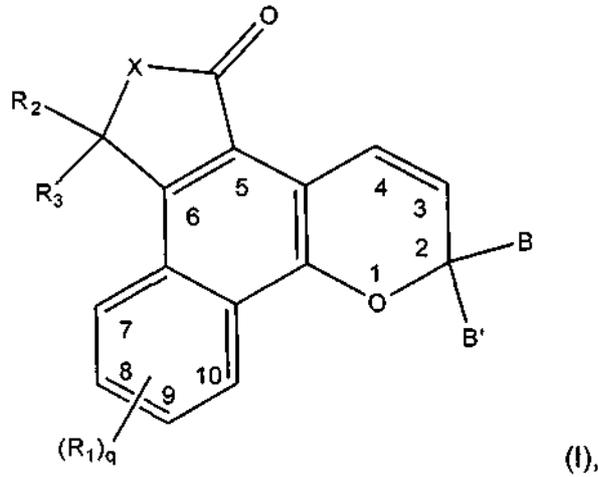
5 fotocrómicos-dicroicos y los materiales que tienen resistencia a la fatiga reducida muestran normalmente una respuesta fotocrómica reducida o degradada después de una exposición prolongada a la radiación actínica. Una respuesta fotocrómica reducida o degradada puede implicar un aumento no deseable en la cantidad de tiempo requerido para que el compuesto o material fotocrómico-dicroico haga la transición entre un primer estado y un

10 segundo estado, tal como desde un estado coloreado hasta un estado no coloreado, y viceversa.

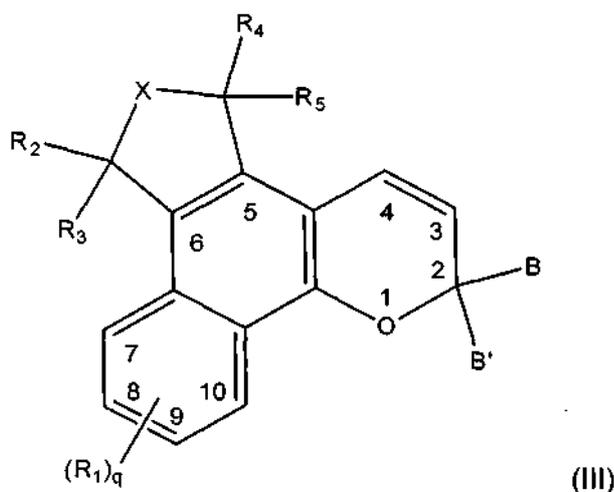
Sería deseable desarrollar nuevos compuestos fotocrómicos-dicroicos que proporcionen una combinación deseable de propiedades fotocromáticas y dicroicas. Sería más deseable que tales compuestos fotocrómicos-dicroicos recién desarrollados también posean una estabilidad mejorada, tal como una resistencia a la fatiga mejorada.

15 **Sumario**

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un compuesto de naftopirano que comprende al menos un compuesto representado por la siguiente Fórmula (I), Fórmula (II), y Fórmula (III),



y



Con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III); cada X se selecciona independientemente de -O-, -S-, y -N(R₆)-, en las que R₆ se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido; y cada q es independientemente de 1 a 4.

5

Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R₁ para cada q se selecciona independientemente de: hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido, cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O)₂-, -N=N-, -N(R₇)-, donde R₇ se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₈)_w(R₈)_t-, cada uno de donde w y t se selecciona independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de w y t sea 2, y cada R₇ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; halógeno; ciano; -N(R₉)R₁₀, en la que cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R₉ y R₁₀ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo; y un grupo L como se define en el presente documento adicionalmente a continuación.

10

15

Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R₂, R₃, R₄, y R₅ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido, cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -N(R₇)-, donde R₇ se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₈)_w(R₈)_t-, cada uno de donde w y t se selecciona independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de w y t sea 2, y cada R₈ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; halógeno; -N(R₉)R₁₀, en la que cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R₉ y R₁₀ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo.

20

25

Como alternativa, y con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R₂ y R₃ pueden, con algunas realizaciones, formar juntos una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo.

30

Como alternativa, y con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R₄ y R₅ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo.

30

Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), cada uno de B y B' se selecciona independientemente de, hidrógeno, arilo sin sustituir, arilo sustituido, heteroarilo sin sustituir, y heteroarilo sustituido, en las que cada uno de los sustituyentes de fenilo, sustituyentes de arilo, y sustituyentes heteroaromáticos se seleccionan independientemente de hidroxilo, un grupo -C(=O)R₂₁, en el que R₂₁ es -OR₂₂, -N(R₂₃)R₂₄, piperidino, o morfolino, en el que R₂₂ es alilo, alquilo C₁-C₆, fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilo sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆-alquilo (C₂-C₄) o haloalquilo C₁-C₆, cada uno de R₂₃ y R₂₄ es independientemente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, y dicho sustituyente de halo es cloro o flúor, arilo, monoalcoxiarilo (C₁-C₁₂), dialcoxiarilo (C₁-C₁₂), monoalquilarilo (C₁-C₁₂), dialquilarilo (C₁-C₁₂), haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇-alquilo (C₁-C₁₂), cicloalquilo C₃-C₇-alcoxi (C₁-C₁₂), aril-alquilo (C₁-C₁₂), aril-alcoxi (C₁-C₁₂), ariloxi, ariloxi-alquilo (C₁-C₁₂), ariloxi-alcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), mono o di-alcoxiaril (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), mono o di-alquilaril (C₁-C₁₂)-alcoxi (C₁-C₁₂), mono o di-alcoxiaril (C₁-C₁₂)-alcoxi (C₁-C₁₂), amino, mono o di-alquilamino (C₁-C₁₂), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, monoalcoxi (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), acriloxi, metacriloxi, o halógeno, o B y B' tomados juntos forman una estructura anular seleccionada de fluoren-9-ilideno sin sustituir, fluoren-9-ilideno sustituido, anillo de hidrocarburo espiro-monocíclico saturado, anillo de hidrocarburo espiro-bicíclico saturado, y anillo de hidrocarburo espiro-tricíclico.

35

40

45

Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), a condición de que: (i) al menos un R₁ sea el grupo L; y/o (ii) al menos uno de B y B' esté sustituido con al menos un grupo L, en el que cada grupo L es independientemente como se describe adicionalmente en el presente documento a continuación.

- 5 Cada grupo I de los compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención como se representa por las Fórmulas (I), (II), e (III), se representa independientemente por la siguiente Fórmula (IV),



- 10 Con referencia a la Fórmula (IV), (a) Q₁, Q₂, y Q₃ para cada aparición, se seleccionan independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido, y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido.

- 15 Con referencia adicional a Q₁, Q₂, y Q₃ de Fórmula (IV), los sustituyentes arilo, sustituyentes heteroarilo, sustituyentes cicloalquilo, y sustituyentes heterocicloalquilo se seleccionan cada uno independientemente de P (como se describe adicionalmente en el presente documento), mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi C₁-C₁₈), alcoxicarbonilo C₁-C₁₈, alquilcarbonilo C₁-C₁₈, alcoxicarbonilo C₁-C₁₈, ariloxicarbonilo, perfluoroalcoxi (C₁-C₁₈), perfluoroalcoxicarbonilo (C₁-C₁₈), perfluoroalquilcarbonilo (C₁-C₁₈), perfluoroalquilamino (C₁-C₁₈), di(perfluoroalquil (C₁-C₁₈))amino, perfluoroalquiltio (C₁-C₁₈), alquiltio C₁-C₁₈, acetilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal, y alquilo C₁-C₁₈ de cadena ramificada.

- 20 Con referencia adicional a Q₁, Q₂, y Q₃ de Fórmula (IV), el alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal y el alquilo C₁-C₁₈ ramificado están, con algunas realizaciones, mono-sustituidos con un grupo seleccionado de ciano, halógeno, y alcoxi C₁-C₁₈.

- 25 Con referencia adicional a Q₁, Q₂, y Q₃ de Fórmula (IV), como alternativa, el alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal, y el alquilo C₁-C₁₈ de cadena ramificada están, con algunas realizaciones, poli-sustituidos con al menos dos grupos seleccionados independientemente de halógeno, -M(T)_(v-1) y -M(OT)_(v-1), en los que M se elige de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, circonio y silicio, T se elige de radicales organofuncionales, radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifático y radicales de hidrocarburo aromático, y v es la valencia de M.

- 30 Con referencia a la Fórmula (IV), (b) los subíndices c, d, e, y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 20.

- 35 Los grupos S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula (IV) se eligen independientemente cada uno para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (i), (ii), y/o (iii) como se indica a continuación.

- 40 Con algunas realizaciones, S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula (IV) se eligen independientemente cada uno para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (i) alquilenos opcionalmente sustituidos, haloalquilenos opcionalmente sustituidos, -Si(CH₂)_g- y -(Si[(CH₃)₂O]_h)_n, en la que g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 20; h para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 16; y los sustituyentes para el alquilenos y el haloalquilenos se seleccionan independientemente de alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀ y arilo.

- 45 Con algunas realizaciones adicionales, S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula (IV) se eligen independientemente cada uno para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')₂-C(Z')₂-, y un enlace sencillo, en la que Z para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀ y arilo, y Z' para cada aparición se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀ y arilo.

- 50 Con algunas realizaciones adicionales, S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula (IV) se eligen independientemente cada uno para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(=O)-, -(O=S(=O))-, -(O=S(=O))O-, -O(O=S(=O))O- y residuo de alquilenos C₁-C₂₄ de cadena lineal o ramificada, donde el residuo de alquilenos C₁-C₂₄ está sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno.

- 55 Con referencia adicional a S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula (IV), a condición de que: cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos se enlacen juntas, las unidades de espaciador se enlacen de manera que los heteroátomos no estén directamente enlazados entre sí; cada enlace entre S₁ y un compuesto de naftopirano representado por las Fórmulas (I), (II), e (III) está libre en cada caso de dos heteroátomos enlazados juntos; y el enlace entre S₅ y P está libre de dos heteroátomos unidos entre sí.

- 60 Con referencia adicional a S₁, S₂, S₃, S₄, y S₅ de Fórmula (IV), existe la condición adicional de que S₂ no sea -N(H)- y no sea -O-.

- 65 Con referencia a la Fórmula (IV), (c) P independientemente para cada grupo L se selecciona de hidroxilo, amino, alquilenos C₂-C₁₈, alquilenos C₂-C₁₈, azido, sililo, siloxi, sililhidruro, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato,

5 tiosocianato, acrililoixi, metacrililoixi, 2-(acrililoixi)etilcarbamilo, 2-(metacrililoixi)etilcarbamilo, aziridinilo, aliloxicarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acriloilamino, metacriloilamino, aminocarbonilo, alquilo C₁-C₁₈ aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo (C₁-C₁₈), alquiloxicarbonilo C₁-C₁₈, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo (C₁-C₁₈), alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, aminoalquilo (C₁-C₁₈), alquilamino C₁-C₁₈, di-alquilamino (C₁-C₁₈), alquil C₁-C₁₈-alcoxi (C₁-C₁₈), alcoxi C₁-C₁₈-alcoxi (C₁-C₁₈), nitro, polialquil (C₁-C₁₈) éter, alquil (C₁-C₁₈)-alcoxi (C₁-C₁₈)-alquilo (C₁-C₁₈), polietilenoixi, polipropilenoixi, etileno, acrilóilo, acrililoixialquilo (C₁-C₁₈), metacrilóilo, metacrililoixialquilo (C₁-C₁₈), 2-cloroacrilóilo, 2-fenilacrilóilo, acrililoixifenilo, 2-cloroacriloilamino, 2-fenilacriloilaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianato-alquilo (C₁-C₁₈), éster del ácido itacónico, éter vinílico, éster vinílico, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y de cadena lateral, derivados de siloxano, derivados de etilenimina, derivados de ácido maleico, derivados de maleimida, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides, y mezclas de los mismos, en la que los sustituyentes son elegidos independientemente de alquilo C₁-C₁₈, alcoxi C₁-C₁₈, amino, cicloalquilo C₃-C₁₀, alquil C₁-C₁₈-alcoxi (C₁-C₁₈), fluoroalquilo (C₁-C₁₈), ciano, cianoalquilo (C₁-C₁₈), cianoalcoxi (C₁-C₁₈), o mezclas y/o combinaciones de los mismos. Como alternativa, cada P independientemente es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos, o P es un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido, o P es un compuesto fotocromico sustituido o sin sustituir.

20 Con referencia a los subíndices d', e', y f de Fórmula (IV): d' se elige de 1, 2, 3, y 4; y cada uno de e' y f se elige independientemente de 0, 1, 2, 3, y 4. Con referencia adicional a los subíndices d', e', y f' de Fórmula (IV), se da la condición de que la suma de d' + e' + f sea al menos 2.

25 Las características que caracterizan la presente invención se señalan con particularidad en las reivindicaciones, que se adjuntan y forman parte de esta divulgación. Estas y otras características de la invención, sus ventajas operativas y los objetos específicos obtenidos por su uso se comprenderán más completamente a partir de la siguiente descripción detallada en la que se ilustran y describen realizaciones no limitantes de la invención.

Breve descripción de los dibujos

30 La figura 1 es una representación gráfica ilustrativa de dos espectros de absorción de diferencia promedio obtenidos para un compuesto fotocromico-dicroico, y se proporciona con el fin de ilustrar y explicar el MÉTODO DE LA CELDA.

35 La figura 2 es un esquema sintético representativo (Esquema 1) mediante el cual se pueden preparar algunos compuestos intermedios, que se pueden usar para preparar compuestos de naftopirano de la presente invención;

40 la figura 3 es un esquema sintético representativo (Esquema 2) mediante el cual un compuesto intermedio del Esquema 1 se puede convertir en compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención;

40 la figura 4 es un esquema sintético representativo (Esquema 3) mediante el cual un compuesto intermedio del Esquema 1 se puede convertir en compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención;

45 la figura 5 es un esquema sintético representativo (Esquema 4) mediante el cual se pueden preparar compuestos intermedios, que pueden convertirse en compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención usando la química del alcohol propargílico representada en los Esquemas 2 y 3;

50 la figura 6 es un esquema sintético representativo (Esquema 5) mediante el cual se pueden preparar compuestos intermedios, que pueden convertirse en compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención usando la química del alcohol propargílico representada en los Esquemas 2 y 3;

55 la figura 7 es un esquema sintético representativo (Esquema 6) mediante el cual se pueden preparar compuestos intermedios, que pueden convertirse en compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención usando la química del alcohol propargílico representada en los Esquemas 2 y 3; y

la figura 8 es un esquema sintético representativo (Esquema 7) mediante el cual pueden prepararse compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención.

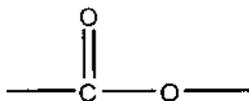
60 En las figuras 1-8, los caracteres similares se refieren a los mismos aspectos, características estructurales y/o componentes, según sea el caso, a menos que se indique otra cosa.

Descripción detallada

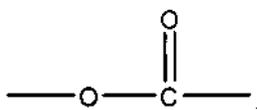
65 Como se usa en el presente documento, los artículos "un", "una", y "el/la" incluyen referentes en plural a menos que se limite de forma expresa e inequívoca de otro modo a un referente.

A menos que se indique otra cosa, debe entenderse que todos los intervalos o relaciones que se desvelan en el presente documento incluyen cualquiera y todos los subintervalos o subrelaciones que se incluyen en el mismo. Por ejemplo, se debe considerar que un intervalo o relación citada de "1 a 10" incluye cualquiera y todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo de 1 y el valor máximo de 10; es decir, todos los subintervalos o subrelaciones que comiencen con un valor mínimo de 1 o más y que terminen con un valor máximo de 10 o menos, tal como, pero sin limitación, de 1 a 6,1, de 3,5 a 7,8, y de 5,5 a 10.

Como se usa en el presente documento, a menos que se indique otra cosa, las representaciones de izquierda a derecha de grupos de enlace, tales como grupos de enlace divalentes, incluyen otras orientaciones apropiadas, tales como, pero sin limitación, orientaciones de derecha a izquierda. Para fines de ilustración no limitante, la representación de izquierda a derecha del grupo de enlace divalente



o de forma equivalente -C(O)O- , incluye la representación de derecha a izquierda del mismo,



o de forma equivalente -O(O)C- o -OC(O)- .

Excepto en los ejemplos operativos, o donde se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, cantidades de reacción, y otros que se usan en la memoria descriptiva y las reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente".

Los compuestos de naftopirano de la presente invención, incluyendo los representados por las Fórmulas (I), (II), e (III), en cada caso opcionalmente incluyen adicionalmente uno o más co-productos, que son resultado de la síntesis de dichos compuestos de naftopirano.

Como se usa en el presente documento, el término "fotocrómico" y términos similares, tales como "compuesto fotocrómico" significa que tiene un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica. Además, como se usa en el presente documento, la expresión "material fotocrómico" se refiere a cualquier sustancia que está adaptada para mostrar propiedades fotocrómicas (tales como, adaptadas para tener un espectro de absorción para al menos radiación visible que varía en respuesta a la absorción de al menos radiación actínica) y que incluye al menos un compuesto fotocrómico.

Como se usa en el presente documento, la expresión "radiación actínica" se refiere a radiación electromagnética que es capaz de provocar una respuesta en un material, tal como, pero sin limitación, transformar un material fotocrómico de una forma o estado a otro, como se analizará con más detalle en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, la expresión "material fotocrómico" incluye materiales y compuestos fotocrómicos térmicamente reversibles y materiales y compuestos fotocrómicos térmicamente no reversibles. La expresión "compuestos/materiales fotocrómicos térmicamente reversibles" como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos/materiales capaces de convertirse de un primer estado, por ejemplo, un "estado translúcido", a un segundo estado, por ejemplo, un "estado coloreado", en respuesta a la radiación actínica, y volver al primer estado en respuesta a la energía térmica. La expresión "compuestos/materiales fotocrómicos térmicamente no reversibles" como se usa en el presente documento, se refiere a compuestos/materiales capaces de convertirse de un primer estado, por ejemplo, un "estado translúcido", a un segundo estado, por ejemplo, un "estado coloreado", en respuesta a radiación actínica, y volver al primer estado en respuesta a la radiación actínica de sustancialmente la misma longitud o longitudes de onda que la absorción o absorciones del estado coloreado (por ejemplo, interrumpiendo la exposición a dicha radiación actínica).

Como se usa en el presente documento para modificar el término "estado", los términos "primero" y "segundo" no pretenden referirse a ningún orden o cronología particular, sino que se refieren a dos condiciones o propiedades diferentes. Para fines de ilustración no limitante, el primer estado y el segundo estado de un compuesto fotocrómico pueden diferir con respecto al menos a una propiedad óptica, tal como, pero sin limitación, la absorción de radiación visible y/o UV. Por lo tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, los compuestos fotocrómicos de la presente invención pueden tener un espectro de absorción diferente en cada uno del primer y segundo estados. Por ejemplo, aunque sin limitación en el presente documento, un compuesto fotocrómico de la presente invención puede ser translúcido en el primer estado y coloreado en el segundo estado. Como alternativa, un compuesto fotocrómico de la presente invención puede tener un primer color en el primer

estado y un segundo color en el segundo estado.

Como se usa en el presente documento, la expresión "polarizar linealmente" se refiere a confinar las vibraciones del vector eléctrico de ondas electromagnéticas, tales como ondas de luz, a una dirección o plano.

5 Como se usa en el presente documento, la expresión "relación dicróica" se refiere a la relación de la absorbancia de radiación polarizada linealmente en un primer plano a la absorbancia de la misma radiación de longitud de onda polarizada linealmente en un plano ortogonal al primer plano, en la que el primer plano se toma como el plano con la absorbancia más alta.

10 Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa perteneciente a, o asociado con, luz y/o visión. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes descritas en el presente documento, el artículo o elemento o dispositivo óptico se puede elegir de artículos, elementos y dispositivos oftálmicos, artículos, elementos y dispositivos de visualización, ventanas, espejos, y artículos, elementos y dispositivos de células de cristal líquido activos y pasivos.

15 Como se usa en el presente documento, el término "óptico" se refiere a perteneciente a o asociado el ojo y la visión. Los ejemplos no limitantes de artículos o elementos oftálmicos incluyen lentes correctoras y no correctoras, que incluyen lentes de uni-visión o de multi-visión, que pueden ser lentes de multi-visión tanto segmentadas como no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger o potenciar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo, sin limitación, lentes de contacto, lentes intra-oculares, lentes de aumento y lentes protectoras o visores.

20 Como se usa en el presente documento, la expresión "sustrato oftálmico" se refiere a lentes, lentes parcialmente formadas, y blancos de lentes.

25 Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento" se refiere a una película soportada derivada de una composición fluida, que puede o puede no tener un espesor uniforme, y excluye específicamente láminas poliméricas. Una capa que incluye uno o más compuestos fotocromáticos de la presente invención puede, con algunas realizaciones, ser un recubrimiento fotocromático.

30 Como se usa en el presente documento, el término "lámina" se refiere a una película preformada que tiene un espesor generalmente uniforme y es capaz de auto-soportar.

35 Como se usa en el presente documento, la expresión "conectado a" significa en contacto directo con un objeto o contacto indirecto con un objeto a través de una o varias de otras estructuras o materiales, al menos uno de los cuales está en contacto directo con el objeto. Para fines de ilustración no limitante, un recubrimiento que contiene uno o más compuestos de naftopirano de la presente invención, por ejemplo, puede estar en contacto directo (por ejemplo, contacto contiguo) con al menos una porción de un sustrato, tal como un artículo óptico, o puede estar en contacto indirecto con al menos una porción del sustrato a través de una o más estructuras o materiales interpuestos, tales como una capa monomolecular de un agente de acoplamiento o adhesivo. Por ejemplo, aunque sin limitación en el presente documento, un recubrimiento que contiene uno o más compuestos de naftopirano de la presente invención, puede estar en contacto con uno o más recubrimientos interpuestos, láminas de polímero o combinaciones de las mismas, al menos una de las cuales está en contacto directo con al menos una porción del sustrato.

40 Como se usa en el presente documento, la expresión "material fotosensible" se refiere a materiales que responden física o químicamente a la radiación electromagnética, incluyendo, pero sin limitación, materiales fosforescentes y materiales fluorescentes.

50 Como se usa en el presente documento, la expresión "materiales no fotosensibles" se refiere a materiales que no responden física o químicamente a la radiación electromagnética, incluyendo, pero sin limitación, tintes estáticos.

55 Como se usa en el presente documento, el término "polímero" se refiere a homopolímeros (por ejemplo, preparados a partir de una sola especie de monómero), copolímeros (por ejemplo, preparados a partir de al menos dos especies de monómeros), y polímeros de injerto.

60 Como se usa en el presente documento, el término "(met)acrilato" y términos similares, tal como "éster de ácido (met)acrílico" se refiere a metacrilatos y/o acrilatos. Como se usa en el presente documento, el término "ácido (met)acrílico" se refiere a ácido metacrílico y/o ácido acrílico.

65 Como se usa en el presente documento, los términos espaciales o direccionales, tales como "izquierda", "derecha", "interior", "exterior", "arriba", "abajo", y similares, se refieren a la invención tal como se representa en las figuras de los dibujos. Sin embargo, debe entenderse que la invención puede asumir diversas orientaciones alternativas y, por consiguiente, dichos términos no deben considerarse como limitantes.

Como se usa en el presente documento, los términos "formado sobre", "depositado sobre", "provisto sobre", "aplicado sobre", que reside sobre, o "colocado sobre", significan formado, depositado, proporcionado, aplicado, residente, o colocado sobre pero no necesariamente en contacto directo (o contiguo) con el elemento subyacente, o la superficie del elemento subyacente. Por ejemplo, una capa "colocada sobre" un sustrato no excluye la presencia

5 de una o más capas, recubrimientos, o películas de la misma composición o diferente colocadas entre la capa colocada o formada y el sustrato.

Todos los documentos, tales como, pero sin limitación, patentes concedidas y solicitudes de patente, a los que se hace referencia en el presente documento, y salvo que se indique otra cosa, han de considerarse "incorporados por

10 referencia" en su totalidad.

Como se usa en el presente documento, las citas de grupos "lineales o ramificados", tal como alquilo lineal o ramificado, se entiende en el presente documento que incluyen: un grupo metileno o un grupo metilo; grupos que son lineales, tales como grupos alquilo C_2-C_{20} lineales; y grupos que están apropiadamente ramificados, tales como

15 grupos alquilo C_3-C_{20} ramificados.

Como se usa en el presente documento, las citas de un grupo "opcionalmente sustituido" se refieren a un grupo, incluyendo, pero sin limitación, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo heterocicloalquilo, grupo arilo, y/o grupo heteroarilo, en el que al menos un hidrógeno del mismo se ha reemplazado o sustituido opcionalmente con un grupo que es distinto de hidrógeno, tal como, pero sin limitación, grupos halo (por ejemplo, F, Cl, I, y Br), grupos hidroxilo, grupos éter, grupos tiol, grupos tio éter, grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos ácido fosfórico, grupos éster de ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico, grupos éster de ácido sulfónico, grupos nitro, grupos ciano, grupos hidrocarbilo (incluyendo, pero sin limitación: alquilo; alqueno; alquino; cicloalquilo, incluyendo cicloalquilo y policicloalquilo de anillo policondensado, heterocicloalquilo; arilo, incluyendo arilo sustituido con hidroxilo, tal como fenol, e incluyendo arilo de anillo policondensado; heteroarilo, incluyendo heteroarilo de anillo policondensado; y grupos aralquilo), y grupos amina, tal como $-N(R^{11})(R^{12})$, donde cada uno de R^{11} y R^{12} se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_{12} , heterocicloalquilo C_3-C_{12} , arilo, y heteroarilo.

20 25

Como se usa en el presente documento, las citas de "halo sustituido" y términos relacionados (tales como, pero sin limitación, grupos haloalquilo, grupos haloalqueno, grupos haloalquino, grupos haloarilo y grupos halo-heteroarilo) se refieren a un grupo en el que al menos uno, y hasta e incluyendo todos los grupos de hidrógeno disponibles del mismo están sustituidos con un grupo halo. El término "halo-sustituido" incluye "perhalo-sustituido". Como se usa en el presente documento, la expresión grupo perhalo-sustituido y términos relacionados (tales como, pero sin limitación, grupos perhaloalquilo, grupos perhaloalqueno, grupos perhaloalquino, grupos perhaloarilo y grupos perhalo-heteroarilo) se refiere a un grupo en el que todos los grupos hidrógeno disponibles del mismo están sustituidos con un grupo halo. Por ejemplo, perhalometilo es $-CX_3$; perhalofenilo es $-C_6X_5$, donde cada X representa independientemente un grupo halo (por ejemplo, F).

30 35

Los compuestos de naftopirano de la presente invención incluyen grupos y sub-grupos, tal como, pero sin limitación, R^1-R^5 , R_7 , R_8 , R_9 , y R_{10} , que pueden seleccionarse independientemente en cada caso de hidrocarbilo y/o hidrocarbilo sustituido. Como se usa en el presente documento, el término "hidrocarbilo" y términos similares, tal como "sustituyente hidrocarbilo", se refiere a: alquilo C_1-C_{25} lineal o ramificado (por ejemplo, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado); alqueno C_2-C_{25} lineal o ramificado (por ejemplo, alqueno C_2-C_{10} lineal o ramificado); alquino C_2-C_{25} lineal o ramificado (por ejemplo, alquino C_2-C_{10} lineal o ramificado); cicloalquilo C_3-C_{12} (por ejemplo, cicloalquilo C_3-C_{10}); heterocicloalquilo C_3-C_{12} (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo cíclico); arilo C_5-C_{18} (incluyendo grupos arilo policíclicos) (por ejemplo, arilo C_5-C_{10}); heteroarilo C_5-C_{18} (que tiene al menos un heteroátomo en el anillo aromático); y aralquilo C_6-C_{24} (por ejemplo, aralquilo C_6-C_{10}).

40 45

Los grupos alquilo representativos incluyen, pero sin limitación, metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, neopentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, y decilo. Los grupos alqueno representativos incluyen, pero sin limitación, vinilo, alilo y propenilo. Los grupos alquino representativos incluyen, pero sin limitación, etinilo, 1-propinilo, 2-propinilo, 1-butinilo, y 2-butinilo. Los grupos cicloalquilo representativos incluyen, pero sin limitación, sustituyentes ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, y ciclooctilo. Los grupos heterocicloalquilo representativos incluyen, pero sin limitación, imidazolilo, tetrahidrofuranoilo, tetrahidropiranoilo y piperidinilo. Los grupos arilo representativos incluyen, pero sin limitación, fenilo, naftilo, antracino y triptico. Los grupos heteroarilo representativos incluyen, pero sin limitación, furanilo, piranilo, piridinilo, isoquinolina, y pirimidinilo. Los grupos aralquilo representativos incluyen, pero sin limitación, bencilo, y fenetilo.

50 55

La expresión "hidrocarbilo sustituido" como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbilo en el que al menos un hidrógeno del mismo se ha sustituido con un grupo que es distinto de hidrógeno, tal como, pero sin limitación, grupos halo, grupos hidroxilo, grupos éter, grupos tiol, grupos tio éter, grupos ácido carboxílico, grupos éster de ácido carboxílico, grupos ácido fosfórico, grupos éster de ácido fosfórico, grupos ácido sulfónico, grupos éster de ácido sulfónico, grupos nitro, grupos ciano, grupos hidrocarbilo (por ejemplo, alquilo, alqueno, alquino, alquino, alquino, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y grupos aralquilo), y grupos amina, tal como $-N(R_9)(R_{10})$, donde cada uno de R_9 y R_{10} se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo, e hidrocarbilo sustituido.

60 65

La expresión "hidrocarbilo sustituido" incluye sustituyentes halohidrocarbilo (o hidrocarbilo sustituido con halo). El término "halohidrocarbilo", como se usa en el presente documento, y términos similar, tal como hidrocarbilo sustituido con halo, significa que al menos un átomo de hidrógeno del hidrocarbilo (por ejemplo, de los grupos alquilo, alqueniilo, alquinilo, cicloalquilo, heterocicloalquilo, arilo, heteroarilo, y aralquilo) se reemplaza por un átomo de halógeno seleccionado de cloro, bromo, flúor y yodo. El grado de halogenación puede variar desde al menos un átomo de hidrógeno pero menos que todos los átomos de hidrógeno que se reemplazan por un átomo de halógeno (por ejemplo, un grupo fluorometilo), hasta la halogenación completa (perhalogenación) en la que todos los átomos de hidrógeno reemplazables en el grupo hidrocarbilo se han reemplazado por un átomo de halógeno (por ejemplo, trifluorometilo o perfluorometilo). De forma correspondiente, la expresión "grupo perhalohidrocarbilo" como se usa en el presente documento, se refiere a un grupo hidrocarbilo en el que todos los hidrógenos reemplazables han sido reemplazados por un halógeno. Los ejemplos de grupos perhalohidrocarbilo incluyen, pero sin limitación, grupos fenilo perhalogenados y grupos alquilo perhalogenados.

Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido a partir de los cuales los diversos grupos descritos en el presente documento, pueden seleccionarse independientemente, tal como, pero sin limitación, R^1 - R^5 , R_7 , R_8 , R_9 , y R_{10} , pueden interrumpirse independiente y opcionalmente y en cada caso con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₇)- y -Si(OR₈)_w(R₈)-. Como se usa en el presente documento, por interrumpirse con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -OC(O)O-, -S(O)-, -SO₂-, -N(R₇)- y -Si(OR₈)_w(R₈)-, significa que al menos un carbono de, pero menos de todos los carbonos del grupo hidrocarbilo o del grupo hidrocarbilo sustituido, se reemplaza independientemente en cada caso con uno de los grupos de enlace divalentes no carbonados. Los grupos hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido pueden interrumpirse con dos o más de los grupos de enlace citados anteriormente, que pueden ser adyacentes entre sí o estar separados por uno o más carbonos. Para fines de ilustración no limitante, una combinación de -C(O)- y -N(R₇)- adyacentes puede proporcionar un grupo de unión o interrupción de amida divalente, -C(O)-N(R₇)-. Para fines de ilustración no limitante adicionales, una combinación de -N(R₇)-, -C(O)- y -O- adyacentes puede proporcionar un grupo de unión o interrupción de carbamato divalente (o uretano), -N(R₇)-C(O)-O-, donde R_7 es hidrógeno.

El término "alquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, se refiere a un alquilo lineal o ramificado, tal como, pero sin limitación, alquilo C₁-C₂₅ lineal o ramificado, o alquilo C₁-C₁₀ lineal o ramificado, o alquilo C₂-C₁₀ lineal o ramificado. Los ejemplos de grupos alquilo a partir de los cuales pueden seleccionarse los diversos grupos alquilo de la presente invención, incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento. Los grupos alquilo de los diversos compuestos de la presente invención, con algunas realizaciones, pueden incluir una o más uniones insaturadas seleccionadas de grupos -CH=CH- y/o uno o más grupos -C≡C-, con la condición de que el grupo alquilo esté libre de dos o más de las uniones insaturadas conjugadas. Con algunas realizaciones, los grupos alquilo están libres de uniones insaturadas, tales como grupos -CH=CH- y grupos -C≡C-.

El término "cicloalquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, se refiere a grupos que son apropiadamente grupos cíclicos, tal como, pero sin limitación, cicloalquilo C₃-C₁₂ (incluyendo, pero sin limitación, alquilo C₅-C₇ cíclico). Los ejemplos de grupos cicloalquilo incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento. El término "cicloalquilo" como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones también incluye: grupos policicloalquilo de anillo puenteado (o grupos alquilo policíclicos de anillo puenteado), tal como, pero sin limitación, biciclo[2.2.1]heptilo (o norbornilo) y biciclo[2.2.2]octilo; y grupos policicloalquilo de anillo condensado (o grupos alquilo policíclicos de anillo condensado), tal como, pero sin limitación, octahidro-1H-indenilo, y decahidronaftalenilo.

El término "heterocicloalquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, se refiere a grupos que son apropiadamente grupos cíclicos, tal como, pero sin limitación, grupos heterocicloalquilo C₃-C₁₂ o grupos heterocicloalquilo C₅-C₇, y que tienen al menos un heteroátomo en el anillo cíclico, tal como, pero sin limitación, O, S, N, P, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de grupos heterocicloalquilo incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento. El término "heterocicloalquilo", como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, también incluye: grupos heterocicloalquilo policíclicos de anillo puenteado, tal como, pero sin limitación, 7-oxabicyclo[2.2.1]heptanilo; y grupos heterocicloalquilo policíclicos de anillo condensado, tal como, pero sin limitación, octahidrociclopenta[b]piranilo, y octahidro-1H-isocromenilo.

El término "heteroarilo," como se usa en el presente documento, de acuerdo con algunas realizaciones, incluye pero sin limitación heteroarilo C₅-C₁₈, tal como, pero sin limitación, heteroarilo C₅-C₁₀ (incluyendo grupos heteroarilo policíclicos de anillo condensado) y se refiere a un grupo arilo que tiene al menos un heteroátomo en el anillo aromático, o en al menos un anillo aromático en el caso de un grupo heteroarilo policíclico de anillo condensado. Los ejemplos de grupos heteroarilo incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento.

Como se usa en el presente documento, la expresión "grupo aril-alquilo policíclico de anillo condensado" y términos similares tales como, grupo alquil-arilo policíclico de anillo condensado, grupo policiclo-aril-alquilo de anillo condensado, y grupo policiclo-alquil-arilo de anillo condensado se refieren a un grupo policíclico de anillo condensado que incluye al menos un anillo de arilo y al menos un anillo de cicloalquilo que están condensados entre sí para formar una estructura de anillo condensado. Para fines de ilustración no limitante, los ejemplos de grupos

aril-alquilo policíclicos de anillo condensado incluyen, pero sin limitación, indenilo, 9H-fluorenilo, ciclopentanaftenilo, e indacenilo.

5 El término "aralquilo," como se usa en el presente documento, y de acuerdo con algunas realizaciones, incluye, pero sin limitación, aralquilo C₆-C₂₄, tal como, pero sin limitación, aralquilo C₆-C₁₀, y se refiere a un grupo arilo sustituido con un grupo alquilo. Los ejemplos de grupos aralquilo incluyen, pero sin limitación, los citados previamente en el presente documento.

10 Como se usa en el presente documento, la expresión "posición en el anillo" y términos relacionados, tal como "Posición" se refiere a una posición particular en la estructura anular, tal como la estructura de anillo condensado, de un compuesto químico, tal como los compuestos de naftopirano representados por las Fórmulas (I), (II), e (III) de la presente invención, y que se representan en el presente documento de acuerdo con algunas realizaciones por números dentro de las estructuras anulares de fórmulas químicas representativas.

15 Se puede hacer referencia en el presente documento a los compuestos de naftopirano de la presente invención con respecto a diversos grupos en (o unidos a) diversas posiciones de los compuestos de naftopirano. Se hace referencia a las posiciones en el presente documento, con algunas realizaciones, con respecto a las posiciones en el anillo como se enumera en las Fórmulas representativas (I), (II), e (III) como se ha proporcionado anteriormente.

20 Para fines de ilustración no limitante, con los compuestos de naftopirano representados por las Fórmulas (I), (II), e (III): cada uno de B y B' está en (o unido a) la Posición 2 (o la 2ª posición); R₁ está en (o unido a) al menos una de la Posición 7, Posición 8, Posición 9, y la Posición 10 (o la Posición 7, Posición 8, Posición 9, y/o la Posición 10). Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), el anillo de cinco miembros que incluye X está, en cada caso, condensado a (o a través de) la Posición 5 y la Posición 6.

25 Con referencia a la Fórmula (I), los grupos R₂ y R₃ se sitúan ambos en el anillo condensado de cinco miembros en una posición que es adyacente a la Posición 6, como se representa.

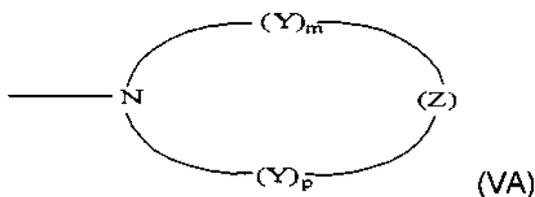
30 Con referencia a la Fórmula (II), los grupos R₂ y R₃ se sitúan ambos en el anillo condensado de cinco miembros en una posición que es adyacente a la posición 5, como se representa.

35 Con referencia a la Fórmula (III), los grupos R₂ y R₃ se sitúan ambos en el anillo condensado de cinco miembros en una posición que es adyacente a la Posición 6, como se representa. Con referencia adicional a la Fórmula (III), los grupos R₄ y R₅ se sitúan ambos en el anillo condensado de cinco miembros en una posición que es adyacente a la posición 5, como se representa.

40 Los compuestos de naftopirano de la presente invención, por ejemplo, como se representa por las Fórmulas (I), (II), e (III), y los diversos grupos de los mismos se describen en más detalle en el presente documento como se indica a continuación.

45 Con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), R₁ independientemente para cada una de las Fórmulas (I), (II), e (III), e independientemente para cada q se selecciona de, con algunas realizaciones: un sustituyente reactivo; un sustituyente compatibilizante; hidrógeno; flúor; cloro; alquilo C₁-C₆; cicloalquilo C₃-C₇; fenilo sustituido o sin sustituir; -OR_{10'} u -OC(=O)R_{10'}, en las que R_{10'} es hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi (C₁-C₆)-alquilo (C₂-C₄), cicloalquilo C₃-C₇, o cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo (C₁-C₄), y siendo dichos sustituyentes de fenilo hidroxilo, halógeno, carbonilo, alcocicarbonilo C₁-C₆, ciano, haloalquilo (C₁-C₆), alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; -N(R_{11'})R_{12'}, en las que cada uno de R_{11'} y R_{12'} es independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₈, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₂₀, bicicloalquilo C₄-C₂₀, tricicloalquilo C₅-C₂₀ o alcocalquilo C₁-C₂₀, en las que dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, o R_{11'} y R_{12'} se juntan con el átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo C₃-C₂₀ o un anillo hetero-tricicloalquilo C₄-C₂₀.

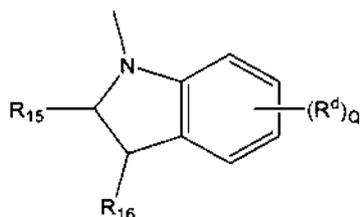
55 Con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), R₁ independientemente para cada una de las Fórmulas (I), (II), e (III), e independientemente para cada q se selecciona de, con algunas realizaciones, un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica (VA):



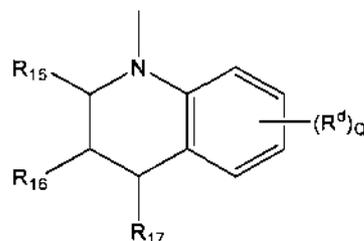
60 Con referencia a la Fórmula (VA), y de acuerdo con algunas realizaciones, cada -Y- se elige independientemente

para cada aparición de $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}(\text{R}_{13}')$, $-\text{C}(\text{R}_{13}')_2-$, $-\text{CH}(\text{aril})-$, $-\text{C}(\text{aril})_2-$ y $-\text{C}(\text{R}_{13}')(\text{aril})-$, y Z es $-\text{Y}-$, $-\text{O}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(\text{O})-$, $-\text{SO}_2-$, $-\text{NH}-$, $-\text{N}(\text{R}_{13}')-$ o $-\text{N}(\text{aril})-$, en la que cada R_{13}' es independientemente alquilo C_1-C_6 , cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, p es un número entero 1, 2 o 3, y m es un número entero 0, 1, 2 o 3, y con la condición de que cuando m es 0, Z sea $-\text{Y}-$.

5 Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_1 independientemente para cada una de las Fórmulas (I), (II), e (III), e independientemente para cada q se selecciona de, con algunas realizaciones, un grupo representado por una de las siguientes Fórmulas (VB) o (VC):



(VB)

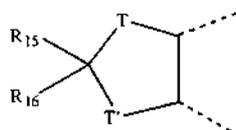


(VC)

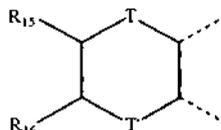
10 Con referencia a las Fórmulas (VB) y (VC), y de acuerdo con algunas realizaciones: R_{15} , R_{16} , y R_{17} son cada uno independientemente, hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , fenilo, o naftilo, o los grupos R_{15} y R_{16} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; cada R^d se selecciona independientemente para cada aparición de alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , flúor o cloro; y Q es un número entero 0, 1, 2 o 3.

15 Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_1 independientemente para cada una de las Fórmulas (I), (II), e (III), e independientemente para cada q se selecciona de, con algunas realizaciones, amina espirobicíclica C_4-C_{18} sin sustituir, mono o disustituída, o amina espirobicíclica C_4-C_{18} sin sustituir, mono o disustituída, en las que lo sustituyentes son independientemente arilo, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 , o fenilalquilo (C_1-C_8).

20 Independientemente para cada una de las Fórmulas (I), (II), e (III), y con algunas realizaciones, dos grupos adyacentes como la Posición 7 y la Posición 8 forman juntos un grupo representado por las siguientes Fórmulas (VD) o (VE):



(VD)



(VE)

25 Con referencia a las Fórmulas (VD) y (VE), cada uno de T y T' es independientemente oxígeno o el grupo $-\text{NR}_{11}-$, donde R_{11} , R_{15} , y R_{16} son como se ha expuesto y descrito anteriormente en el presente documento.

30 Con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), y de acuerdo con algunas realizaciones, se da la condición de que al menos uno es el grupo L como se describe en el presente documento.

35 Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), y de acuerdo con algunas realizaciones, R_2 , R_3 , R_4 , y R_5 , se eligen independientemente cada uno en cada caso de hidrógeno, alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_7 , arilo sin sustituir, y arilo sustituido, donde dichos sustituyentes arilo se seleccionan de al menos uno de hidroxilo, halógeno, ciano, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, alcoxi, y $-\text{N}(\text{R}_9)\text{R}_{10}$, donde cada uno de R_9 y R_{10} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_1-C_{20} lineal o ramificado y cicloalquilo C_3-C_7 .

40 Como alternativa, y con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_2 y R_3 , independientemente para cada una de las Fórmulas (I), (II), e (III), juntos forman un anillo cíclico C_5-C_8 opcionalmente sustituido, con algunas realizaciones.

45 Además, como alternativa, y con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_4 y R_5 juntos forman un anillo cíclico C_5-C_8 opcionalmente sustituido, con algunas realizaciones.

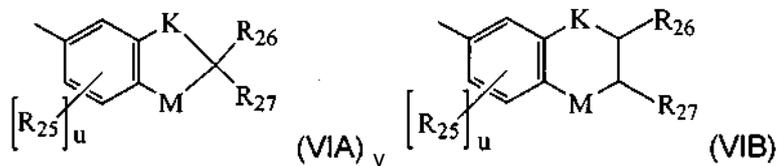
Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), cada uno de B y B' es independientemente: un grupo arilo que está mono-sustituido con un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización; un fenilo sustituido; un arilo sustituido; un 9-julolidinilo sustituido; un grupo heteroaromático sustituido elegido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-

ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazólo, benzopiridilo, indolinilo, y fluorenilo, en el que el sustituyente fenilo, arilo, 9-julolidinilo, o heteroaromático es el sustituyente reactivo R; un grupo fenilo o arilo sin sustituir, mono, di, o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, mono o di-sustituido elegido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazólo, benzopiridilo, indolinilo, y fluorenilo.

Cada uno de los sustituyentes fenilo, sustituyentes arilo, y sustituyentes heteroaromáticos, de B y B', son cada uno independientemente, con algunas realizaciones: hidroxilo, un grupo $-C(=O)R_{21}$, en el que R_{21} es $-OR_{22}$, $-N(R_{23})R_{24}$, piperidino, o morfolino, en el que R_{22} es alilo, alquilo C_1-C_6 , fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C_1-C_6), fenilo sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6), fenilalquilo (C_1-C_3), fenilalquilo (C_1-C_3) sustituido con monoalquilo (C_1-C_6), fenilalquilo (C_1-C_3) sustituido con monoalcoxi (C_1-C_6), alcoxi C_1-C_6 -alquilo (C_2-C_4) o haloalquilo C_1-C_6 , cada uno de R_{23} y R_{24} es independientemente alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_5-C_7 , fenilo, o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_6 , y dicho sustituyente de halo es cloro o flúor, arilo, monoalcoxiarilo (C_1-C_{12}), dialcoxiarilo (C_1-C_{12}), monoalquilarilo (C_1-C_{12}), dialquilarilo (C_1-C_{12}), haloarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquiloxi C_3-C_7 , cicloalquiloxi C_3-C_7 -alquilo C_1-C_{12} , cicloalquiloxi C_3-C_7 -alcoxi (C_1-C_{12}), arilalquilo (C_1-C_{12}), arilalcoxi (C_1-C_{12}), ariloxi, ariloxi-alquilo (C_1-C_{12}), ariloxi-alcoxi (C_1-C_{12}), mono o dialquilaril (C_1-C_{12})-alquilo (C_1-C_{12}), mono o di-alcoxiaril (C_1-C_{12})-alquilo (C_1-C_{12}), mono o di-alquilaril (C_1-C_{12})-alcoxi (C_1-C_{12}), mono o di-alcoxiaril (C_1-C_{12})-alcoxi (C_1-C_{12}), amino, mono o di-alquilamino (C_1-C_{12}), diarilamino, piperazino, *N*-alquilpiperazino (C_1-C_{12}), *N*-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C_1-C_{12} , haloalquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , monoalcoxi (C_1-C_{12})-alquilo (C_1-C_{12}), acriloxi, metacriloxi, o halógeno.

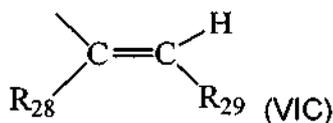
Con algunas realizaciones adicionales, cada uno de B y B' es independientemente un grupo sin sustituir o mono-sustituido elegido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo, y acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , fenilo, o halógeno.

Con algunas realizaciones adicionales, cada uno de B y B' es independientemente un grupo representado por una de las siguientes Fórmulas (VIA) y (VIB):



Con referencia a las Fórmulas (VIA) y (VIB), en las que K es $-CH_2-$ o $-O-$, y M es $-O-$ o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M es nitrógeno sustituido, K sea $-CH_2-$, siendo los sustituyentes de nitrógeno sustituido hidrógeno, alquilo C_1-C_{12} , o acilo C_1-C_{12} , siendo cada R_{25} independientemente elegido para cada aparición de alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , hidroxilo, y halógeno.

Con referencia adicional a las Fórmulas (VIA) y (VIB), R_{26} y R_{27} pueden ser cada uno, con algunas realizaciones, independientemente hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} , y u es un número entero que varía de 0 a 2; o un grupo representado por las siguientes Fórmulas (VIC):



Con referencia a la Fórmula (VIC), R_{28} es hidrógeno o alquilo C_1-C_{12} , y R_{29} es un grupo sin sustituir, mono o disustituido elegidos de naftilo, fenilo, furanilo, y tienilo, en la que los sustituyentes son alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , o halógeno.

De acuerdo con algunas realizaciones, B y B' tomados juntos forman uno de un fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono, o disustituido. Cada uno de los sustituyentes fluoren-9-ilideno pueden elegirse independientemente de alquilo C_1-C_{12} , alcoxi C_1-C_{12} , y halógeno, con algunas realizaciones.

Con algunas realizaciones adicionales, y con referencia adicional al grupo L como se representa por la Fórmula (IV), (a) Q_1 , Q_2 , y Q_3 para cada aparición, se seleccionan independientemente de arilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido, donde los sustituyentes de arilo opcionales y los sustituyentes de cicloalquilo opcionales se seleccionan de una o más clases y ejemplos como se cita previamente en el presente documento con respecto a Q_1 , Q_2 , y Q_3 .

Con algunas realizaciones adicionales, y con referencia adicional al grupo L como se representa por la Fórmula (IV),

(b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (ii) e (iii) como se indica a continuación. Con algunas realizaciones, (b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (ii) $-N(Z)-$, $-C(Z)=C(Z)-$, $-C(Z)=N-$, $-C(Z')_2-C(Z')_2-$, y un enlace sencillo, en la que Z para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 y arilo, y Z' para cada aparición se selecciona independientemente de alquilo C_1-C_6 , cicloalquilo C_3-C_6 y arilo. Con algunas realizaciones adicionales, (b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (iii) $-O-$, $-C(=O)-$, $-C\equiv C-$, $-N=N-$, $-S-$, $-S(=O)-$, y residuo de alquileo C_1-C_{12} de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo de alquileo C_1-C_{12} sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno.

Con algunas realizaciones adicionales, y con referencia adicional al grupo L como se representa por la Fórmula (IV), (c) P para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, amino, alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 , acrililoilo, metacrililoilo, 2-(acrililoilo)etilcarbamil, 2-(metacrililoilo)etilcarbamil, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoilamino, metacrililoilamino, aminocarbonilo, alquilo C_1-C_6 aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo (C_1-C_8), alquiloiloxycarbonilo C_1-C_8 , halocarbonilo, arilo, hidroxialquilo (C_1-C_8), alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_8 , aminoalquilo (C_1-C_8), alquilamino C_1-C_8 , di-alquilamino (C_1-C_8), alquil C_1-C_8 -alcoxi (C_1-C_8), alcoxi C_1-C_8 -alcoxi (C_1-C_8), nitro, polialquil (C_1-C_8) éter, alquil (C_1-C_8)-alcoxi (C_1-C_8)-alquilo (C_1-C_8), polietilenooxi, polipropilenooxi, etileno, acrililoilo, acrililoilalquilo (C_1-C_8), metacrililoilo, metacrililoilalquilo (C_1-C_8), 2-cloroacrililoilo, 2-fenilacrililoilo, acrililoiloxifenilo, 2-cloroacrililoilamino, 2-fenilacrililoilaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianato-alquilo (C_1-C_8), éster del ácido itacónico, éter vinílico, y éster vinílico.

Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), y de acuerdo con algunas realizaciones, R_1 , independientemente para cada q, se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, y el grupo L. Se da la condición, con algunas realizaciones, de que al menos un R_1 sea dicho grupo L.

Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), y de acuerdo con algunas realizaciones, R_2 , R_3 , R_4 , y R_5 , se eligen independientemente cada uno en cada caso de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_7 , fenilo sin sustituir, y fenilo sustituido, donde dichos sustituyentes fenilo se seleccionan de al menos uno de hidroxilo, halógeno, y ciano, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_{10} lineal o ramificado, y $-N(R_9)R_{10}$, donde cada uno de R_9 y R_{10} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado.

De acuerdo con algunas realizaciones alternativas, y con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_2 y R_3 juntos forman un anillo cíclico C_5-C_6 opcionalmente sustituido que tiene opcionalmente un grupo etilénicamente insaturado en el anillo cíclico.

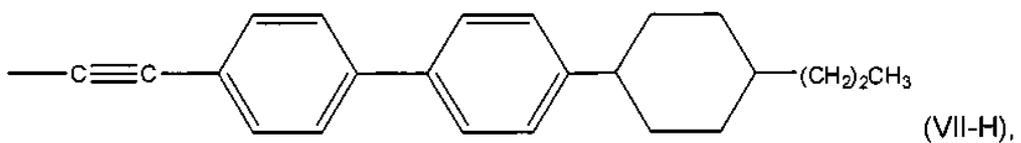
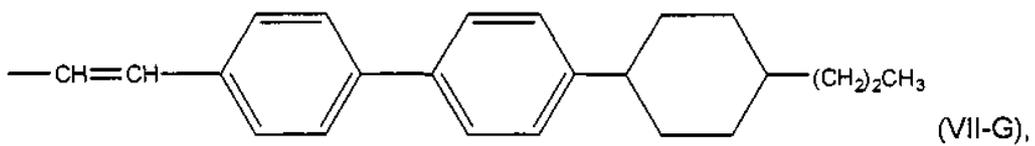
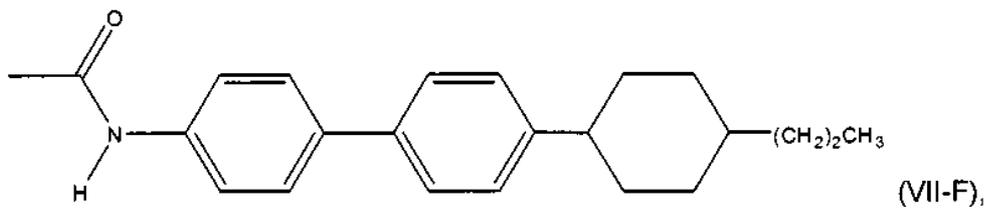
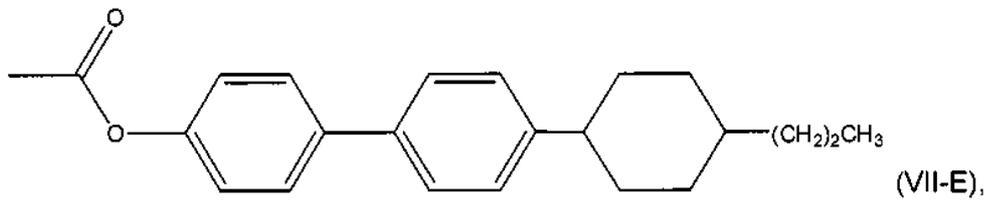
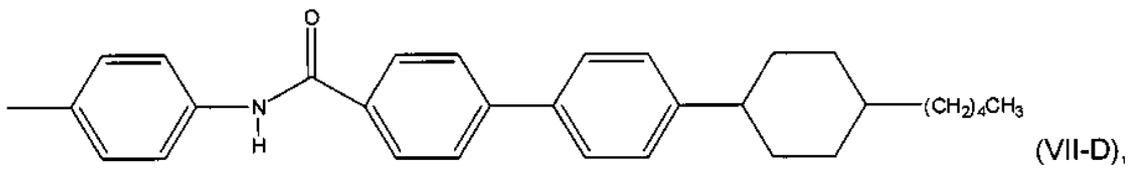
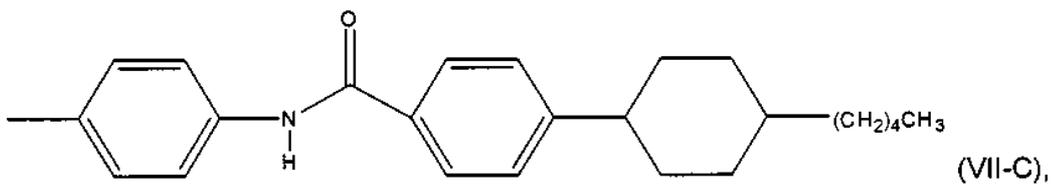
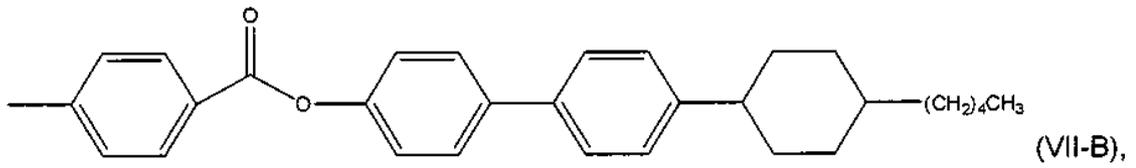
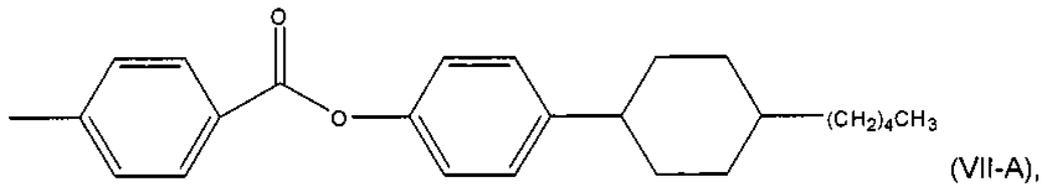
De acuerdo con algunas realizaciones alternativas adicionales, y con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_4 y R_5 juntos forman un anillo cíclico C_5-C_6 opcionalmente sustituido que tiene opcionalmente un grupo etilénicamente insaturado en el anillo cíclico.

De acuerdo con algunas realizaciones adicionales, y con referencia adicional al grupo L como se representa por la Fórmula (IV), (b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (ii) e (iii) como se indica a continuación. Con algunas realizaciones, (b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (ii) $-N(Z)-$, $-C(Z)=C(Z)-$, y un enlace sencillo, en la que Z para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_6 y arilo, y Z' para cada aparición se selecciona independientemente de alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_6 y arilo. Con algunas realizaciones adicionales, (b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de (iii) $-O-$, $-C(=O)-$, $-C\equiv C-$, y el residuo alquileo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo de alquileo C_1-C_6 sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno.

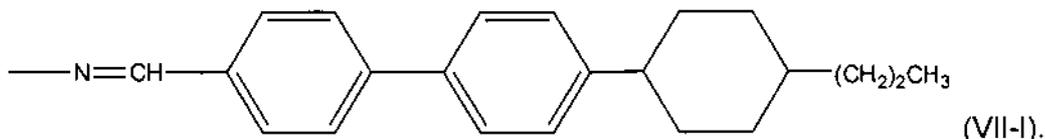
Con algunas realizaciones adicionales, y con referencia adicional al grupo L como se representa por la Fórmula (IV), (c) P para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, amino, alqueno C_2-C_8 , alquino C_2-C_8 , y arilo.

Con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), R_1 , independientemente para cada q, se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, y dicho grupo L, con la condición de que un R_1 sea dicho grupo L, y dicho grupo L esté unido en la posición 8. Con referencia adicional a las Fórmulas (I), (II), e (III), cada uno de B y B' se selecciona independientemente de fenilo, fenilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , fenilo sustituido con halógeno, fenilo sustituido con morfolino, y fenilo sustituido con piperidinilo.

De acuerdo con algunas realizaciones, y con referencia a las Fórmulas (I), (II), e (III), el grupo L está en cada caso seleccionado independientemente de las siguientes Fórmulas (VII-A) a (VII-I):



y



5 De acuerdo con algunas realizaciones, el compuesto de naftopirano de la presente invención, tal como se representa por las Fórmulas (I), (II), e (III), se selecciona de al menos uno de:

- 10 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-1) de los Ejemplos;
- 10 2-(4-morfolinofenil)-2,5,5-trifenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-2) de los Ejemplos;
- 10 5,5-dimetil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-3) de los Ejemplos;
- 15 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxoespiro[ciclopent[3]eno-1',5-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-4) de los Ejemplos;
- 15 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-5-oxoespiro[ciclopent[3]eno-1',7-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-5) de los Ejemplos;
- 20 5,5-dimetil-2-(2-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-6) de los Ejemplos;
- 20 5,5-dimetil-2-(2-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-7) de los Ejemplos;
- 20 5,5-dimetil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-8) de los Ejemplos;
- 25 5,5-dimetil-2-(4-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-9) de los Ejemplos;
- 25 5,5-dimetil-2,2-di-(metoxifenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-10) de los Ejemplos;
- 30 5,5-dimetil-2-(metoxifenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-11) de los Ejemplos; y
- 30 5,5-dietil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidrofuro[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-12) de los Ejemplos.

35 De acuerdo con algunas realizaciones, el compuesto de naftopirano de la presente invención, tal como se representa por las Fórmulas (I), (II), e (III), es un compuesto de naftopirano fotocromico-dicroico. Los compuestos de naftopirano fotocromicos-dicroicos de la presente invención poseen una combinación de propiedades fotocromicas y dicroicas, y pueden, con algunas realizaciones, usarse para preparar o como parte de artículos fotocromicos-dicroicos.

40 De acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención, los compuestos de naftopirano, incluyendo compuestos de naftopirano fotocromicos-dicroicos, de la presente invención tienen al menos un primer estado y un segundo estado, en los que el compuesto de naftopirano tiene una relación dicroica promedio al menos 1,5 en al menos un estado según se determina de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA, que se describe con detalle a continuación. Con algunas realizaciones, los compuestos de naftopirano, que incluyen compuestos de naftopirano fotocromicos-dicroicos de la presente invención, tienen una relación dicroica promedio de al menos 1,5 en un estado activado como se determina de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA. Como se usa en el presente documento

45 con respecto a los compuestos de naftopirano de la presente invención, la expresión "estado activado" se refiere al compuesto de naftopirano cuando se expone a suficiente radiación actínica para provocar que al menos una porción del compuesto de naftopirano cambie de estado. Además, como se usa en el presente documento, el término "compuesto" se refiere a 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

50 unión de dos o más elementos, componentes, ingredientes, o partes.

En general, el MÉTODO DE LA CELDA de medición de la relación dicroica promedio de un compuesto fotocromico-dicroico implica obtener un espectro de absorción para el compuesto fotocromico-dicroico, en un estado activado o no activado, en cada una de las dos direcciones de polarización ortogonales mientras que el compuesto fotocromico-dicroico 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 micrómetros +/-1 micrómetro. Los sustratos se sellan a lo largo de los dos bordes opuestos para formar la celda. La superficie interna de cada uno de los sustratos de vidrio está recubierta con un recubrimiento de poliimida, cuya superficie se ha ordenado al menos parcialmente frotando. El alineamiento del compuesto fotocromico-dicroico se logra introduciendo el compuesto fotocromico-dicroico y un medio de cristal líquido en el ensamblaje de celda y permitiendo que el medio de cristal líquido se alinee con la superficie de poliimida frotada. Debido a que el compuesto fotocromico-dicroico está contenido dentro del medio de cristal líquido, el alineamiento

del medio de cristal líquido hace que el compuesto fotocromico-dicroico se alinee. La elección del medio de cristal líquido y la temperatura usada durante la prueba puede afectar a la relación dicroica medida, como se reconoce en la técnica. Por consiguiente, y con algunas realizaciones, para fines del MÉTODO DE LA CELDA, se toman mediciones de la relación dicroica a temperatura ambiente (73 °F +/-0,5 °F o mejor) y el medio de cristal líquido es Licristal® E7 (que se informa que es una mezcla de compuestos de cristal líquido de cianobifenilo y cianoterfenilo).

Una vez se han alineado el medio de cristal líquido y el compuesto fotocromico-dicroico, el ensamblaje de celda se coloca sobre un banco óptico reconocido en la técnica. Para obtener la relación dicroica promedio en el estado activado, la activación del compuesto fotocromico-dicroico se logra exponiendo el compuesto fotocromico-dicroico a radiación UV durante un tiempo suficiente para alcanzar un estado saturado o casi saturado (es decir, un estado en el que las propiedades de absorción del compuesto fotocromico-dicroico no cambian sustancialmente durante el intervalo de tiempo durante el que se hacen las mediciones. Las mediciones de absorción se toman durante un periodo de tiempo (normalmente de 10 a 300 segundos) a intervalos de 3 segundos para luz que está linealmente polarizada en un plano perpendicular al banco óptico (denominado el plano o dirección de polarización a 0°) y luz que está linealmente polarizada en un plano que es paralelo al banco óptico (denominado el plano o dirección de polarización a 90°) en la siguiente secuencia: 0°, 90°, 90°, 0°, etc. La absorbancia de la luz linealmente polarizada por la celda se mide en cada intervalo de tiempo para todas las longitudes de onda probadas y se resta la absorbancia sin activar (es decir, la absorbancia de la celda con el material de cristal líquido y el compuesto fotocromico-dicroico inactivado) durante el mismo intervalo de longitudes de onda para obtener espectros de absorción para el compuesto fotocromico en cada uno de los planos de polarización a 0° y 90° para obtener un espectro de absorción de diferencias promedio en cada plano de polarización para el compuesto fotocromico-dicroico en el estado saturado o casi saturado.

Para fines de ilustración no limitante y con referencia a la figura 1, se muestra un espectro de absorción de diferencias promedio representativo (generalmente indicado **10**) en un plano de polarización que se obtuvo para un compuesto fotocromico-dicroico. El espectro de absorción promedio (generalmente indicado **11**) es el espectro de absorción de diferencias promedio obtenido para el mismo compuesto fotocromico-dicroico en el plano de polarización ortogonal.

Basándose en los espectros de absorción de diferencias promedio obtenidos para el compuesto fotocromico-dicroico, la relación dicroica promedio para el compuesto fotocromico-dicroico se obtiene como se indica a continuación. La relación dicroica del compuesto fotocromico-dicroico a cada longitud de onda en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondiente a $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5$ nanómetros (generalmente indicado como **14** en la figura 1), en la que $\lambda_{\text{máx-vis}}$ es la longitud de onda a la que el compuesto fotocromico tuvo la mayor absorbancia promedio en cualquier plano, se calcula de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$DR_{\lambda_i} = Ab^1_{\lambda_i} / Ab^2_{\lambda_i} \quad \text{Ec. 1}$$

en la que, DR_{λ_i} es la relación dicroica a la longitud de onda λ_i , $Ab^1_{\lambda_i}$ es la absorción promedio a 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 a la longitud de onda λ_i en la dirección de polarización restante. Como se ha analizado previamente, la "relación dicroica" se refiere a la relación de la absorbancia de radiación polarizada linealmente en un primer plano a la absorbancia de la misma radiación de longitud de onda polarizada linealmente en un plano ortogonal al primer plano, DESCRIPTION en la que el primer plano se toma como el plano con la absorbancia más alta.

La relación dicroica promedio ("DR") para el compuesto fotocromico-dicroico se calcula entonces promediando las relaciones dicroicas individuales obtenidas para las longitudes de onda dentro del intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir, $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5$ nanómetros) de acuerdo con la siguiente ecuación:

$$DR = (\sum DR_{\lambda_i}) / n_i \quad \text{Ec. 2}$$

en la que, DR es la relación dicroica promedio para el compuesto fotocromico, DR_{λ_i} son las relaciones dicroica individuales (como se han determinado anteriormente en la Ec. 1) para cada longitud de onda dentro del intervalo predeterminado de longitudes de onda (es decir, $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5$ nanómetros), y n_i es el número de relaciones dicroicas individuales promediadas.

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 pasar al primer estado en respuesta a energía térmica. Más específicamente, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles convencionales 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 pasar a la forma cerrada cuando se exponen a energía térmica. En general, sin embargo, los compuestos fotocromicos térmicamente reversibles generalmente convencionales no demuestran fuertemente dicroismo.

Los compuestos de naftopirano de la presente invención, que pueden ser compuestos de naftopirano fotocromicos-dicroicos, con algunas realizaciones tienen una relación dicroica promedio de al menos 1,5, tal como de 1,5 a 50, o

de 2 a 50, o de 3 a 30, o de 4 a 20, en al menos un estado según lo determinado según el MÉTODO DE LA CELDA. Los expertos en la técnica apreciarán que cuanto mayor es la relación dicroica promedio de un compuesto fotocromático-dicroico, más polarizado linealmente es el compuesto fotocromático-dicroico. Como tal, de acuerdo con algunas realizaciones, los compuestos de naftopirano de la presente invención, que pueden ser compuestos fotocromáticos-dicroicos, pueden tener cualquier relación dicroica promedio requerida para lograr o proporcionar un nivel deseado de polarización lineal.

De acuerdo con la presente invención, también se proporciona un artículo fotocromático-dicroico que comprende uno o más compuestos de naftopirano fotocromáticos-dicroicos de la presente invención, tal como se representa por las Fórmulas (I), (II), y/o (III).

Con algunas realizaciones, el artículo fotocromático-dicroico de la presente invención se selecciona de artículos oftálmicos, artículos de visualización, ventanas, espejos, y artículos de celdas de cristal líquido activo, y artículos de celdas de cristal líquido pasivo.

Como se usa en el presente documento, la expresión "célula de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que puede ordenarse. Un ejemplo no limitante de un elemento de celda de cristal líquido es una pantalla de cristal líquido.

Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a su través. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias para automóviles y para aeronaves, parabrisas, filtros, obturadores, e interruptores ópticos. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" se refiere a una superficie que refleja especularmente una gran fracción de la luz incidente.

Los artículos fotocromáticos-dicroicos de la presente invención, con algunas realizaciones, se seleccionan de artículos oftálmicos, y los artículos oftálmicos se seleccionan de lentes correctoras, lentes no correctoras, lentes de contacto, lentes intra-oculares, lentes de aumento, lentes protectoras, y visores.

Los ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctoras y no correctoras, que incluyen lentes de uni-visión o de multi-visión, que pueden ser lentes de multi-visión tanto segmentadas como no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger o potenciar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo, sin limitación, lentes de aumento, lentes protectoras, visores, gafas, así como lentes para instrumentos ópticos (por ejemplo, cámaras y telescopios).

Con realizaciones adicionales, los artículos fotocromáticos-dicroicos de la presente invención se seleccionan de artículos de visualización, y los artículos de visualización se seleccionan de pantallas, monitores, y elementos de seguridad.

Como se usa en el presente documento, el término "visualización" se refiere a la representación visible o legible por máquina de 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, tal como marcas de seguridad.

Los artículos pueden volverse fotocromáticos-dicroicos con los compuestos de naftopirano de la presente invención mediante métodos, incluyendo, pero sin limitación, métodos de imbibición, métodos de colada in situ, métodos de revestimiento, métodos de revestimiento en molde, métodos de sobremoldeo, y métodos de laminación. Con los métodos de imbibición, el compuesto de naftopirano se difunde normalmente en un material huésped, tal como un material huésped orgánico, tal como un material polimérico de un artículo previamente formado o fabricado, tal como un sustrato o revestimiento, película o lámina previamente aplicada. La imbibición puede realizarse sumergiendo el material polimérico de un artículo previamente formado o fabricado en una solución que contiene el compuesto de naftopirano, con o sin calentamiento. A continuación, aunque no se requiere, el compuesto de naftopirano se puede unir con el material polimérico (por ejemplo, del sustrato o revestimiento).

Con los métodos de colada in situ, y de acuerdo con algunas realizaciones, el compuesto o compuestos de naftopirano se pueden mezclar con: una composición de polímero y/u oligómero en forma de solución o en estado fundido; o composición de monómero en forma líquida, para formar una composición fotocromática-dicroica fotocromática moldeable. La composición fotocromática-dicroica moldeable se introduce normalmente a continuación en la cavidad de un molde (por ejemplo, un molde de lente). La composición fotocromática-dicroica moldeable se endurece entonces (por ejemplo, se cura) dentro del molde para formar un artículo fotocromático-dicroico.

Con artículos que incluyen un sustrato, los compuestos de naftopirano de la presente invención se pueden conectar a al menos una porción del sustrato como parte de un recubrimiento que está conectado a al menos una porción del sustrato. El sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero sin limitación, un sustrato de vidrio). El compuesto de naftopirano de la presente invención se puede incorporar en al menos una

porción de una composición de revestimiento antes de la aplicación de la composición de revestimiento al sustrato. Como alternativa, se puede aplicar una composición de revestimiento al sustrato, al menos parcialmente endurecido, y posteriormente el compuesto de naftopirano de la presente invención se puede embeber en al menos una porción del recubrimiento. Como se usa en el presente documento, los términos "endurecer" y "endurecido" incluyen, sin limitación, curado, polimerización, reticulación, enfriamiento, y secado.

Los artículos fotocromicos-dicroicos se pueden preparar usando los compuestos de naftopirano de la presente invención mediante métodos de revestimiento en molde (o colada en molde) reconocidos en la técnica. Con los métodos de revestimiento en molde, una composición de recubrimiento fotocromico-dicroico que incluye el compuesto o compuestos de naftopirano de la presente invención, que puede ser una composición de revestimiento líquida o una composición de recubrimiento en polvo, se aplica a al menos una parte de la superficie interior de un molde, y luego se endurece al menos parcialmente. A continuación, una solución o mezcla de polímero, o una solución o mezcla oligomérica o monomérica se funden o se moldean dentro de la cavidad del molde y en contacto con la composición de revestimiento fotocromica aplicada previamente, y al menos parcialmente endurecida. El artículo fotocromico-dicroico resultante se elimina después del molde. Los ejemplos no limitantes de revestimientos en polvo en los que los compuestos de naftopirano de acuerdo con diversas formas de realización no limitantes de la presente invención se pueden emplear se exponen en la patente de Estados Unidos N.º 6.068.797 en col. 7, línea 50 a col. 19, línea 42, cuya descripción se incorpora específicamente por la presente por referencia en el presente documento.

Los artículos fotocromicos-dicroicos preparados usando los compuestos de naftopirano de la presente invención también se pueden formar mediante métodos de sobremoldeo reconocidos en la técnica. Los métodos de sobremoldeo normalmente implican formar un sustrato dentro de un molde, y luego formar un espacio interior entre el sustrato y una superficie interior del molde, en el que posteriormente se introduce (por ejemplo, se inyecta) una composición de revestimiento fotocromico-dicroico y luego se endurece (por ejemplo, se cura). Como alternativa, los métodos de sobremoldeo pueden implicar la introducción de un sustrato previamente formado en un molde, de tal forma que se define un espacio interior entre el sustrato y una superficie interior del molde, y después se introduce una composición de recubrimiento fotocromico-dicroico (por ejemplo, inyectada) en el espacio interior.

Los artículos fotocromicos-dicroicos, preparados usando los compuestos de naftopirano de la presente invención, también se pueden formar mediante métodos de laminación reconocidos en la técnica. Con los métodos de laminación, una película que comprende los compuestos de naftopirano de la presente invención se puede adherir o conectar de otro modo a una porción del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. A continuación, si se desea, se puede aplicar un segundo sustrato sobre el primer sustrato y los dos sustratos se pueden laminar juntos (por ejemplo, mediante aplicación de calor y presión) para formar un elemento en el que la película que comprende el compuesto de naftopirano se interpone entre los dos sustratos. Los métodos para formar películas que comprenden un material fotocromico-dicroico pueden incluir, por ejemplo y sin limitación, combinar un material fotocromico-dicroico con una solución polimérica o una solución o mezcla oligomérica, colar o extruir una película de la misma y, si es necesario, endurecer al menos parcialmente la película. Adicionalmente o como alternativa, se puede formar una película (con o sin un material fotocromico) y embeberse con el material fotocromico.

Los artículos fotocromicos-dicroicos de acuerdo con algunas realizaciones de la presente invención pueden incluir un material huésped, tal como un material huésped orgánico, que pueden, con algunas realizaciones, estar en forma de un sustrato. Con algunas realizaciones, el material huésped orgánico se puede elegir de un material polimérico, un material oligomérico y/o un material monomérico. Los ejemplos de materiales poliméricos que se pueden usar como material huésped de los artículos fotocromicos-dicroicos de la presente invención incluyen, pero sin limitación: polímeros de monómeros de bis(carbonato de alilo); monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de bis-metacrilato de fenol etoxilado; monómeros de acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado, tal como monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monómeros de acrilato de uretano; monómeros de vinilbenceno; y estireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polímeros monómeros polifuncionales, por ejemplo, mono, di- o multifuncionales, de acrilato y/o metacrilato; poli(metacrilatos de alquilo C₁-C₁₂), tal como poli(metacrilato de metilo); poli(oxialquilen)dimetacrilato; poli(metacrilatos de fenol alcoxilado); acetato de celulosa; triacetato de celulosa; acetato propionato de celulosa; acetato butirato de celulosa; poli(acetato de vinilo); poli(alcohol vinílico); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); poliuretanos; poliuretanos; policarbonatos termoplásticos; poliésteres; poli(tereftalato de etileno); poliestireno; poli(alfa-metilestireno); copolímeros de estireno y metacrilato de metilo; copolímeros de estireno y acrilonitrilo; polivinilbutiral; y polímeros de dialilideno pentaeritritol, particularmente copolímeros con monómeros de poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, dietilenglicol bis(carbonato de alilo), y monómeros de acrilato, por ejemplo, acrilato de etilo, acrilato de butilo. También se contemplan copolímeros de los monómeros mencionados anteriormente, combinaciones, y mezclas de los polímeros mencionados anteriormente y copolímeros con otros polímeros, tal como en forma de materiales de red interpenetrantes.

De acuerdo con algunas realizaciones, el material huésped orgánico puede ser un material polimérico transparente. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el material polimérico puede ser un material

polimérico ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tal como la resina derivada de bisfenol A y fosgeno, que se vende bajo la marca comercial, LEXAN®; un poliéster, tal como el material vendido con la marca comercial, MYLAR®; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material vendido con la marca comercial, PLEXIGLAS®; y polimerizados de un monómero de poliol(carbonato de alilo), especialmente dietilenglicol bis(carbonato de alilo), cuyo monómero se vende bajo la marca comercial CR-39®; y polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea uretano), que se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de un oligómero de poliuretano y un agente de curado de diamina, una composición para uno de dichos polímeros que se vende con la marca comercial TRIVEX® por PPG Industries, Inc. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polimerizados de copolímeros de un poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, dietilenglicol bis(carbonato de alilo), con otros materiales monoméricos copolimerizables, tal como, pero sin limitación: copolímeros con acetato de vinilo, copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad de diacrilato terminal, y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya porción terminal contiene grupos funcionales alilo o acrilato. Todavía otros materiales poliméricos adecuados incluyen, sin limitación, poli(acetato de vinilo), polivinilbutiral, poliuretano, politiuretanos, polímeros elegidos de monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenilbenceno, monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, monómeros de bismetacrilato de etilenglicol, monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros bismetacrilato de fenol etoxilado y monómeros de triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno con metacrilato de metilo, acetato de vinilo y acrilonitrilo. De acuerdo con una realización no limitante, el material polimérico puede ser una resina óptica comercializada por PPG Industries, Inc. con la designación CR, por ejemplo, CR-307, CR-407, y CR-607.

De acuerdo con algunas realizaciones, el material huésped orgánico puede ser un material polimérico que se elige de poli(carbonato), copolímeros de etileno y acetato de vinilo; copolímeros de etileno y alcohol vinílico; copolímeros de etileno, acetato de vinilo y alcohol vinílico (tales como los que resultan de la saponificación parcial de copolímeros de etileno y acetato de vinilo); acetato butirato de celulosa; poli(uretano); poli(acrilato); poli(metacrilato); epoxis; polímeros aminoplásticos funcionales; poli(anhídrido); poli(urea uretano); polímeros con funcionalidad N-alcoximetil(met)acrilamida; poli(siloxano); poli(silano); y combinaciones, y mezclas de los mismos.

Los compuestos de naftopirano de la presente invención, se pueden usar en solitario o en combinación con otros materiales fotocromicos. Las clases de materiales fotocromicos que pueden usarse en combinación (por ejemplo, en mezcla) con los compuestos de naftopirano de la presente invención incluyen, pero sin limitación: espiro(indolina)naftoxazinas y espiro(indolina)benzoxazinas, por ejemplo, como se describe en las Pat. de Estados Unidos N.º 3.562.172, 3.578.602, 4.215.010, 4.342.668, 5.405.958, 4.637.698, 4.931.219, 4.816.584, 4.880.667, y 4.818.096; benzopiranos, por ejemplo, como se describe en las Pat. de Estados Unidos N.º 3.567.605, 4.826.977, 5.066.818, 4.826.977, 5.066.818, 5.466.398, 5.384.077, 5.238.931, y 5.274.132; ditizonatos organometálicos fotocromicos, tal como, arilhidrazidatos (arilazo)-tiofórmicos, por ejemplo, ditizonatos de mercurio que se describen en, por ejemplo, la Pat. de Estados Unidos N.º 3.361.706; y fulgidas y fulgimidas, por ejemplo, por ejemplo, las 3-furil y 3-tienil fulgidas y fulgimidas que se describen en la Pat. de Estados Unidos N.º 4.931.220 en la columna 20, línea 5 a columna 21, línea 38.

La presente invención también se refiere a una composición fotocromica-dicroica que incluye: (a) un compuesto de naftopirano de la presente invención; y al menos uno de (b-i) un material orgánico seleccionado de un polímero, un oligómero, un monómero, y combinaciones de dos o más de los mismos; y (b-ii) un disolvente. El polímero de la composición fotocromica-dicroica se puede seleccionar de, con algunas realizaciones, policarbonato, poliamida, poliimida, poli(met)acrilato, alqueno policíclico, poliuretano, poli(urea)uretano, politiuretano, politi(urea)uretano, poliol(carbonato de alilo), acetato de celulosa, diacetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, polialqueno, polialqueno-acetato de vinilo, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro de vinilo), poli(vinilformal), polivinilacetato, poli(cloruro de vinilideno), poli(tereftalato de etileno), poliéster, polisulfona, poliolefina, copolímeros de los mismos, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de oligómeros que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación, versiones oligoméricas de los polímeros citados previamente, con algunas realizaciones.

Los ejemplos de monómeros que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación, monómero polimerizable por radicales etilénicamente insaturado. Como se usa en el presente documento, la expresión "monómero polimerizable por radicales etilénicamente insaturado" y términos similares incluyen, pero sin limitación, monómeros de vinilo, monómeros alílicos, olefinas y otros monómeros etilénicamente insaturados que son polimerizables por radicales.

Las clases de monómeros vinílicos que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación, (met)acrilatos, monómeros aromáticos de vinilo, haluros de vinilo, y ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos, cada uno de los cuales puede, con algunas realizaciones, opcionalmente incluyen uno o más grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina primaria, grupos amina secundaria, y grupos oxirano. Con algunas realizaciones, los (met)acrilatos se seleccionan de al menos uno de: (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo; y (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo, en los que el grupo alquilo incluye o está sustituido con uno o más grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina primaria, grupos amina secundaria, y

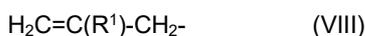
grupos oxirano. Los ejemplos de (met)acrilatos de alquilo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono en el grupo alquilo que se pueden usar incluyen, pero sin limitación, (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de propilo, (met)acrilato de isopropilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de terc-butilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de laurilo, (met)acrilato de isobornilo, (met)acrilato de ciclohexilo, y (met)acrilato de 3,3,5-trimetilciclohexilo, uno o más de los cuales, con algunas realizaciones, pueden incluir opcionalmente en el grupo alquilo del mismo uno o más grupos funcionales seleccionados de grupos hidroxilo, grupos tiol, grupos amina primaria, grupos amina secundaria, y grupos oxirano.

Los ejemplos de monómeros con funcionalidad oxirano que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-epoxiciclohexilmetilo, (met)acrilato de 2-(3,4-epoxiciclohexil)etilo y alil glicidil éter. Con algunas realizaciones, la funcionalidad de oxirano puede incorporarse en el polímero posterior a la reacción, tal como preparando un polímero precursor hidroxilo funcional y convirtiendo el polímero precursor en un polímero con funcionalidad oxirano haciendo reaccionar al menos algunos de los grupos hidroxilo con epiclohidrina, de acuerdo con métodos reconocidos en la técnica.

Los ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación, estireno, p-clorometilestireno, divinil benceno, vinil naftaleno y divinil naftaleno. Los haluros de vinilo de los que cada M puede derivarse independientemente incluyen, pero sin limitación, cloruro de vinilo y fluoruro de vinilideno. Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos incluyen, pero sin limitación, acetato de vinilo, butirato de vinilo, 3,4-dimetoxibenzoato de vinilo y benzoato de vinilo.

Como se usa en el presente documento, por "olefina" y términos similares se quiere decir hidrocarburos alifáticos insaturados que tienen uno o más dobles enlaces, tales como los obtenidos por craqueo de fracciones de petróleo. Los ejemplos de olefinas que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación, propileno, 1-buteno, 1,3-butadieno, isobutileno y diisobutileno.

Como se usa en el presente documento, por "monómero(s) alílico(s)" se entiende monómeros que contienen funcionalidad alílica sustituida y/o no sustituida, tal como uno o más radicales representados por la siguiente Fórmula (VIII),



Con referencia a la Fórmula (VIII), es hidrógeno, halógeno o un grupo alquilo C₁ a C₄. Con algunas realizaciones, es hidrógeno o metilo y, por consiguiente, la Fórmula (VII) representa un radical (met)alilo sin sustituir. Los ejemplos de monómeros alílicos incluyen, pero sin limitación: (met)alil alcohol; (met)alil éteres, tal como metil (met)alil éter; alil ésteres de ácidos carboxílicos, tal como acetato de (met)alilo, butirato de (met)alilo, 3,4-dimetoxibenzoato de (met)alilo y benzoato de (met)alilo.

Otros monómeros polimerizables por radicales etilénicamente insaturados que se pueden incluir en la composición fotocromica-dicroica incluyen, pero sin limitación: anhídridos cíclicos, tales como anhídrido maleico, anhídrido de 1-ciclopenten-1,2-dicarboxílico y anhídrido itacónico; ésteres de ácidos que son insaturados pero que no tienen insaturación alfa, beta-etilénica, tal como éster metílico del ácido undecilénico; y diésteres de ácidos dibásicos etilénicamente insaturados, tales como maleato de dietilo.

Las composiciones fotocromicas-dicroicas de la presente invención pueden incluir, con algunas realizaciones, uno o más disolventes, seleccionados de agua, disolventes orgánicos, y combinaciones de los mismos.

Las clases de disolventes orgánicos que pueden estar presentes en composiciones fotocromicas-dicroicas de la presente invención incluyen, pero sin limitación: alcoholes, por ejemplo, metanol, etanol, n-propanol, iso-propanol, n-butanol, sec-butil alcohol, terc-butil alcohol, iso-butil alcohol, furfural alcohol y tetrahidrofurfural alcohol; cetonas o cetoalcoholes, por ejemplo, acetona, metil etil cetona, y diacetona alcohol; éteres, por ejemplo, dimetil éter y metil etil éter; éteres cíclicos, por ejemplo, tetrahidrofurano y dioxano; ésteres, por ejemplo, acetato de etilo, lactato de etilo, carbonato de etileno y carbonato de propileno; alcoholes polihídricos, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, tetraetilenglicol, polietilenglicol, glicerol, 2-metil-2,4-pentanodiol y 1,2,6-hexantriol; éteres hidroxil funcionales de alquilenglicoles, por ejemplo, butil 2-hidroxi etil éter, hexil 2-hidroxi etil éter, metil 2-hidroxi propil éter y fenil 2-hidroxi propil éter; compuestos cíclicos que contienen nitrógeno, por ejemplo, pirrolidona, N-metil-2-pirrolidona y 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; y compuestos que contienen azufre, tal como tioglicol, dimetilsulfóxido y tetrametileno sulfona.

Los disolventes pueden estar presentes en las composiciones fotocromicas-dicroicas de la presente invención, en una cantidad de al menos el 5 por ciento en peso, o al menos el 15 por ciento en peso, o al menos el 30 por ciento en peso, basado en el peso total de las composiciones fotocromicas-dicroicas. El disolvente o disolventes también pueden estar presentes en las composiciones fotocromicas-dicroicas en una cantidad inferior al 95 por ciento en peso, o inferior al 80 por ciento en peso, o inferior al 60 por ciento en peso, basado en el peso total de las composiciones fotocromicas-dicroicas. La cantidad de disolvente presente en las composiciones fotocromicas-dicroicas puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores citados, con algunas

realizaciones, tal como del 5 al 95 por ciento en peso, o del 15 al 80 por ciento en peso, o del 30 al 60 por ciento en peso, en cada caso basado en el peso total de las composiciones fotocromáticas-dicroicas.

5 Las composiciones fotocromáticas-dicroicas de la presente invención pueden incluir adicionalmente opcionalmente, al menos un aditivo seleccionado de colorantes, promotores del alineamiento, fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, fotoestabilizadores, estabilizadores térmicos, agentes de desmoldeo, agentes de control de la reología, agentes nivelantes, secuestrantes de radicales libres, y promotores de la adhesión. Los aditivos pueden estar presentes en las composiciones fotocromáticas-dicroicas de la presente invención en una cantidad eficaz, tal como hasta el 40 % en peso, o hasta el 20 % en peso, o hasta el 10 % en peso, basado en el peso total de sólidos de la composición.

15 La presente invención también se refiere a una composición de recubrimiento fotocromática-dicroica que incluye: (a) un compuesto de naftopirano de la presente invención; (b) una composición de formación de película seleccionada entre una composición de resina curable, una composición de resina termoplástica, y combinaciones de las mismas; y (c) opcionalmente una composición de disolvente. El disolvente se puede seleccionar de uno o más disolventes, y puede estar presente en cantidades como se describe con respecto a las composiciones fotocromáticas-dicroicas de la presente invención.

20 La composición de formación de película curable incluye, con algunas realizaciones: (i) un primer reactivo seleccionado de uno o más polímeros y/u oligómeros y/o monómeros como se ha descrito previamente en el presente documento con respecto a las composiciones fotocromáticas-dicroicas de la presente invención, en el que el primer reactivo incluye uno o más, tal como al menos dos, primer o primeros grupos reactivos; y (ii) un agente de reticulación que tiene al menos dos segundos grupos reactivos que son reactivos con los primeros grupos reactivos del primer reactivo.

25 Con algunas realizaciones, el primer reactivo de la composición de formación de película tiene al menos dos grupos de hidrógeno activo seleccionados de hidroxilo, tiol, ácido carboxílico, amina primaria y amina secundaria; y el agente de reticulación incluye al menos dos grupos funcionales seleccionados de anhídridos de ácido carboxílico cíclico, oxiranos, tiooxiranos, isocianatos, tioisocianatos, ésteres de ácido carboxílico cíclicos, amidas cíclicas, y carbonatos cíclicos.

30 Con algunas realizaciones adicionales, el primer reactivo de la composición de formación de película tiene al menos dos grupos funcionales seleccionados de anhídridos de ácido carboxílico cíclicos, oxiranos, tiooxiranos, isocianatos, tioisocianatos, ésteres de ácido carboxílico cíclicos, amidas cíclicas, y carbonatos cíclicos; y el agente de reticulación tiene al menos dos grupos de hidrógeno activo seleccionados de hidroxilo, tiol, ácido carboxílico, amina primaria, y amina secundaria.

35 Las composiciones de recubrimiento fotocromático-dicroico de la presente invención pueden incluir uno o más aditivos, que se pueden seleccionar de y presentar en cantidades como las descritas con respecto a las composiciones fotocromáticas-dicroicas de la presente invención.

40 Las composiciones de recubrimiento fotocromático-dicroico de la presente invención se pueden curar, con algunas realizaciones, mediante exposición a temperatura elevada, tal como una temperatura dentro del intervalo de 90 °C a 204 °C, o de 149 °C a 204 °C, o de 154 °C a 177 °C, durante un periodo de 20 a 60 minutos, incluidos los valores indicados.

45 Las cantidades relativas del compuesto o compuestos de naftopirano de la presente invención y el compuesto o compuestos fotocromáticos opcionales utilizados pueden variar y depender en parte de las intensidades relativas del color de las especies activadas de dichos compuestos, y el color final deseado, con algunas realizaciones. Con algunas realizaciones, la cantidad de compuesto o compuestos de naftopirano total de la presente invención y compuesto o compuestos fotocromáticos opcionales incorporados o aplicados a un artículo fotocromático-dicroico (tal como un sustrato del artículo fotocromático-dicroico resultante) puede variar de 0,05 a 2,0, o de 0,2 a 1,0, miligramos por centímetro cuadrado de superficie del artículo fotocromático-dicroico. La cantidad de compuesto o compuestos de naftopirano de la presente invención y compuesto o compuestos fotocromáticos opcionales incorporados en una composición fotocromática-dicroica o una composición de recubrimiento fotocromática-dicroica de la presente invención puede variar de 0,1 a 40 por ciento en peso, basado en el peso de la composición fotocromática-dicroica o la composición de recubrimiento fotocromática-dicroica, con algunas realizaciones.

50 Para fines de ilustración no limitante, los compuestos de naftopirano de la presente invención, tal como se representa por las Fórmulas (I), (II), e (III) puede prepararse de acuerdo con las siguientes descripciones generales, que se realizan con referencia a los Esquemas sintéticos 1-7 de las figuras 2-8 de los dibujos.

En los Esquemas 1-7 (de las figuras 2-8), las siguientes abreviaturas tienen los siguientes significados:

65 Et₃N significa trietilamina;

RM significa compuestos organometálicos;

KF significa fluoruro potásico;

5 THF significa tetrahidrofurano;

Suzuki significa la reacción de Suzuki reconocida en la técnica;

DCC significa N,N'-diciclohexilcarbodiimida;

10 DMAP significa 4-(Dimetilamino)piridina;

dppf significa 1,1'-bis(difenilfosfino)ferroceno;

15 Pd₂(dba)₃ significa tris(dibencilidenoacetona)dipaladio (0);

DIBAL significa hidruro de diisobutilaluminio;

mCPBA significa ácido meta-cloroperoxibenzoico;

20 TBAF significa fluoruro de tetra-n-butilamonio; y

BINAP significa 2,2'-bis(difenilfosfino)-1,1'-binaftilo.

25 Con referencia al Esquema 1 de la figura 2 de los dibujos, se representa la preparación de los intermedios **105** y **106**, que pueden usarse para preparar compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención. La formación de **104** comienza con la síntesis del enol éter protegido **102** de una acetofenona sustituida **101** donde X₁ es al menos un halógeno. El precursor **102** se somete a una cicloadición [4+2] con un anhídrido cíclico apropiado (X=O) o imida (X=N) **103** estando el cicloadducto resultante oxidado in situ por cloranilo para proporcionar **104** (véase

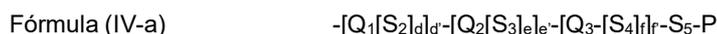
30 Sato et al. Bull. Chem. Soc. Jpn. 1988, 61, 2238). El tratamiento de **104** con un metal alquilo (Li, Mg, La, Zn, o una mezcla) o agente reductor (véase: a) Bailey, D.M.; Johnson, R.E. J. Org. Chem. 1970, 35, 3574; b) Horii, Z.-I.; Iwata, C.; Tamura, Y. J. Org. Chem. 1961, 26, 2273) proporciona una mezcla de productos reducidos, **105** y **106**, que puede separarse por cromatografía.

35 Con referencia a los Esquemas 2 y 3 de las figuras 3 y 4, se representan métodos para convertir los intermedios **105** y **106** en compuestos de naftopirano de acuerdo con las Fórmulas (I), (II) e (III).

Con referencia al Esquema 3 de la figura 4, la eliminación del grupo protector de **105** y **106**, seguido del tratamiento de los naftoles con alcohol propargílico proporciona **202** y **303**. La instalación del grupo de alargamiento L mediante el acoplamiento de Suzuki de **202** y **303** proporciona estructuras de acuerdo con las Fórmulas (I) y (II) (Esquemas 2 y 3 de las figuras 3 y 4). El intermedio **105** puede tratarse adicionalmente con un metal alquilo o agente reductor para proporcionar **304**. La desprotección de **304** seguido del tratamiento del naftol con alcohol propargílico proporciona **306**. La instalación del grupo de alargamiento L mediante el acoplamiento de Suzuki de **306** proporciona compuestos de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (III) (Esquema 3).

45 Con referencia a los Esquemas 2 y 3 (de las figuras 3 y 4) S₁ de L de Fórmula (IV) es un enlace sencillo. Con referencia a los Esquemas 4-7 (figuras 5-8), se representa la preparación de compuestos de naftopirano en los que S₁ de L de Fórmula (IV) es distinto de un enlace sencillo.

50 Con referencia a los Esquemas 4 a 7 (de las figuras 5-8), R' representa la siguiente porción de L de Fórmula (IV), como se representa por la siguiente Fórmula (IV-a),



55 Con fines de ilustra y con referencia al compuesto 411 del Esquema 4, R' se representa por la Fórmula (IV-a) anterior, y con referencia adicional a la Fórmula (IV), c es 1, y S1 es -C≡C-.

Los Esquemas 4 a 6 (de las figuras 5-7) ilustran detalles de la conversión de halógeno en otros grupos funcionales que son el grupo de alargamiento L por sí mismo o se pueden convertir adicionalmente en un grupo de alargamiento L. Las químicas se realizan en la fase (silil éter) hidroxil protegida partiendo de los compuestos **105**, **106** y **304**, que se simplifica como el compuesto **401** en los Esquemas **4**, **5** y **6**. Cada uno de los productos hidroxil de los compuestos **405**, **407**, **411**, **501**, **508**, **509**, **510**, **511**, **601**, **603**, **604** y **606** puede convertirse en compuestos de naftopirano de acuerdo con la presente invención usando el alcohol propargílico mostrado en los Esquemas 2 y 3 (de las figuras 3 y 4).

65 Con referencia al Esquema 7 de la figura 8, se representan químicas adicionales que pueden realizarse en los

Etapa 3

5 A una solución en tetrahidrofurano (10 ml) del producto de la Etapa 2 (5 g) a 0 °C se le añadió borohidruro sódico (0,46 g). La mezcla de reacción se calentó a temperatura ambiente y se agitó durante 2 h. La mezcla de reacción se acidificó a pH 4 con ácido clorhídrico acuoso al 10%. El disolvente se retiró al vacío y la solución acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 x 100 ml). Los extractos de acetato de etilo combinados se secaron con sulfato sódico anhidro y el disolvente se retiró al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 9:1 de hexanoacetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un sólido (1,7 g). El análisis por RMN del sólido indicó una estructura que era coherente con 8-bromo-5-((triiisopropilsilil)oxi)nafta[1,2-c]furan-1(3H)-ona.

Etapa 4

15 El producto de la Etapa 3 (1,59 g) se disolvió en tetrahidrofurano (10 ml) y se añadió una solución acuosa de fluoruro potásico (2,1 g en 10 ml de agua). La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 18 h. La mezcla se diluyó con acetato de etilo (100 ml) y se repartió. El extracto de acetato de etilo se secó con sulfato sódico anhidro y se concentró al vacío para proporcionar un residuo. El residuo se precipitó en diclorometano. El precipitado se recogió por filtración al vacío y se secó para proporcionar un sólido (0,82 g). El análisis por RMN del sólido indicó una estructura que era coherente con 8-bromo-5-hidroxinafto[1,2-c]furan-1(3H)-ona.

Etapa 5

25 A una solución en cloroformo (50 ml) del producto de la Etapa 4 (0,82 g) se le añadieron 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol (1,1 g), ortoformiato de triisopropilo (1 ml) y p-toluenosulfonato de piridina (0,07 g). La mezcla se calentó a reflujo durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente y el disolvente se retiró al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando mezclas 4:1 de hexano acetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un residuo oleoso (0,42 g). El análisis por RMN del residuo indicó una estructura que era coherente con 9-bromo-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran.

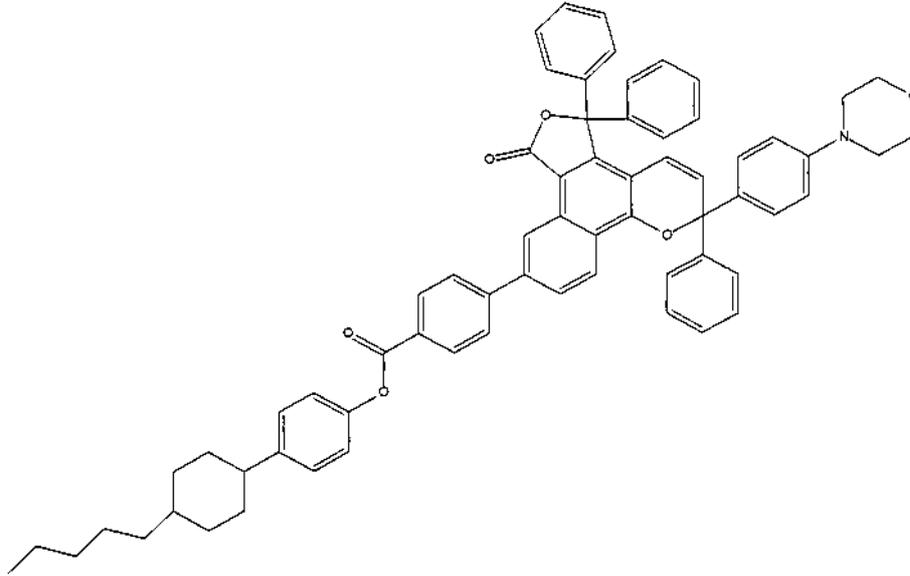
Etapa 6

35 Una mezcla del producto de la Etapa 5 (0,42 g), 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato (0,43 g), diclorobis(trifenilfosfina)paladio (II) (0,03 g), fluoruro potásico (0,71 g), THF (10 ml) y agua (10 ml) se desgasificó durante 10 min y se calentó a reflujo durante 16 h. La mezcla de reacción se enfrió y se diluyó con acetato de etilo (100 ml). La mezcla se filtró a través de un auxiliar de filtración CELITE® y el filtrado se recogió y se concentró al vacío para proporcionar un residuo. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 4:1 de hexano-acetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron al vacío para proporcionar un sólido (0,5 g). El análisis por RMN del sólido indicó una estructura que era coherente con 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil) fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-1) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 5,7 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

Ejemplo 2

45 Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (II) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-2) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Fórmula (E-2)

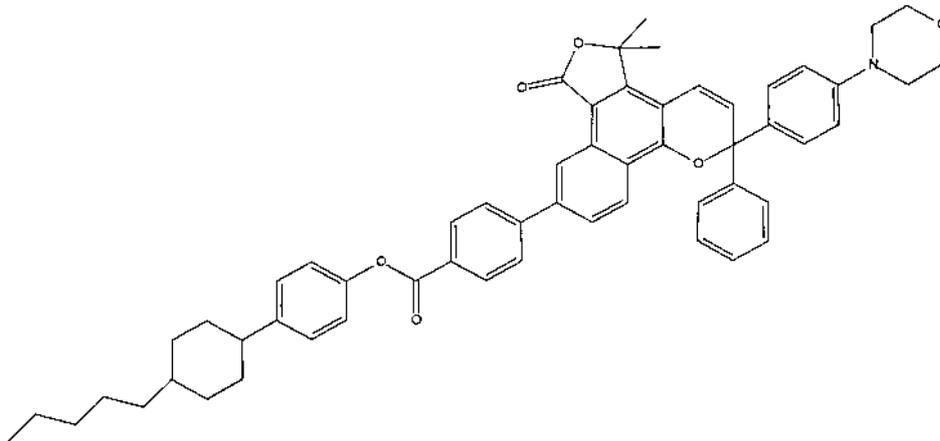
5 Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1 excepto que se usó bromuro de fenilmagnesio en lugar de borohidruro sódico en la Etapa 3. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 2-(4-morfolinofenil)-2,5,5-trifenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)fenil)oxycarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-2) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 6,1 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

Ejemplo 3

15 Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (II) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-3) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Fórmula (E-3)



20

Etapa 1

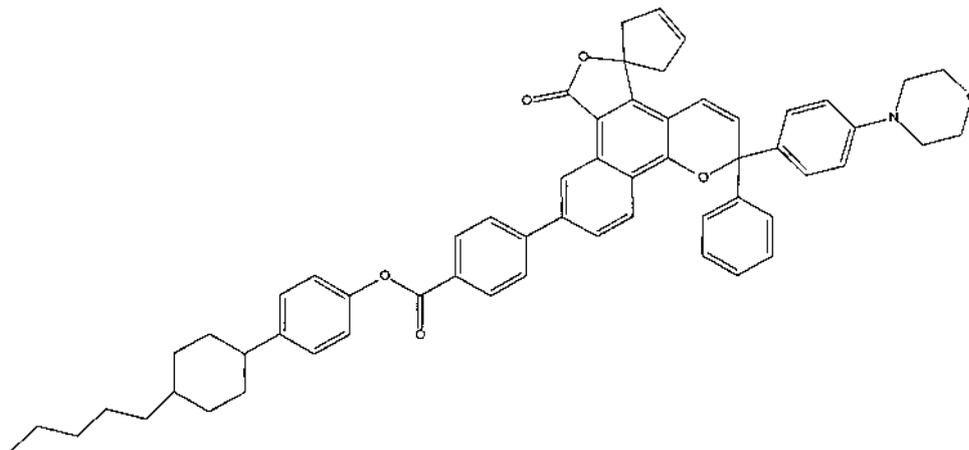
25 Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1, excepto que se usó bromuro de metilmagnesio en lugar de borohidruro sódico en la Etapa 3. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 5,5-dimetil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)fenil)oxycarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-3) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 5,7 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

30

Ejemplo 4

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (II) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-4) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

5

Fórmula (E-4)10 **Etapa 1**

Los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 1 se siguieron, excepto que se usó bromuro de alilmagnesio en lugar de borohidruro sódico como en la Etapa 3. Se obtuvo una mezcla de compuestos y ésta se usó en la siguiente etapa.

15

Etapa 2

La mezcla de compuestos de la etapa anterior (1,96 g) se disolvió en tolueno (40 ml) y se desgasificó durante 10 min. Se añadió catalizador de Grubbs II (1,3-bis(2,4,6-trimetilfenil)-2-imidazolidinilideno)dicloro(fenilmetileno)triciclohexilfosfina)rutenio) (0,16 g) y la mezcla se calentó a reflujo durante 4 h. La mezcla de reacción se enfrió a temperatura ambiente. El disolvente se retiró al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 9:1 de hexano-acetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un residuo que se usó en la siguiente etapa.

25

Etapa 3

El residuo de la Etapa 2 del presente Ejemplo 4 se sometió al procedimiento de la Etapa 4 del Ejemplo 1. Se aislaron dos compuestos en una relación de 2:1. El análisis por RMN del compuesto principal indicó una estructura que era coherente con 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-bromo-2,5-dihidro-7-oxo-espiro[ciclopent[3]eno-1',5-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran. El análisis por RMN del compuesto secundario indicó una estructura que era coherente con 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-bromo-2,5-dihidro-5-oxo-espiro[ciclopent[3]eno-1',7-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran.

30

35 **Etapa 4**

El compuesto principal de la Etapa 3 del presente Ejemplo 4 se sometió a los procedimientos de las Etapas 5 y 6 del Ejemplo 1. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxycarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-espiro[ciclopent[3]eno-1',5-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-4) anterior. El compuesto del presente Ejemplo 4 demostró una relación dicroica de 6,2 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

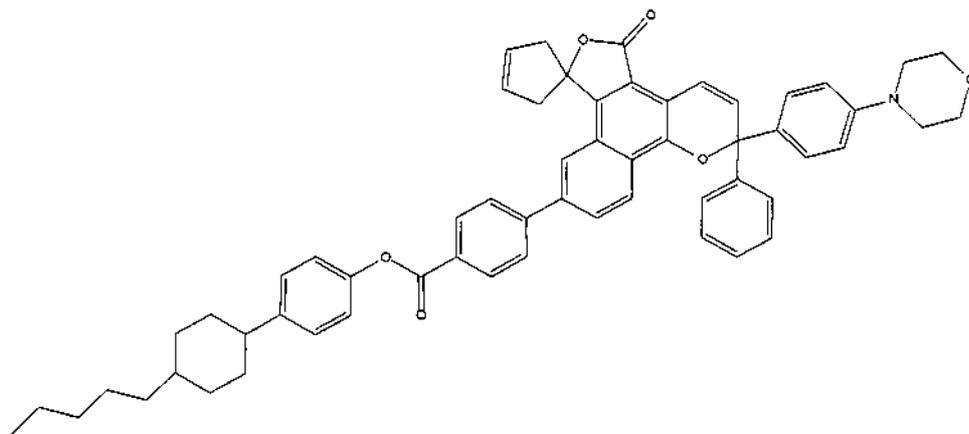
40

Ejemplo 5

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (I) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-5) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

45

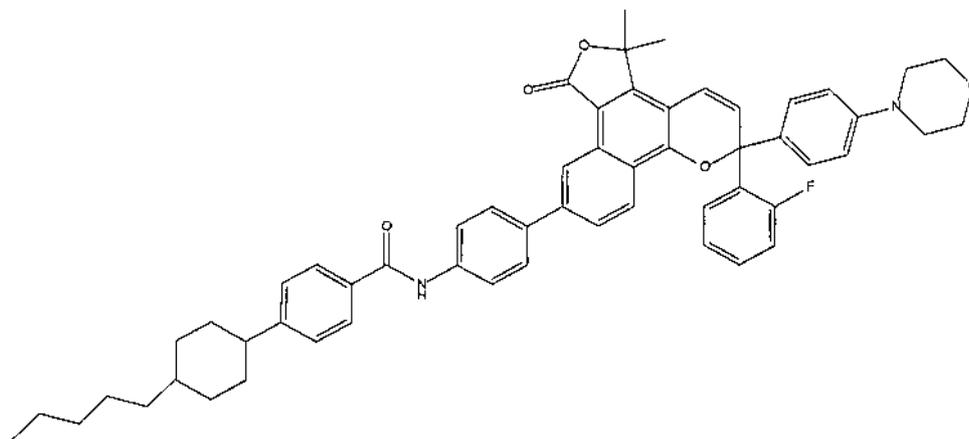
Fórmula (E-5)

5 Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 3 del Ejemplo 4. El compuesto secundario de la Etapa 3 del Ejemplo 4 se sometió a los procedimientos de las Etapas 5 y 6 del Ejemplo 1. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxycarbonil)fenil)-2,5-dihidro-5-oxo-espiro[ciclopent[3]eno-1',7-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-5) anterior. El compuesto del presente Ejemplo 5 demostró una relación dicroica de 6,9 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

15 **Ejemplo 6**

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (II) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-6) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

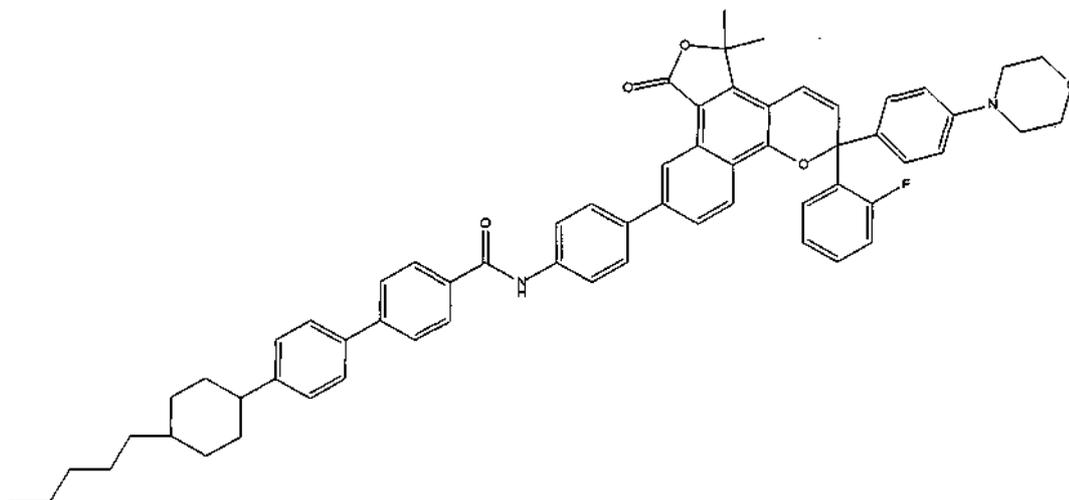
20 **Fórmula (E-6)**25 Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1, excepto que se usó bromuro de metilmagnesio en lugar de borohidruro sódico en la Etapa 3, se usó 1-(2-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 5 y se usó 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzamida en lugar de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato en la Etapa 6. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 5,5-dimetil-2-(2-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxycarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-6) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 5,8 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

Ejemplo 7

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (II) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-7) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

5

Fórmula (E-7)10 **Etapa 1**

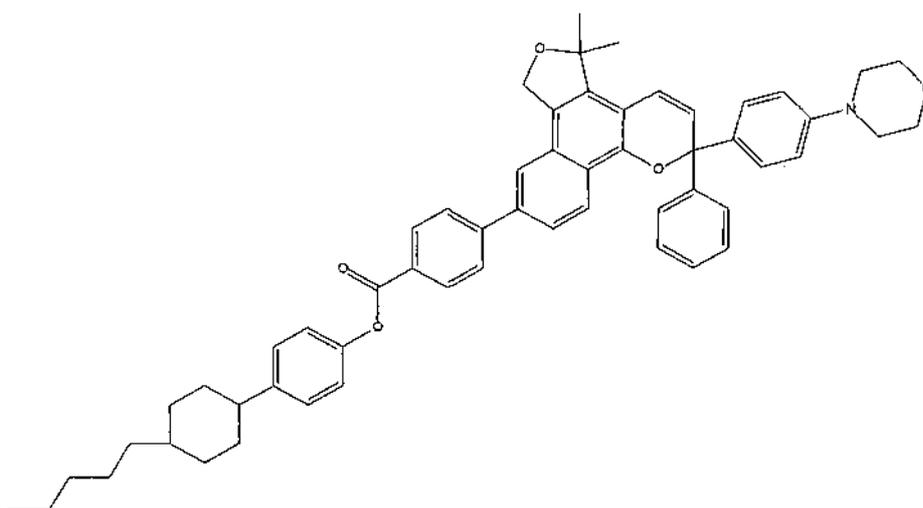
Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 6 del Ejemplo 1, excepto que se usó bromuro de metilmagnesio en lugar de borohidruro sódico en la Etapa 3, se usó 1-(2-fluorofenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 5 y se usó 4'-(4-trans-pentilciclohexil)-N-(4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)fenil)-[1,1'-bifenil]-4-carboxamida en lugar de 4-(4-trans-pentilciclohexil)fenil-4-(4,4,5,5-tetrametil-1,3,2-dioxaborolan-2-il)benzoato en la Etapa 6. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 5,5-dimetil-2-(2-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-il-carboxamido)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-7) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 6,2 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

20

Ejemplo 8

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (III) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-8) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

25

Fórmula (E-8)

Etapa 1

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 1 a 4 del Ejemplo 1, excepto que se usó bromuro de metilmagnesio en lugar de borohidruro sódico en la Etapa 3. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 8-bromo-5-hidroxi-3,3-dimetilnafto[1,2-c]furan-1 (3H)-ona.

Etapa 2

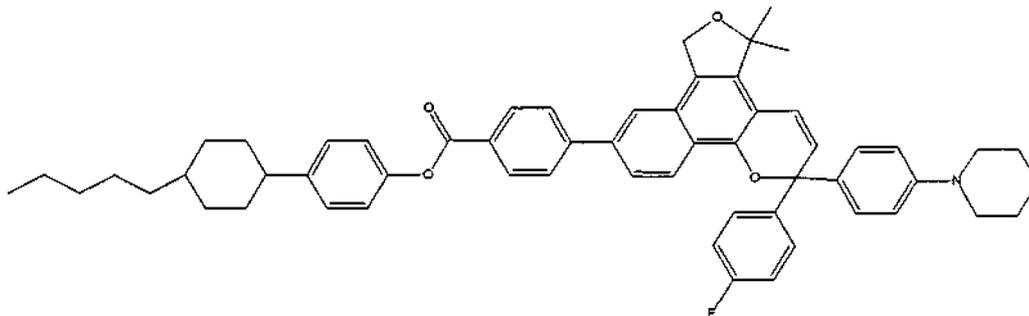
Una solución 1 M de hidruro de diisobutilaluminio en hexano (20 ml) se añadió gota a gota al producto de la Etapa 1 del Ejemplo 8 (0,52 g) en THF (10 ml). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 h. La mezcla de reacción se inactivó con ácido clorhídrico acuoso al 10 %. El disolvente se retiró al vacío y la solución acuosa se extrajo con acetato de etilo (3 x 100 ml). Los extractos de acetato de etilo combinados se secaron con sulfato sódico anhidro y el disolvente se retiró al vacío. El residuo se purificó por cromatografía en columna usando una mezcla 9:1 de hexano-acetato de etilo como eluyente. Las fracciones que contenían el material deseado se agruparon y se concentraron para proporcionar un sólido (0,26 g). El análisis por RMN del sólido indicó una estructura que era coherente con 8-bromo-3,3-dimetil-1,3-dihidronafto[1,2-c]furan-5-ol.

Etapa 3

Se siguieron los procedimientos de las Etapas 5 y 6 del Ejemplo 1. El análisis por RMN mostró que la estructura es coherente con 5,5-dimetil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidrofuro[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-8) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 5,8 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

Ejemplo 9

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (III) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-9) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Fórmula (E-9)Etapa 1

Los procedimientos de las Etapas 1 y 2 del Ejemplo 8 se siguieron para proporcionar 8-bromo-3,3-dimetil-1,3-dihidronafto[1,2-c]furan-5-ol.

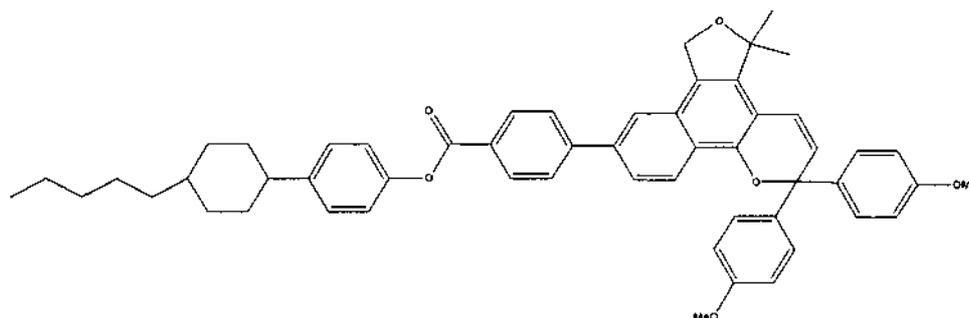
Etapa 2

Los procedimientos de las Etapas 5 y 6 del Ejemplo 1 se siguieron, excepto que se usó 1-(4-fluorofenil)-1-(4-(N-piperidina)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 5. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 5,5-dimetil-2-(4-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidrofuro[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-9) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 7,7 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

Ejemplo 10

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (III) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-10) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Fórmula (E-10)

5 Etapa 1

Los procedimientos de las Etapas 1 y 2 del Ejemplo 8 se siguieron para proporcionar 8-bromo-3,3-dimetil-1,3-dihidronafto[1,2-c]furan-5-ol.

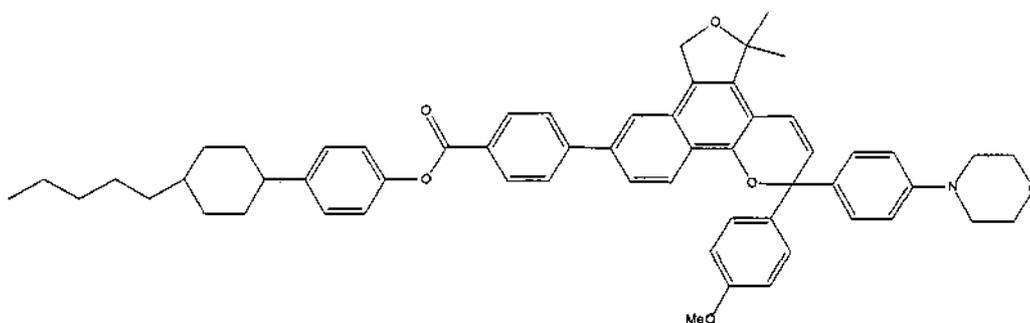
10 Etapa 2

Los procedimientos de las Etapas 5 y 6 del Ejemplo 1 se siguieron, excepto que se usó 1,1-bis(4-metoxifenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 5. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 5,5-dimetil-2,2-di-(metoxifenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-10) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 8,9 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

Ejemplo 11

20 Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (III) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-11) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

Fórmula (E-11)



25

Etapa 1

30 Los procedimientos de las Etapas 1 y 2 del Ejemplo 8 se siguieron para proporcionar 8-bromo-3,3-dimetil-1,3-dihidronafto[1,2-c]furan-5-ol.

Etapa 2

35 Los procedimientos de las Etapas 5 y 6 del Ejemplo 1 se siguieron, excepto que se usó 1-(4-metoxifenil)-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en lugar de 1-fenil-1-(4-(N-morfolino)fenil)prop-2-in-1-ol en la Etapa 5. El análisis por RMN mostró que la estructura era coherente con 5,5-dimetil-2-(metoxifenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]pirano, como se representa por la Fórmula (E-11) anterior. El compuesto demostró una relación dicroica de 7,7 de acuerdo con el MÉTODO DE LA CELDA.

40 **Ejemplo 12**

Un compuesto de naftopirano de acuerdo con la Fórmula (III) de la presente invención y como se representa por la siguiente Fórmula (E-12) se preparó de acuerdo con el siguiente procedimiento.

entorno oscuro durante al menos 1 hora antes de la prueba con el fin de enfriar y continuar desvaneciendo hasta un estado base.

5 Se ajustó el banco óptico con una lámpara de arco de xenón de 300 vatios Newport modelo #67005 y fuente de alimentación modelo 69911, obturador controlado por ordenador de alta velocidad Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con controlador VMM-D4), un filtro paso banda KG-2 de 3 mm de Schott, que eliminó la radiación de longitud de onda corta, filtro(s) de densidad neutra para atenuar la luz de la lámpara de xenón, una lente de condensación de sílice fundida para la colimación de haces y una celda de agua/portamuestras de sílice fundida para mantener la temperatura de la muestra, en la que se insertó la muestra de prueba que iba a probarse. La temperatura en la celda de agua se controló con un sistema de circulación de agua bombeada en el que el agua pasó a través de bobinas de cobre que se dispusieron en el depósito en una unidad refrigerante. La celda de agua usada para contener las muestras de prueba contuvo hojas de sílice fundida sobre las caras delantera y trasera con el fin de eliminar el cambio espectral de la activación o monitorizar los haces de luz. El agua filtrada que pasa a través de la celda de agua se mantuvo a $72\text{ }^{\circ}\text{F} \pm 2^{\circ}$ para la prueba de la respuesta fotocromica. Se usó un cronómetro de exposición digital Newport modelo 689456 para controlar la intensidad de la lámpara de arco de xenón durante la activación de la muestra.

20 Se posicionó una fuente de luz de banda ancha para monitorizar las mediciones de respuesta de una manera perpendicular a una superficie del ensamblaje de celda. Se obtuvo una elevada señal de longitudes de onda visibles más cortas recogiendo y combinando la luz filtrada por separado de un lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlada por una fuente de energía de tensión constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos. Se filtró luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno con un filtro KG1 de Schott para absorber calor y un filtro B-440 de Hoya para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz tanto se filtró con un filtro KG1 de Schott como no se filtró. Se recogió la luz enfocando la luz de cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emergió del único extremo del cable. Se unió una manguera de luz de 4" al único extremo del cable para asegurar la mezcla apropiada. Después de pasar a través de la muestra, la luz volvió a enfocarse en una esfera integrante de 2 pulgadas y se alimentó a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000 por cables de fibra óptica. Se usaron el software patentado Ocean Optics SpectraSuite y PPG para medir la respuesta y controlar la operación del banco óptico.

35 Se estableció la irradiancia para probar la respuesta de las muestras sobre el banco óptico en la superficie de la muestra usando un International Light Research Radiometer, modelo IL-1700, con un sistema de detector que comprende un detector modelo SED033, filtro B y difusor. La pantalla de salida del radiómetro se corrigió (establecimiento de valores de factor) contra un calibrador de calibración óptica Licor 1800-02 con el fin de visualizar valores que representaran vatios por metro cuadrado de UVA. La irradiancia en el punto de la muestra para la prueba de la respuesta inicial se estableció en 3,0 vatios por metro cuadrado de UVA y aproximadamente 8,6 Klux de iluminancia. Durante la prueba de la respuesta de muestras, si una muestra se oscureció más allá de un límite de capacidad de detección aceptable, la irradiancia se redujo a 1,0 vatio por metro cuadrado de UVA o la muestra se volvió a preparar a la mitad de concentración en el copolímero. El ajuste de la salida de la lámpara de arco de xenón filtrado se llevó a cabo aumentando o disminuyendo la corriente a la lámpara mediante el controlador y/o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en la trayectoria de luz. Las muestras de prueba se expusieron a la luz de activación a 31° normal con respecto a su superficie mientras que eran perpendiculares a la luz de monitorización.

45 Las muestras se activaron en la celda de agua controlada a $73\text{ }^{\circ}\text{F}$ ($22,8\text{ }^{\circ}\text{C}$) durante 30 minutos, luego se dejó que se destiñeran bajo condiciones de luz ambiental hasta que el cambio en la densidad óptica de la muestra activada se destiñó a 1/4 de su estado más oscuro (saturado) o durante un máximo de 30 minutos de destiñido.

50 El cambio en la densidad óptica (ΔOD) 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 la lente de prueba del estado blanqueado a un estado activado (es decir, oscurecido). Se recogieron datos en intervalos seleccionados de tiempo, midiendo la transmitancia en el estado activado, y calculando el cambio en la densidad óptica según la fórmula: $\Delta\text{OD} = \log(\% \text{ de } T_b / \% \text{ de } T_a)$, donde el % de T_b es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, % de T_a es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

60 La $\lambda_{\text{máx-vis}}$ en el intervalo de luz visible es la longitud de onda en el espectro visible al que se produce la máxima absorción de la forma activada del compuesto fotocromico. La $\lambda_{\text{máx-vis}}$ se determinó probando el cuadrado de prueba fotocromico en un espectrofotómetro de UV-visible Varian Car y 4000 o equipo comparable.

65 El $\Delta\text{OD}/\text{Mín}$, que representa la sensibilidad de la respuesta del compuesto fotocromico a la luz UV, se midió durante los cinco (5) primeros segundos de la exposición a UV, a continuación se expresó en una base por minuto. Se tomó la densidad óptica de saturación (ΔOD en la saturación) bajo condiciones idénticas, excepto que la exposición a UV continuó durante un total de 30 minutos. La semivida de desvanecimiento es el intervalo de tiempo en segundos para el que el ΔOD de la forma activada del compuesto fotocromico en los cuadrados de prueba alcanza la mitad de la ΔOD medida después de treinta minutos, o después de lograrse la saturación o casi saturación, a temperatura

ambiente después de quitar la fuente de luz activante, por ejemplo, cerrando el obturador. Los resultados se enumeran en la Tabla I.

TABLA 1 - Resultados de la prueba de rendimiento fotocromico

Ejemplo N.º	$\lambda_{\text{máx-vis}}$ (nm)	Sensibilidad ($\Delta\text{OD}/\text{Mín}$)	ΔOD en la saturación	T 1/2 (s)
1	604	0,14	0,14	405
2	631	0,13	0,11	46
3	614	0,17	0,09	27
4	616	0,28	0,20	35
5	574	0,49	0,41	54
6	609	0,52	0,99	144
7	611	0,67	1,07	121
8	550	0,59	1,32	298
9	573	0,62	1,03	167
10	525	0,69	1,01	173
11	558	0,57	0,86	149
12	553	0,74	1,41	250

5

Parte 3 - Prueba de propiedades dicroicas

Parte 3A - Preparación de celdas de cristal líquido

10 Se determinó la relación de absorción promedio de cada uno de los compuestos de los Ejemplos 1-12 según el MÉTODO DE LA CELDA descrito del siguiente modo.

15 Se obtuvo un ensamblaje de celda que tiene la siguiente configuración de Design Concepts, Inc. Cada uno de los ensamblajes de celda se formó a partir de dos sustratos de vidrio opuestos que están separados con un espaciador de perla de vidrio que tiene un diámetro de 20 micrómetros +/- 1 micrómetro. Las superficies internas de cada uno de los sustratos de vidrio tenían recubrimiento de poliimida orientados sobre ellas para proporcionar el alineamiento de un material de cristal líquido como se trata más adelante. Se taparon dos bordes opuestos de los sustratos de vidrio con un sellante de epoxi, dejando los dos bordes restantes para el relleno.

20 El hueco entre los dos sustratos de vidrio del ensamblaje de celda se llenó con una solución de cristal líquido que contenía uno de los compuestos de los Ejemplos 1-12. La solución de cristal líquido se formó mezclando los siguientes componentes en los porcentajes en peso enumerados a continuación con calentamiento, si fuera necesario, para disolver el material de prueba.

Material	Porcentaje en peso
Licristal™ E7	97-99,5
Compuesto de ejemplo	0,5-3

25

Parte 3B - Prueba de celda de cristal líquido

30 Se usó un banco óptico para medir las propiedades ópticas de la celda y derivar las relaciones de absorción para cada uno de los materiales de prueba. El ensamblaje de celda relleno se colocó sobre el banco óptico con una fuente de luz activante (una lámpara de arco de xenón de 300 vatios Oriel modelo 66011 acoplada con un obturador controlado por ordenador de alta velocidad de Vincent Associates (modelo VS25S2ZM0R3 con controlador VMM-D4) que se cerró momentáneamente durante la recogida de datos de manera que la luz parásita no interfiriera con el proceso de recogida de datos, un filtro paso banda KG-1 de 3 mm de Schott, que eliminó la radiación de longitud de onda corta, filtro(s) de densidad neutra para la atenuación de la intensidad y una lente de condensación para la colimación de haces) posicionada a un ángulo de incidencia de 30° a 35° con respecto a una superficie del ensamblaje de celda.

40 Se posicionó una fuente de luz de banda ancha para monitorizar las mediciones de respuesta de una manera perpendicular a una superficie del ensamblaje de celda. Se obtuvo una elevada señal de longitudes de onda visibles más cortas recogiendo y combinando la luz filtrada por separado de una lámpara halógena de tungsteno de 100 vatios (controlada por una fuente de energía de tensión constante Lambda UP60-14) con un cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos. Se filtró luz de un lado de la lámpara halógena de tungsteno con un filtro KG1 de Schott para absorber calor y un filtro B-440 de Hoya para permitir el paso de las longitudes de onda más cortas. El otro lado de la luz tanto se filtró con un filtro KG1 de Schott como no se filtró. Se recogió la luz enfocando la luz de cada lado de la lámpara sobre un extremo separado del cable de fibra óptica bifurcada de extremos partidos, y posteriormente se combinó en una fuente de luz que emergió del único extremo del cable. Se unió una manguera de luz de 4" al único extremo del cable para asegurar la mezcla apropiada.

45

La polarización de la fuente de luz se logró pasando la luz desde el único extremo del cable a través de un

polarizador Proflux de Moxtek sostenido en una platina de rotación motorizada impulsada por ordenador (modelo M061-PD de Polytech, PI). El haz de monitorización se estableció de manera que un plano de polarización (0°) fuera perpendicular al plano de la mesa del banco óptico y el segundo plano de polarización (90°) fuera paralelo al plano de la mesa del banco óptico. Las muestras se ejecutaron al aire, a temperatura ambiente (73 °F ± 0,3 °F o mejor (22,8 °C ± 0,1°)) mantenida por el sistema de acondicionamiento de aire del laboratorio o una celda de aire de temperatura controlada.

Para realizar las mediciones, el ensamblaje de celda y la pila de recubrimiento se expusieron a 6,7 W/m² de UVA de la fuente de luz de activación durante 5 a 15 minutos para activar el material de prueba. Esto se hizo para todos los ejemplos, excepto para el Ejemplo 33, cuando se probó en la pila de recubrimiento, se expuso a 2,0 W/m² de UVA. Se necesitó el menor nivel de exposición para obtener resultados medibles. Se usó un International Light Research Radiometer (modelo IL-1700) con un sistema de detector (detector modelo SED033, filtro B y difusor) para verificar la exposición antes de cada prueba. La luz de la fuente de monitorización que se polarizó al plano de polarización de 0° se pasó entonces a través de la muestra recubierta y se enfocó en una esfera integrante de 1", que estaba conectada a un espectrofotómetro S2000 de Ocean Optics usando un cable de fibra óptica de función única. La información espectral, después de pasar a través de la muestra, se recogió usando el software patentado Ocean Optics SpectraSuite y PPG. Aunque se activó el material fotocromático-dicroico, la posición del polarizador se giró de un lado para otro para polarizar la luz desde la fuente de luz de monitorización hasta el plano de polarización de 90° y de vuelta. Se recogieron datos durante aproximadamente 10 a 300 segundos a intervalos de 5 segundos durante la activación. Para cada prueba, la rotación de los polarizadores se ajustó para recoger datos en la siguiente secuencia de planos de polarización: 0°, 90°, 90°, 0°, etc.

Se obtuvieron espectros de absorción y se analizaron para cada ensamblaje de celda usando el software Igor Pro (disponible de WaveMetrics). El cambio en la absorbancia en cada dirección de polarización para cada ensamblaje de celda se calculó restando la medida de absorción a tiempo 0 (es decir, inactivado) para el ensamblaje de celda en cada longitud de onda probada. Se obtuvieron valores de absorbancia promedio en la región del perfil de activación en el que la respuesta de los Ejemplos 1-12 se saturó o casi saturó (es decir, las regiones en las que la absorbancia medida no aumentó o aumentó significativamente con el tiempo) para cada ensamblaje de celda promediando la absorbancia a cada intervalo de tiempo en esta región. Los valores de absorbancia promedio en un intervalo predeterminado de longitudes de onda correspondientes a $\lambda_{\text{máx-vis}} \pm 5$ nm se extrajeron para las polarizaciones a 0° y 90°, y la relación de absorción para cada longitud de onda en este intervalo se calculó dividiendo la mayor absorbancia promedio entre la absorbancia promedio pequeña. Para cada longitud de onda extraída se promediaron de 5 a 100 puntos de datos. La relación de absorción promedio para el material de prueba se calculó entonces promediando estas relaciones de absorción individuales.

Para los Ejemplos enumerados en la Tabla 2, el procedimiento descrito anteriormente se ejecutó al menos dos veces. El valor tabulado para la relación de absorción promedio representa un promedio de los resultados obtenidos a partir de las series medidas a la longitud de onda indicada. Los resultados de estas pruebas se presentan en la Tabla 2 a continuación.

TABLA 2 - Datos de prueba de la relación de absorción (AR)

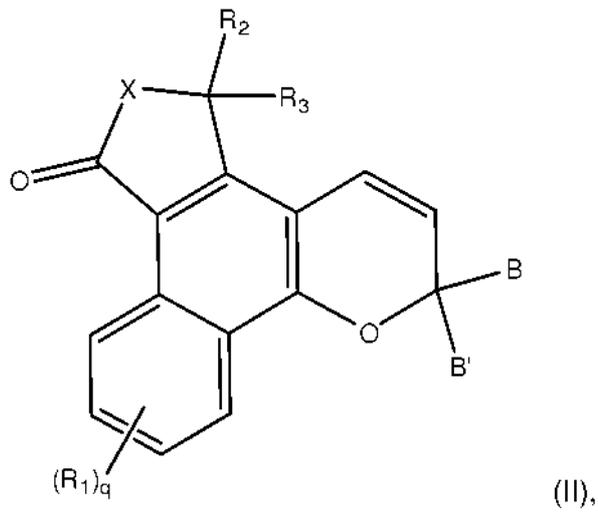
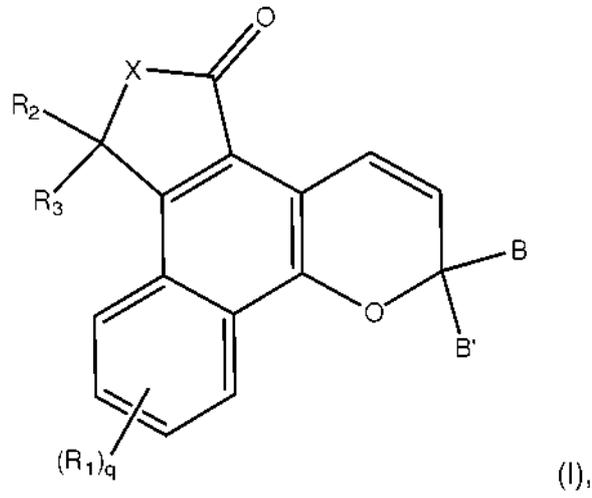
Ejemplo N.º	Longitud de onda (nm)	Relación de absorción
1	611	5,7
2	630	6,1
3	618	6,2
4	617	6,2
5	576	6,9
6	610	5,8
7	610	6,2
8	554	5,8
9	576	7,7
10	527	8,9
11	560	7,7
12	554	7,2

La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles se consideren limitaciones del alcance de la invención, excepto hasta el punto que estén incluidas en las reivindicaciones adjuntas.

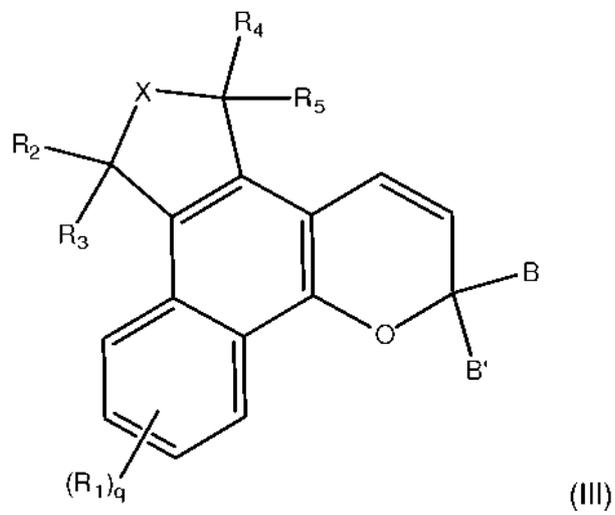
REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de naftopirano que comprende al menos un compuesto representado por las siguientes Fórmula (I), Fórmula (II) y Fórmula (III),

5



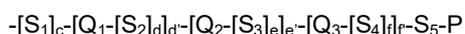
y



en las que cada X se selecciona independientemente de -O-, -S-, y -N(R₆)-, en las que R₆ se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, cada q es independientemente de 1 a 4;

- 5 R₁ para cada q se selecciona independientemente de: hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -C(O)-, -C(O)O-, -S(O)-, -S(O₂)-, -N=N-, -N(R₇)-, donde R₇ se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₈)_w(R₈)_r-, donde w y t se seleccionan cada uno independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de w y t sea 2, y cada R₈ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; halógeno; ciano; -N(R₉)R₁₀-, en donde cada uno de R₉ y R₁₀ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R₉ y R₁₀ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo; y un grupo L definido a continuación;
- 10 R₂, R₃, R₄, y R₅ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, cada uno opcional e independientemente interrumpido con al menos uno de -O-, -S-, -N(R₇)-, donde R₇ se selecciona de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, -Si(OR₈)_w(R₈)_r-, donde w y t se seleccionan independientemente de 0 a 2, con la condición de que la suma de w y t sea 2, y cada R₈ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo e hidrocarbilo sustituido, y combinaciones de dos o más de los mismos; halógeno; -N(R₉)R₁₀-, en donde cada uno de R₉ y R₁₀ se selecciona independientemente de hidrógeno, hidrocarbilo o hidrocarbilo sustituido, o R₉ y R₁₀ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo,
- 20 o R₂ y R₃ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo, o R₄ y R₅ juntos forman una estructura anular que incluye opcionalmente al menos un heteroátomo; en donde "hidrocarbilo" significa alquilo C₁-C₂₅ lineal o ramificado, alquenilo C₂-C₂₅ lineal o ramificado, alquino C₂-C₂₅ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₁₂, heterocicloalquilo C₃-C₁₂, arilo C₅-C₁₈, heteroarilo C₅-C₁₈ y aralquilo C₆-C₂₄;
- 25 cada uno de B y B' se selecciona independientemente de, hidrógeno, arilo sin sustituir, arilo sustituido, heteroarilo sin sustituir y heteroarilo sustituido, en donde cada uno de los sustituyentes de fenilo, sustituyentes de arilo y sustituyentes heteroaromáticos se seleccionan independientemente de hidroxilo, un grupo -C(=O)R₂₁-, en donde R₂₁ es -OR₂₂-, -N(R₂₃)R₂₄-, piperidino o morfolino, en donde R₂₂ es alilo, alquilo C₁-C₆, fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilo sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆-alquilo (C₂-C₄) o haloalquilo C₁-C₆, cada uno de R₂₃ y R₂₄ es independientemente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo, o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, y dicho sustituyente de halo es cloro o flúor, arilo, monoalcoxilarilo (C₁-C₁₂), dialcoxilarilo (C₁-C₁₂), monoalquilarilo (C₁-C₁₂), dialquilarilo (C₁-C₁₂), haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇-alquilo (C₁-C₁₂), cicloalquilo C₃-C₇-alcoxi (C₁-C₁₂), aril-alquilo (C₁-C₁₂), aril-alcoxi (C₁-C₁₂), ariloxi, ariloxi-alquilo (C₁-C₁₂), ariloxi-alcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), mono o di-alcoxilaril (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), mono o di-alquilaril (C₁-C₁₂)-alcoxi (C₁-C₁₂), mono o di-alcoxilaril (C₁-C₁₂)-alcoxi (C₁-C₁₂), amino, mono o di-alquilamino (C₁-C₁₂), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, monoalcoxi (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), acriloxi, metacriloxi o halógeno;
- 30 o B y B' tomados juntos forman una estructura anular seleccionada de fluoren-9-ilideno sin sustituir, fluoren-9-ilideno sustituido, anillo de hidrocarburo espiro-monocíclico saturado, anillo de hidrocarburo espiro-bicíclico saturado y anillo de hidrocarburo espiro-tricíclico;
- 40 con la condición de que al menos uno de (i) al menos uno de R₁ sea dicho grupo L, y (ii) al menos uno de B y B' esté sustituido con al menos un grupo L, en donde cada grupo L está representado independientemente por la siguiente Fórmula (IV),
- 45

Fórmula (IV)



- 50 en la que:

(a) Q₁, Q₂, y Q₃ para cada aparición, se seleccionan independientemente de un grupo divalente seleccionado de arilo opcionalmente sustituido, heteroarilo opcionalmente sustituido, cicloalquilo opcionalmente sustituido y heterocicloalquilo opcionalmente sustituido;

- 55 en donde los sustituyentes arilo, sustituyentes heteroarilo, cicloalquilo sustituyentes y sustituyentes heterocicloalquilo se seleccionan cada uno independientemente de P, mesógenos de cristal líquido, halógeno, poli(alcoxi C₁-C₁₈), alcoxycarbonilo C₁-C₁₈, alquilcarbonilo C₁-C₁₈, alcoxycarbonilo C₁-C₁₈, ariloxycarbonilo C₁-C₁₈, perfluoroalcoxi (C₁-C₁₈), perfluoroalcoxycarbonilo (C₁-C₁₈), perfluoroalquilcarbonilo (C₁-C₁₈), perfluoroalquilamino (C₁-C₁₈), di-(perfluoro-alquil (C₁-C₁₈))amino, perfluoroalquiltio (C₁-C₁₈), alquiltio C₁-C₁₈, acetilo C₁-C₁₈, cicloalquilo C₃-C₁₀, cicloalcoxi C₃-C₁₀, alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal y alquilo C₁-C₁₈ de cadena ramificada;

en donde dichos alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal y alquilo C₁-C₁₈ ramificado están mono-sustituidos con un grupo seleccionado de ciano, halógeno y alcoxi C₁-C₁₈; o

- 65 en donde dichos alquilo C₁-C₁₈ de cadena lineal y alquilo C₁-C₁₈ ramificado están poli-sustituidos con al menos dos grupos seleccionados independientemente de halógeno, -M(T)_(v-1) y -M(OT)_(v-1), en donde M se elige de aluminio, antimonio, tántalo, titanio, circonio y silicio, T se elige de radicales organofuncionales,

radicales de hidrocarburo organofuncionales, radicales de hidrocarburo alifático y radicales de hidrocarburo aromático, y v es la valencia de M ;

(b) c , d , e , y f se eligen cada uno independientemente de un número entero de 1 a 20; y cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de:

(i) alquileo opcionalmente sustituido, haloalquileo opcionalmente sustituido, $-\text{Si}(\text{CH}_2)_g-$ y $-\text{Si}[(\text{CH}_3)_2\text{O}]_h-$, en donde g para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 20; h para cada aparición se elige independientemente de un número entero de 1 a 16; y dichos sustituyentes para el alquileo y el haloalquileo se seleccionan independientemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ y arilo;

(ii) $-\text{N}(\text{Z})-$, $-\text{C}(\text{Z})=\text{C}(\text{Z})-$, $-\text{C}(\text{Z})=\text{N}-$, $-\text{C}(\text{Z}')_2-\text{C}(\text{Z}')_2-$, y un enlace sencillo, en donde Z para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ y arilo, y Z' para cada aparición se selecciona independientemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$ y arilo; y

(iii) $-\text{O}-$, $-\text{C}(=\text{O})-$, $-\text{C}\equiv\text{C}-$, $-\text{N}=\text{N}-$, $-\text{S}-$, $-\text{S}(=\text{O})-$, $-(\text{O}=\text{S}(=\text{O})-$, $-(\text{O}=\text{S}(=\text{O})\text{O}-$, $-\text{O}(\text{O}=\text{S}(=\text{O})\text{O}-$ y residuo de alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo de alquileo $\text{C}_1\text{-C}_{24}$ sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o poli-sustituido con halógeno,

con la condición de que cuando dos unidades de espaciador que comprenden heteroátomos están unidas juntas, las unidades de espaciador se unan de manera que los heteroátomos no estén directamente unidos entre sí, cada enlace entre S_1 y el compuesto de naftopirano representado por la Fórmula (I), la Fórmula (II), y la Fórmula (III) está en cada caso libre de dos heteroátomos unidos juntos y el enlace entre S_5 y P está libre de dos heteroátomos unidos entre sí, y con la condición de que S_2 sea distinto de $-\text{N}(\text{H})-$ y $-\text{O}-$;

(c) P para cada aparición se selecciona independientemente de hidroxilo, amino, alqueno $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, alquino $\text{C}_2\text{-C}_{18}$, azido, sililo, siloxi, sililhidruro, (tetrahidro-2H-piran-2-il)oxi, tio, isocianato, tioisocianato, acrililoxi, metacrililoxi, 2-(acrililoxi)etilcarbamilo, 2-(metacrililoxi)etilcarbamilo, aziridinilo, aliloxicarbonilo, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililamino, metacrililamino, aminocarbonilo, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alquiloxicarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, halocarbonilo, hidrógeno, arilo, hidroxialquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, aminoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alquilamino $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, di-alquilamino ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alquil $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), nitro, polialquil ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) éter, alquil ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$)-alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$)-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), polietileno, polipropileno, etileno, acrililo, acrililoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), metacrililo, metacrililoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), 2-cloroacrililo, 2-fenilacrililo, acrililoifenilo, 2-cloroacrililamino, 2-fenilacrililaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianato-alquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), éster del ácido itacónico, éter vinílico, éster vinílico, un derivado de estireno, polímeros de cristal líquido de cadena principal y de cadena lateral, derivados de siloxano, derivados de etilenimina, derivados de ácido maleico, derivados de maleimida, derivados de ácido fumárico, derivados de ácido cinámico sin sustituir, derivados de ácido cinámico que están sustituidos con al menos uno de metilo, metoxi, ciano y halógeno, y grupos monovalentes o divalentes quirales o no quirales sustituidos o sin sustituir elegidos de radicales esteroides, radicales terpenoides, radicales alcaloides y mezclas de los mismos, en donde los sustituyentes son elegidos independientemente de alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{18}$, amino, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{10}$, alquil $\text{C}_1\text{-C}_{18}$ -alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), fluoroalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), ciano, cianoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$), cianoalcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_{18}$) o mezclas de los mismos, o P es una estructura que tiene de 2 a 4 grupos reactivos, o P es un precursor de polimerización por metátesis de apertura de anillo sin sustituir o sustituido, o P es un compuesto fotocromático sustituido o sin sustituir; y

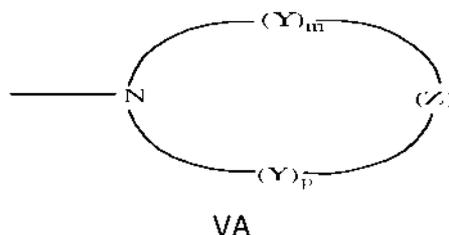
(d) d' se elige de 1, 2, 3, y 4, y

cada uno de e' y f se elige independientemente de 0, 1, 2, 3, y 4, con la condición de que una suma de $d' + e' + f$ sea al menos 2.

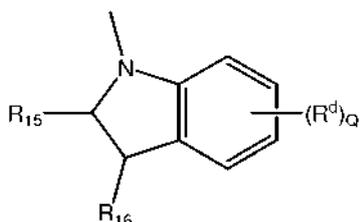
2. El compuesto de naftopirano de la reivindicación 1, en el que,

R_1 para cada q se elige independientemente de:

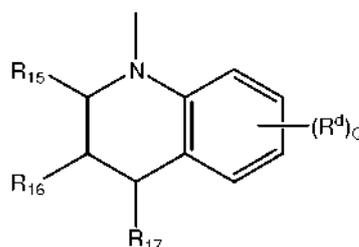
un sustituyente reactivo; un sustituyente compatibilizante; hidrógeno; flúor; cloro; alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$; cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$; fenilo sustituido o sin sustituir; $-\text{OR}_{10}'$ o $-\text{OC}(=\text{O})\text{R}_{10}'$, en donde R_{10}' es hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, fenilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$), fenilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$) sustituido con monoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$), fenilalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_3$) sustituido con monoalcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$), alcoxi ($\text{C}_1\text{-C}_6$)-alquilo ($\text{C}_2\text{-C}_4$), cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$ o cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_7$ sustituido con monoalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_4$), y siendo dichos sustituyentes de fenilo hidroxilo, halógeno, carbonilo, alcóxicarbonilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, ciano, haloalquilo ($\text{C}_1\text{-C}_6$), alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$ o alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_6$; $-\text{N}(\text{R}_{11}')\text{R}_{12}'$, en donde cada uno de R_{11}' y R_{12}' es independientemente hidrógeno, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo $\text{C}_1\text{-C}_8$, cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$, bicicloalquilo $\text{C}_4\text{-C}_{20}$, tricicloalquilo $\text{C}_5\text{-C}_{20}$ o alcoxialquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, en donde dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, o R_{11}' y R_{12}' se unen al átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{20}$ o un anillo hetero-tricicloalquilo $\text{C}_4\text{-C}_{20}$; un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica VA:



5 en la que cada -Y- se elige independientemente para cada aparición de -CH₂-, -CH(R_{13'})-, -C(R_{13'})₂-, -CH(aril)-, -C(aril)₂- y -C(R_{13'})(aril)-, y Z es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO₂-, -NH-, -N(R_{13'})- o -N(aril)-, en donde cada R_{13'} es independientemente alquilo C₁-C₆, cada arilo es independientemente fenilo o naftilo, p es un número entero 1, 2 o 3, y m es un número entero 0, 1, 2 o 3 y con la condición de que cuando m es 0, Z sea -Y-; un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas VB o VC:

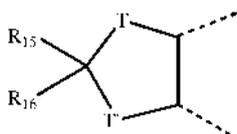


VB

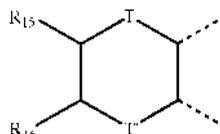


VC

10 en las que R₁₅, R₁₆, y R₁₇ son cada uno independientemente hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilo o naftilo, o los grupos R₁₅ y R₁₆ forman juntos un anillo de 5 to 8 átomos de carbono y cada R^d se selecciona independientemente para cada aparición de alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, flúor o cloro, y Q es un número entero 0, 1, 2 o 3; y amina espirocíclica C₄-C₁₈ sin sustituir, mono, o di-sustituída, o amina espirocíclica C₄-C₁₈ sin sustituir, mono, o di-sustituída, en donde dichos sustituyentes son independientemente arilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o fenil-alquilo (C₁-C₆); o dos grupos adyacentes R₁ como Posición 7 y Posición 8 juntos forman un grupo representado por uno de VD y VE:



(VD)



(VE)

20 en la que cada uno de T y T' es independientemente oxígeno o el grupo -NR₁₁-, donde R₁₁, R₁₅, y R₁₆ son como se han expuesto anteriormente, con la condición de que al menos un R₁ sea dicho grupo L;

25 R₂, R₃, R₄, y R₅, se eligen independientemente cada uno en cada caso de hidrógeno, alquilo C₁-C₂₀ lineal o ramificado, cicloalquilo C₃-C₇, arilo sin sustituir y arilo sustituido, donde dichos sustituyentes arilo se seleccionan de al menos uno de hidroxilo, halógeno, ciano, hidrocarbilo, hidrocarbilo sustituido, alcoxi y -N(R₉)R₁₀, o R₂ y R₃ juntos forman un anillo cíclico C₅-C₈ opcionalmente sustituido, o R₄ y R₅ juntos forman un anillo cíclico C₅-C₈ opcionalmente sustituido;

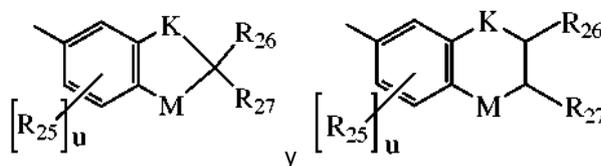
30 cada uno de B y B' es independientemente:

35 un grupo arilo que está mono-sustituido con un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización; un fenilo sustituido; un arilo sustituido; un 9-julolidinilo sustituido; un grupo heteroaromático sustituido elegido de 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 fenilo, arilo, 9-julolidinilo o heteroaromático son el sustituyente reactivo R; un grupo fenilo o arilo sin sustituir, mono, di, o tri-sustituido; 9-julolidinilo; o un grupo heteroaromático sin sustituir, mono o di-sustituido elegido de piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo, y fluorenilo, en donde cada uno de los sustituyentes fenilo, arilo y heteroaromáticos son cada uno independientemente:

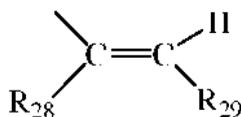
40 hidroxilo, un grupo -C(=O)R₂₁, en donde R₂₁ es -OR₂₂, -N(R₂₃)R₂₄, piperidino, o morfolino, en donde R₂₂ es alilo, alquilo C₁-C₆, fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilo sustituido con monoalcoxi (C₁-

C₆), fenilalquilo (C₁-C₃), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalquilo (C₁-C₆), fenilalquilo (C₁-C₃) sustituido con monoalcoxi (C₁-C₆), alcoxi C₁-C₆-alquilo (C₂-C₄) o haloalquilo C₁-C₆, cada uno de R₂₃ y R₂₄ es independientemente alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₅-C₇, fenilo o fenilo sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆, y dicho sustituyente de halo es cloro o flúor, arilo, monoalcoxiarilo (C₁-C₁₂), dialcoxiarilo (C₁-C₁₂), monoalquilarilo (C₁-C₁₂), dialquilarilo (C₁-C₁₂), haloarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇-alquilo (C₁-C₁₂), cicloalquiloxi C₃-C₇-alcoxi (C₁-C₁₂), aril-alcoxi (C₁-C₁₂), aril-alquilo (C₁-C₁₂), ariloxi, ariloxi-alquilo (C₁-C₁₂), ariloxi-alcoxi (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), mono o di-alcoxiaril (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), mono o dialquilaril (C₁-C₁₂)-alcoxi (C₁-C₁₂), mono o di-alcoxiaril (C₁-C₁₂)-alcoxi (C₁-C₁₂), amino, mono o dialquilamino (C₁-C₁₂), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C₁-C₁₂), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₁₂, haloalquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, monoalcoxi (C₁-C₁₂)-alquilo (C₁-C₁₂), acriloxi, metacriloxi o halógeno;

un grupo sin sustituir o mono-sustituido elegido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, fenilo o halógeno; un grupo representado por uno de:



en las K es -CH₂- o -O-, y M es -O- o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M es nitrógeno sustituido, K sea -CH₂-, siendo los sustituyentes de nitrógeno sustituido hidrógeno, alquilo C₁-C₁₂ o acilo C₁-C₁₂, siendo cada R₂₅ independientemente elegido para cada aparición de alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂, hidrógeno y halógeno, siendo cada uno R₂₆ y R₂₇ independientemente hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, y u es un número entero que varía de 0 a 2; o un grupo representado por:



en la que R₂₈ es hidrógeno o alquilo C₁-C₁₂, y R₂₉ es un grupo sin sustituir, mono o disustituido elegido de naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en donde los sustituyentes son alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ o halógeno; o B y B' tomados juntos forman uno de un fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono o disustituido, siendo cada uno de dichos sustituyentes fluoren-9-ilideno elegidos independientemente de alquilo C₁-C₁₂, alcoxi C₁-C₁₂ y halógeno; en donde para dicho grupo L representado por la Fórmula (IV),

(a) Q₁, Q₂ y Q₃ para cada aparición, se seleccionan independientemente de arilo opcionalmente sustituido y cicloalquilo opcionalmente sustituido,

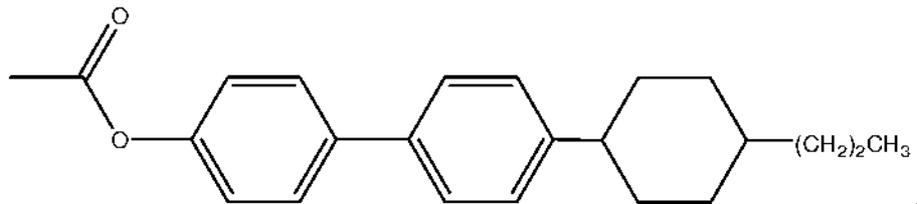
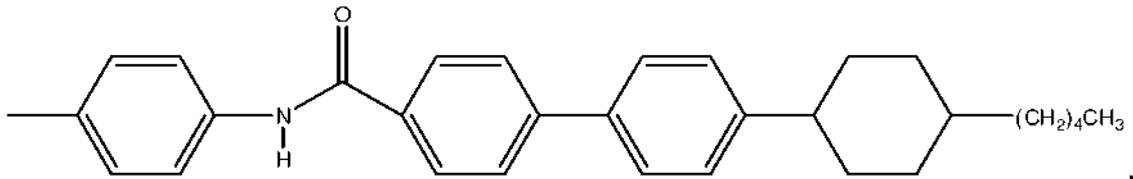
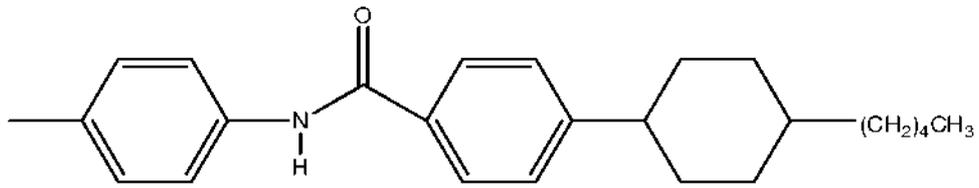
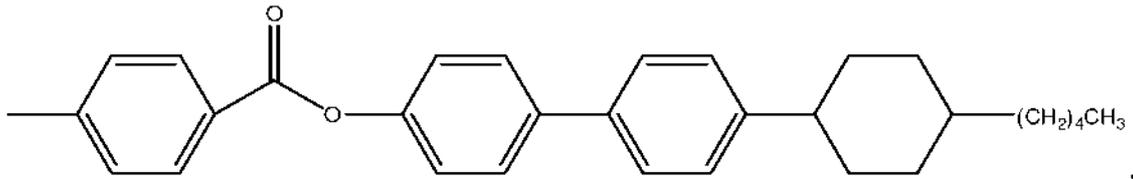
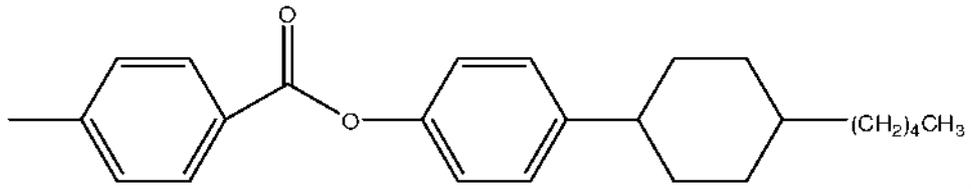
(b) cada S₁, S₂, S₃, S₄ y S₅ se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de,

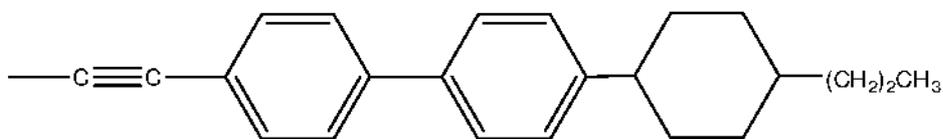
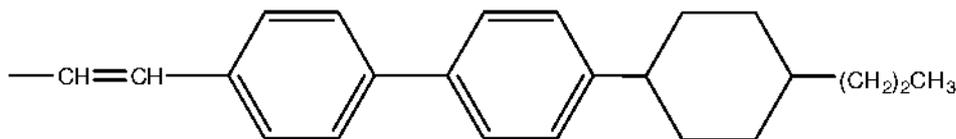
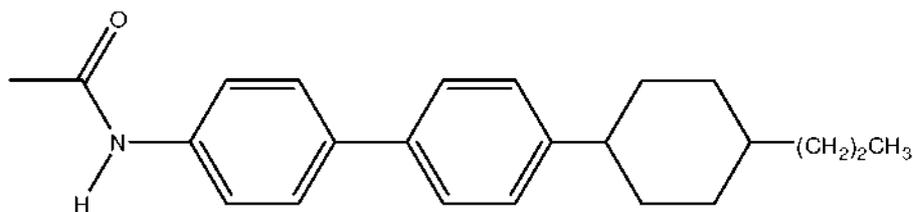
(ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)-, -C(Z)=N-, -C(Z')₂-C(Z')₂-, y un enlace sencillo, en donde Z para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₆ y arilo, y Z' para cada aparición se selecciona independientemente de alquilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₆ y arilo, y

(iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, -N=N-, -S-, -S(=O)-, y residuo de alquileo C₁-C₁₂ de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo de alquileo C₁-C₁₂ sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno, o polisustituido con halógeno, y

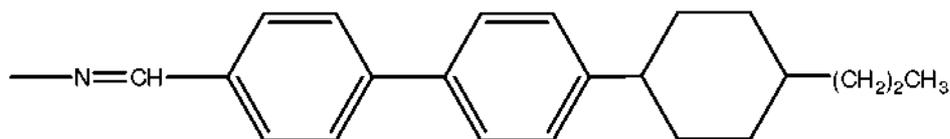
(c) P para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, amino, alqueno C₂-C₈, alquino C₂-C₈, acrililoxi, metacrililoxi, 2-(acrililoxi)etilcarbamil, 2-(metacrililoxi)etilcarbamil, epoxi, ácido carboxílico, éster carboxílico, acrililoilamino, metacrililoilamino, aminocarbonilo, alquilo C₁-C₈ aminocarbonilo, aminocarbonilalquilo (C₁-C₈), alquiloalcoxi C₁-C₈, halocarbonilo, arilo, hidroxialquilo (C₁-C₈), alquilo C₁-C₈, alcoxi C₁-C₈, aminoalquilo (C₁-C₈), alquilamino C₁-C₈, di-alquilamino (C₁-C₈), alquil C₁-C₈-alcoxi (C₁-C₈), alcoxi C₁-C₈-alcoxi (C₁-C₈), nitro, polialquil (C₁-C₈) éter, alquil (C₁-C₈)-alquilo (C₁-C₈), polietilenooxi, polipropilenooxi, etileno, acrililo, acrililoalquilo (C₁-C₁₈), metacrililo, metacrililoalquilo (C₁-C₈), 2-cloroacrililo, 2-fenilacrililo, acrililoilifenilo, 2-cloroacrililoilamino, 2-fenilacrililoilaminocarbonilo, oxetanilo, glicidilo, ciano, isocianato-alquilo (C₁-C₁₈), éster del ácido itacónico, éster vinílico y éster vinílico.

3. El compuesto de naftopirano de la reivindicación 2, en el que,
 R_1 , independientemente para cada q , se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, y dicho grupo L, con la condición de que al menos un R_1 sea dicho grupo L;
- 5 R_2 , R_3 , R_4 y R_5 , se eligen independientemente cada uno en cada caso de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado, cicloalquilo C_3-C_7 , fenilo sin sustituir y fenilo sustituido, donde dichos sustituyentes fenilo se seleccionan de al menos uno de hidroxilo, halógeno y ciano, alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, alcoxi C_1-C_{10} lineal o ramificado y -N(R_9) R_{10} , en donde cada uno de R_9 y R_{10} se selecciona independientemente de hidrógeno y alquilo C_1-C_{10} lineal o ramificado, o R_2 y R_3 juntos forman un anillo cíclico C_5-C_6 opcionalmente sustituido que tiene opcionalmente un grupo etilénicamente insaturado en el anillo cíclico,
- 10 o R_4 y R_5 juntos forman un anillo cíclico C_5-C_6 opcionalmente sustituido que tiene opcionalmente un grupo etilénicamente insaturado en el anillo cíclico;
- cada uno de B y B' se selecciona independientemente de arilo, arilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , arilo sustituido con halógeno, arilo sustituido con morfolino y arilo sustituido con piperidinilo;
- 15 en donde para dicho grupo L representado por la Fórmula (IV),
- (b) cada S_1 , S_2 , S_3 , S_4 , y S_5 se elige independientemente para cada aparición de una unidad de espaciador seleccionada de,
- (ii) -N(Z)-, -C(Z)=C(Z)- y un enlace sencillo, en donde Z para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_6 y arilo, y Z' para cada aparición se selecciona independientemente de alquilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_6 y arilo, y
- 20 (iii) -O-, -C(=O)-, -C≡C-, y el residuo alquileo C_1-C_6 de cadena lineal o ramificada, estando dicho residuo de alquileo C_1-C_6 sin sustituir, mono-sustituido con ciano o halógeno o poli-sustituido con halógeno, y
- (c) P para cada aparición se selecciona independientemente de hidrógeno, hidroxilo, amino, alqueno C_2-C_8 , alqueno C_2-C_8 y arilo.
4. El compuesto de naftopirano de la reivindicación 3, en el que,
 R_1 , independientemente para cada q , se selecciona de hidrógeno, alquilo C_1-C_6 lineal o ramificado y dicho grupo L, con la condición de que un R_1 sea dicho grupo L y dicho grupo L esté unido en la Posición 8; y
- 30 cada uno de B y B' se selecciona independientemente de fenilo, fenilo sustituido con alcoxi C_1-C_6 , fenilo sustituido con halógeno, fenilo sustituido con morfolino y fenilo sustituido con piperidinilo.
5. El compuesto de naftopirano de la reivindicación 3, en el que,
dicho grupo L está en cada caso seleccionado independientemente de,
- 35





y



5

6. El compuesto de naftopirano de la reivindicación 1, en donde dicho compuesto de naftopirano se selecciona de al menos uno de,

- 10 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 2-(4-morfolinofenil)-2,5,5-trifenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 15 5,5-dimetil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-espiro[ciclopent[3]eno-1',5-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-5-oxo-espiro[ciclopent[3]eno-1',7-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 20 5,5-dimetil-2-(2-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 5,5-dimetil-2-(2-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4'-(4-pentilciclohexil)-[1,1'-bifenil]-4-ilcarboxamido)fenil)-2,5-dihidro-7-oxo-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 25 5,5-dimetil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 5,5-dimetil-2-(4-fluorofenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 5,5-dimetil-2,2-di-(metoxifenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 30 5,5-dimetil-2-(metoxifenil)-2-(4-morfolinofenil)-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran
 5,5-dietil-2-(4-morfolinofenil)-2-fenil-9-(4-(4-(4-pentilciclohexil)feniloxicarbonil)fenil)-2,5,7-trihidro-furo[3',4':3,4]nafto[1,2-b]piran

35 7. Un artículo fotocromico-dicroico que comprende el compuesto de naftopirano de la reivindicación 1.

8. El artículo fotocromico-dicroico de la reivindicación 7, en el que dicho artículo fotocromico-dicroico se selecciona de artículos oftálmicos, artículos de visualización, ventanas, espejos y artículos de celdas de cristal líquido activo, y artículos de celdas de cristal líquido pasivo.

40

9. El artículo fotocromico-dicroico de la reivindicación 8, en donde dicho artículo fotocromico-dicroico se selecciona de artículos oftálmicos, seleccionándose los artículos oftálmicos de lentes correctoras, lentes no correctoras, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, lentes protectoras y visores.
- 5 10. El artículo fotocromico-dicroico de la reivindicación 8, en donde dicho artículo fotocromico-dicroico se selecciona de artículos de visualización, seleccionándose los artículos de visualización de pantallas, monitores y elementos de seguridad.

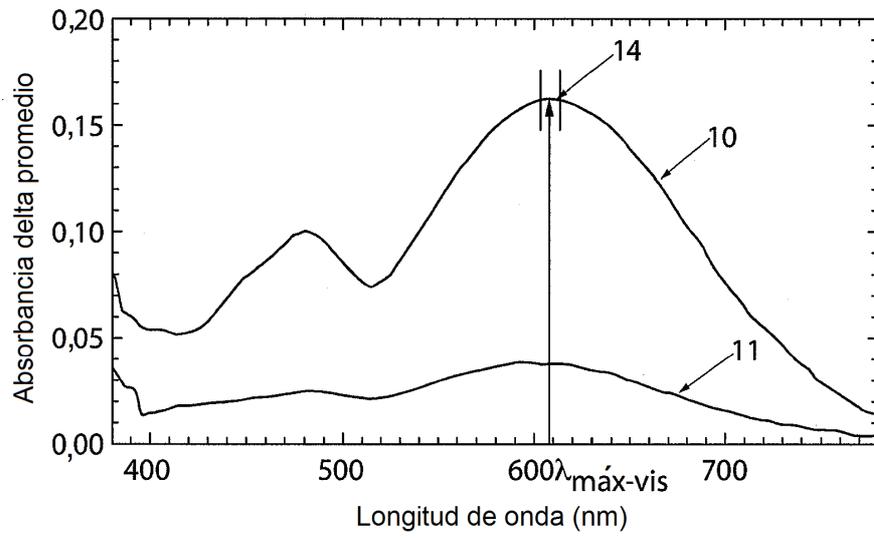


FIG. 1

ESQUEMA 1

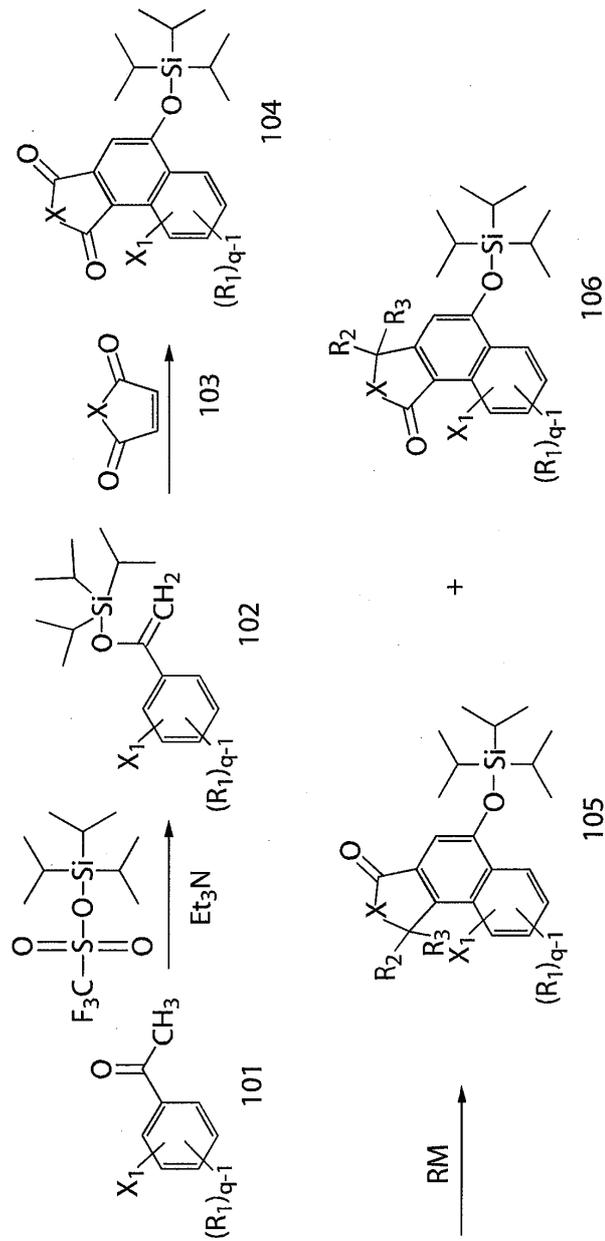


FIG. 2

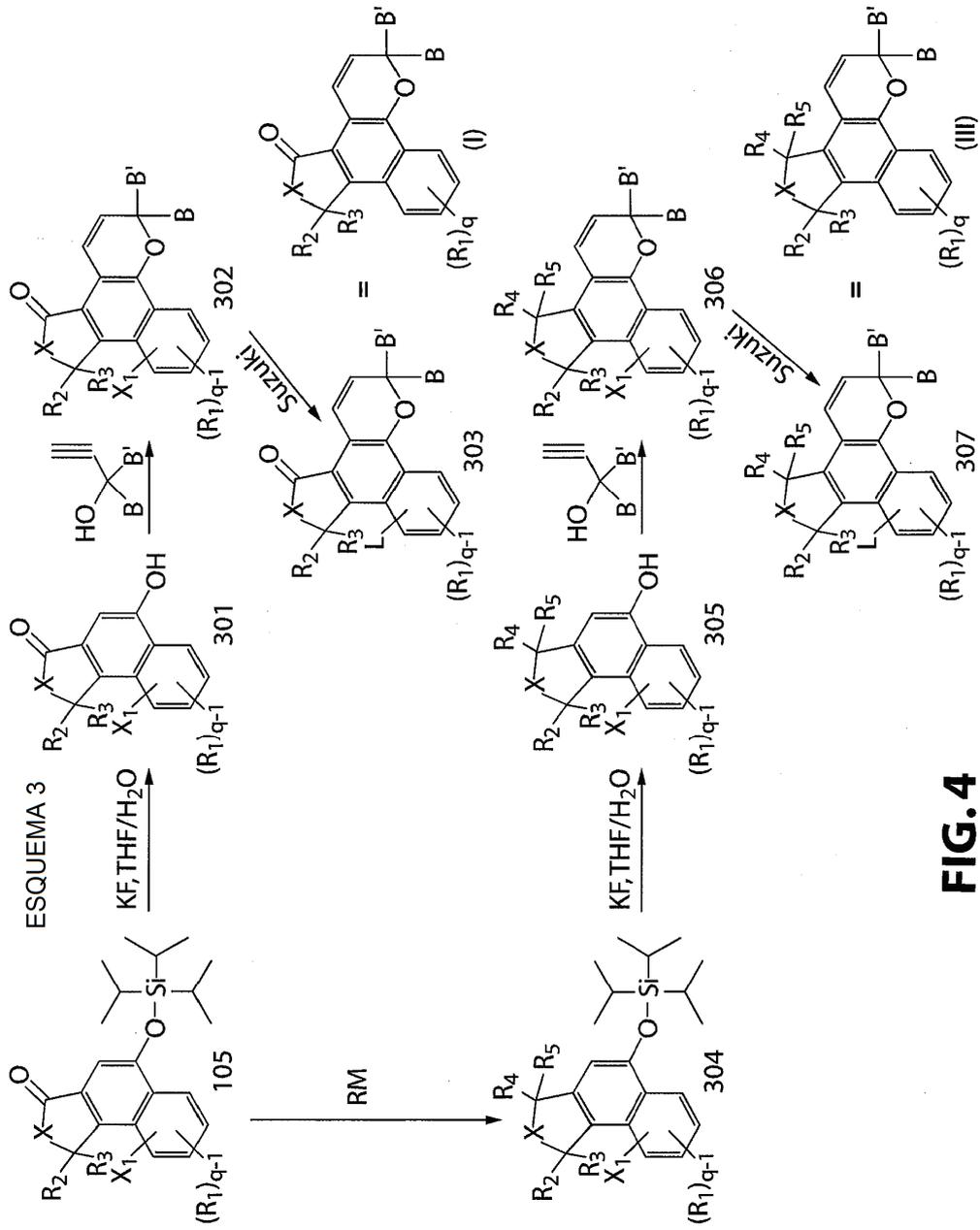


FIG. 4

ESQUEMA 4

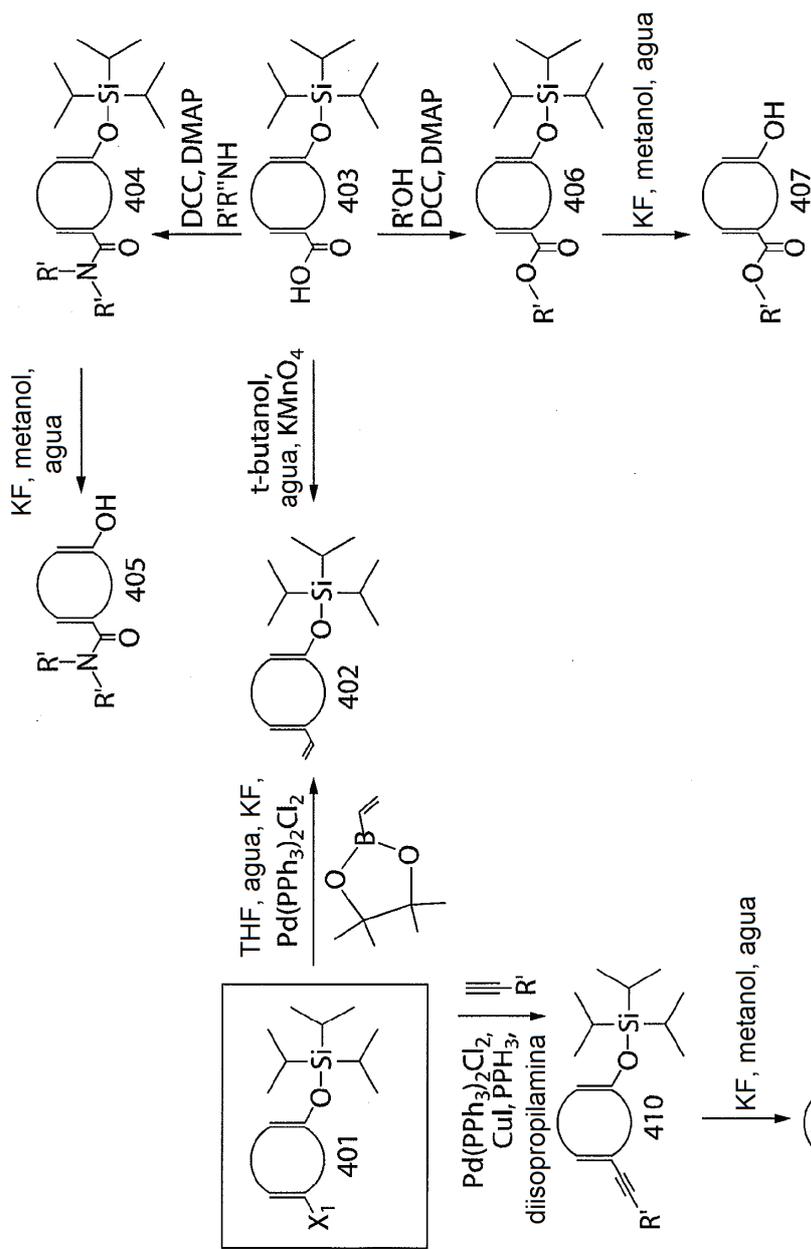


FIG.5

ESQUEMA 5

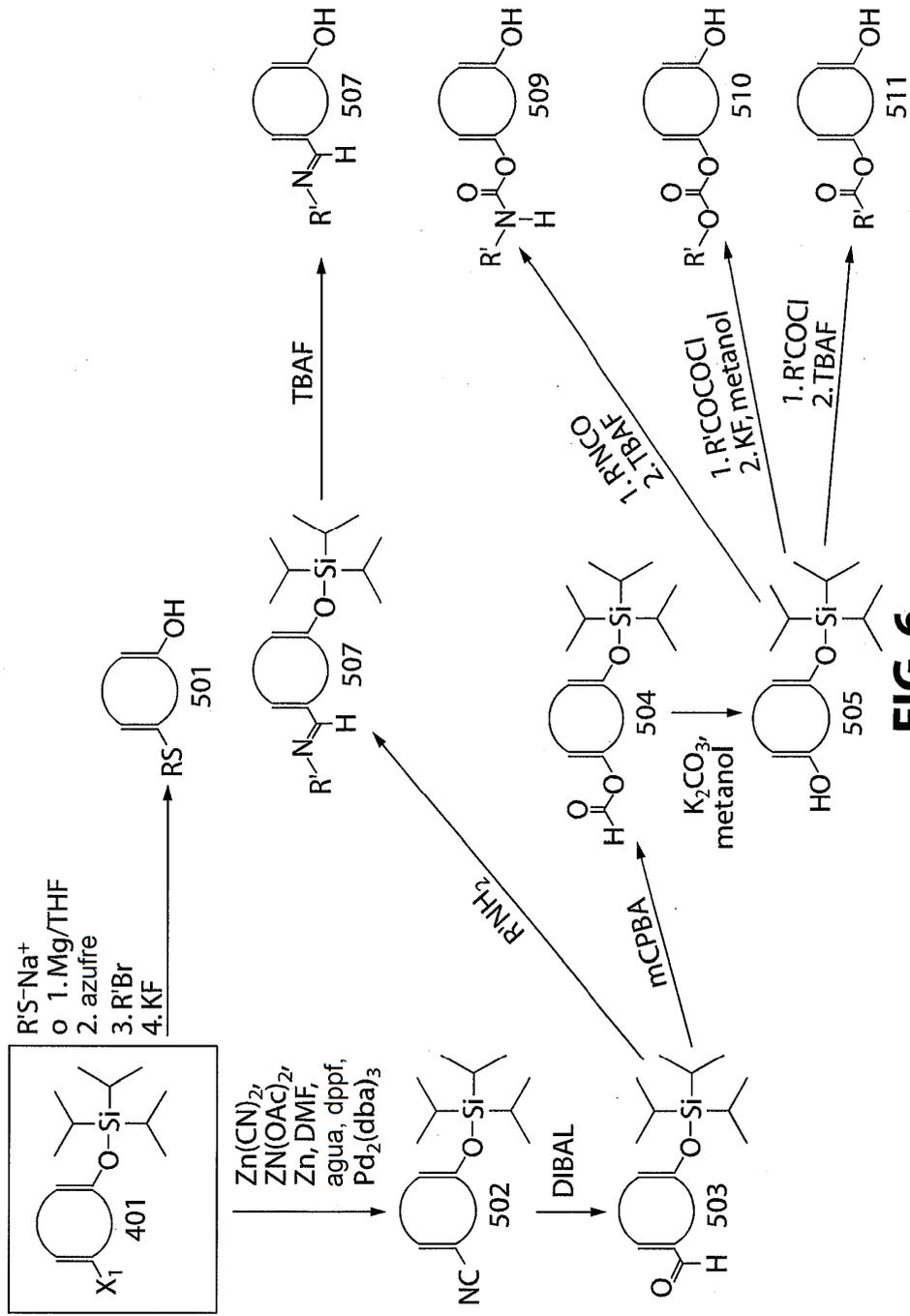


FIG. 6

ESQUEMA 6

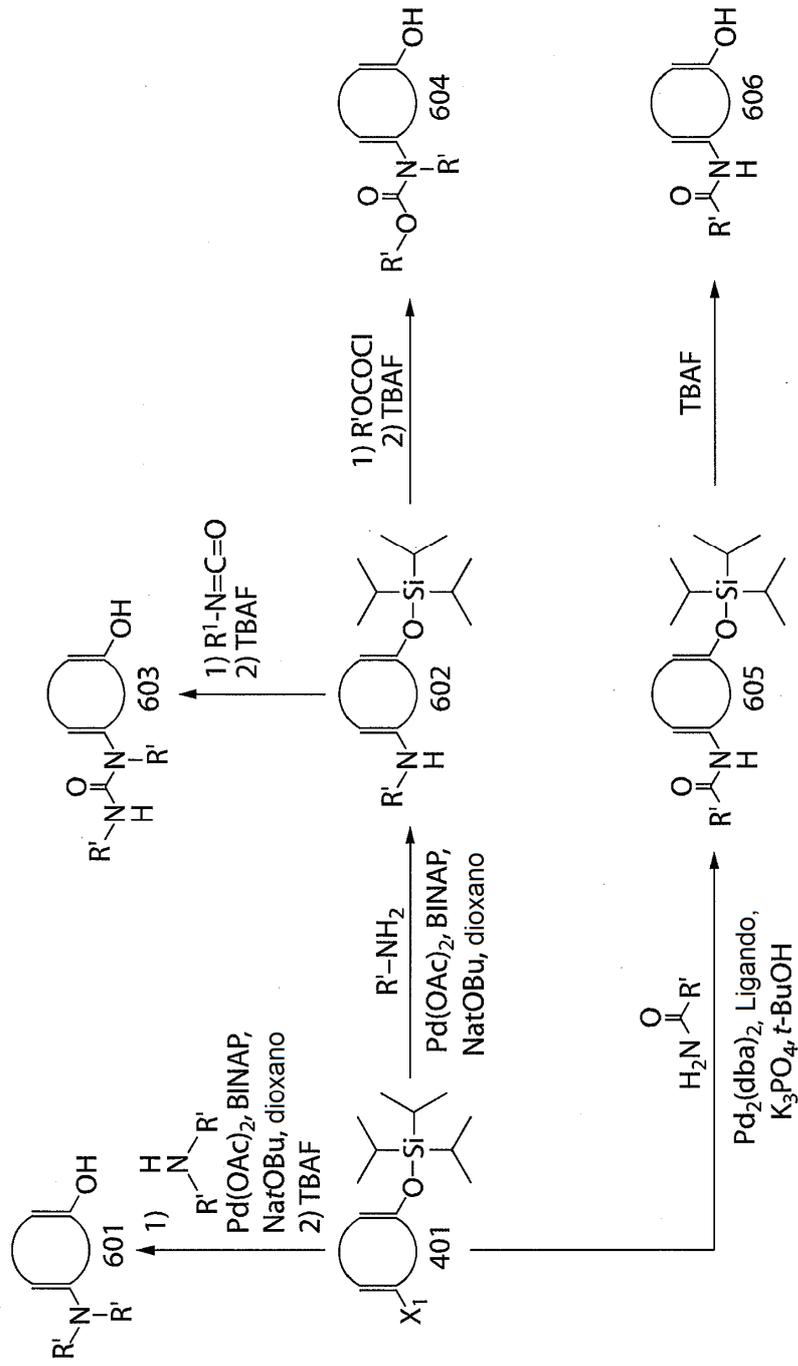


FIG. 7

ESQUEMA 7

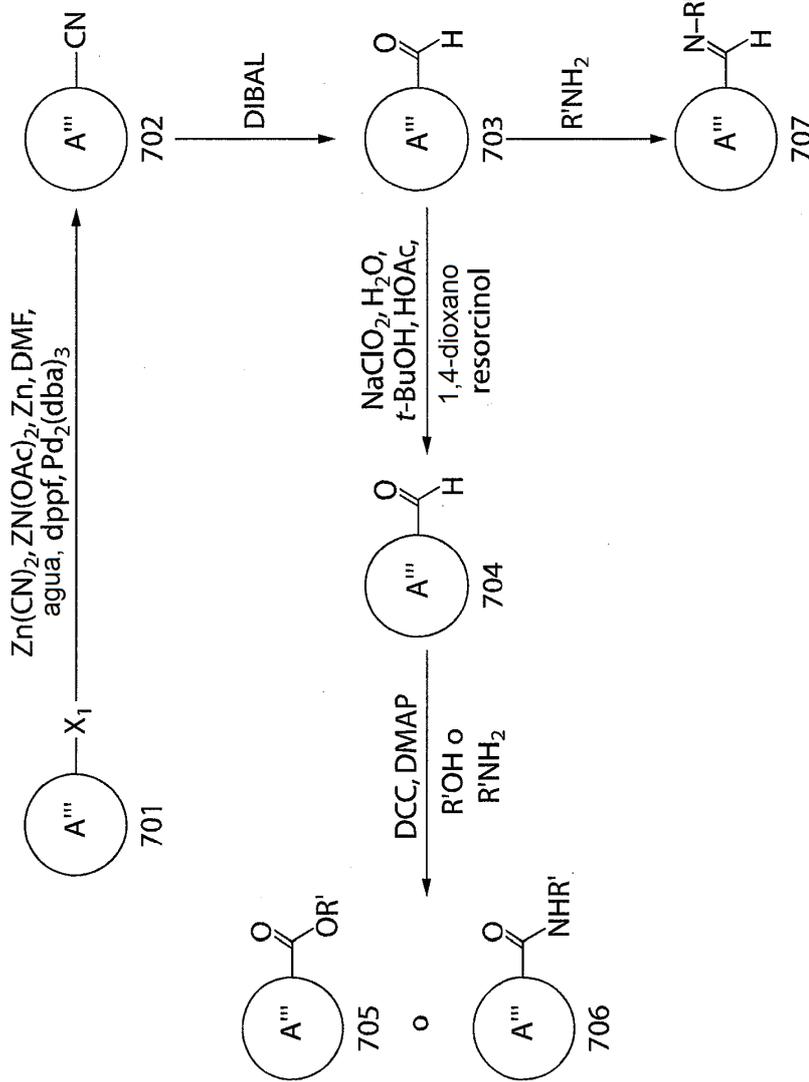


FIG. 8