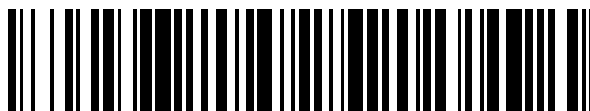


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 272**

51 Int. Cl.:

C07D 311/94 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

C08K 5/15 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.03.2004 PCT/US2004/008156**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.09.2005 WO05090327**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2004 E 04749405 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 1606274**

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

30 Prioridad:

20.03.2003 US 393177

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

31.10.2018

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

Observaciones:

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

ES 2 688 272 T3

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

DESCRIPCIÓN

Naftopiranos fotocromicos condensados con indeno, naftoles y artículos fotocromicos

5 **Antecedentes de la invención**

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

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

20 **Descripción detallada de la invención**

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

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

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

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

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

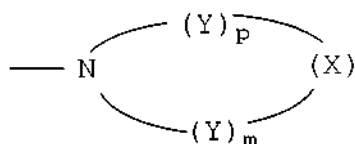
La presente invención se refiere a un material fotocromico de estructura indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, caracterizado por que comprende:

un sustituyente que contiene nitrógeno seleccionado entre

65

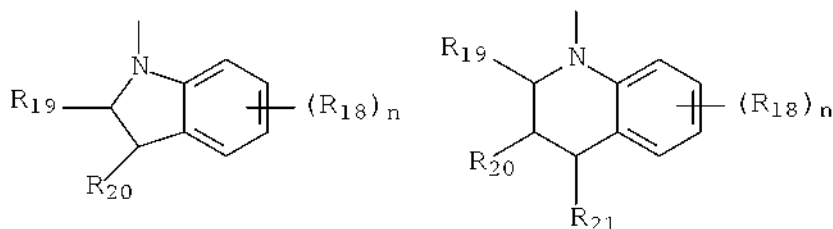
(i) $-N(R_{15})R_{16}$, cada R_{15} y R_{16} se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_8 alquilo, arilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C_1-C_8 , cicloalquilo C_3-C_{20} , bicicloalquilo C_4-C_{20} , tricicloalquilo C_5-C_{20} o alcoxialquilo C_1-C_{20} y siendo dicho grupo arilo, fenilo o naftilo;

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



10 en la que cada Y se selecciona independientemente para cada aparición de entre $-CH_2-$, $-CH(R_{17})-$, $-C(R_{17})(R_{17})-$, $-CH(aril)-$, $-C(aril)_2-$ o $-C(R_{17}(aril))-$; X es $-Y-$, $-O-$, $-S-$, $-S(O)-$, $-S(O)_2-$, $-NH-$, $-N(R_{17})-$ o $-N(aril)-$; R_{17} es alquilo C_1-C_6 ; dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3 y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3; con la condición de que cuando p es 0, X es Y;

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



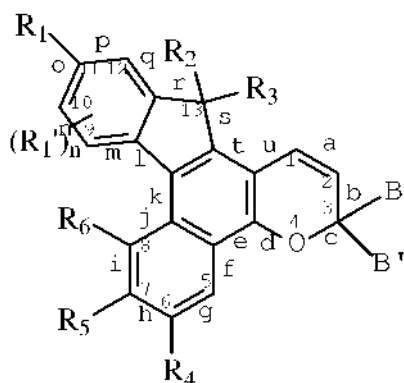
15 en las que cada R_{19} , R_{20} y R_{21} se seleccionan independientemente para cada aparición en cada fórmula entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , fenilo o naftilo; o los grupos R_{19} y R_{20} juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; R_{18} se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_{1-6} , flúor o cloro y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

20 (iv) amina espirobicíclica C_4-C_{18} no sustituida, monosustituida o disustituida; o
 (v) amina espirotríclica C_4-C_{18} no sustituida, monosustituida o disustituida; dichos sustituyentes para (iv) y (v) se selecciona independientemente para cada aparición entre arilo, alquilo C_1-C_6 , alcoxi C_{1-6} o fenilalquilo (C_1-C_6);

25 en el átomo del anillo de la posición 11, dichos átomos del anillo se numeran de acuerdo de acuerdo con las reglas de nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, comenzando con el átomo del anillo de posición 1 que es el átomo de carbono para al átomo de oxígeno del anillo de pirano y la numeración en el sentido de las agujas del reloj a partir del mismo, dicho material fotocromático está libre de sustituyentes espiro en la posición 13.

30 Los átomos del anillo están numerados según la Unión Internacional de normas de nomenclatura de Química Pura y Aplicada partiendo del átomo del anillo que se encuentra en la posición 1, que es el átomo de carbono para con respecto al átomo de oxígeno del anillo de pirano y numerando en el sentido de las agujas del reloj a partir del mismo. En una realización no limitante, la estructura de indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de la presente invención tiene un sustituyente que contiene nitrógeno como se ha definido anteriormente en la posición 11 y está sustancialmente libre de sustituyentes en el resto de las posiciones disponibles. En otra realización no limitante, son varios los sustituyentes que pueden estar situados en la posición 3 del anillo de pirano. En otra realización no limitante, pueden estar presentes otros sustituyentes en los átomos de carbono número 6, 7, 8, 9, 10, 12 y/o 13 de los materiales.

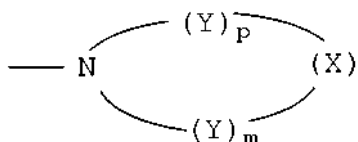
35 En una realización no limitante, los materiales de naftopirano de la presente invención se pueden representar mediante la siguiente fórmula gráfica I, en la que las letras "a" a "n" representan los lados de los anillos de naftopirano, y los números representan los números de los átomos de los anillos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



I

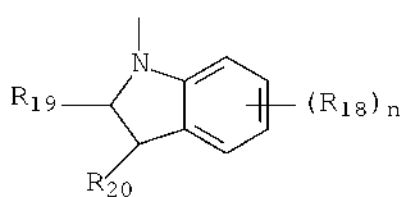
En realizaciones no limitantes alternativas, R₁ de la fórmula gráfica I está representado por:

- 5 (i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₈, alquilarilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₂₀, bicicloalquilo C₄-C₂₀, tricicloalquilo C₅-C₂₀ o alcoxilquilo C₁-C₂₀; y siendo dicho grupo arilo fenilo o naftilo;
 (ii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica IIA:

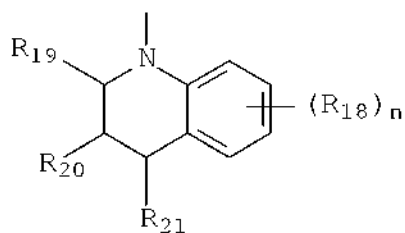


IIA

- 10 en la que cada Y se selecciona independientemente para cada aparición entre -CH₂-, -CH(R₁₇)-, -C(R₁₇)(R₁₇)-, -CH(aril)-, -C(aril)₂- o -C(R₁₇)(aril)-; X es -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)₂-, -NH-, -N(R₁₇)- o -N(aril)-; R₁₇ es alquilo C₁-C₆; dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3; con la condición de que cuando p es 0, X es Y;
- 15 (iii) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IIB o IIC:



IIB



IIC

- 20 en las que cada R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se selecciona independientemente para cada aparición en cada fórmula entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅, fenilo o naftilo; o los grupos R₁₉ y R₂₀ forman juntos un anillo de 5 a 8 átomos de carbono, por ejemplo, cuando R₁₉ y R₂₀ se unen para formar un anillo de 6 átomos de carbono en el grupo representado por la fórmula gráfica IIB, el grupo insaturado resultante es carbazol-9-ilo y el grupo saturado es tetrahidrocarbazol-9-ilo; R₁₈ se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁₋₆, flúor o cloro, y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;
- 25 (iv) amina espirobicíclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; o
 (v) amina espirotríclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida.

- 30 Los sustituyentes de (iv) y (v) se seleccionan independientemente para cada aparición entre arilo, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆ o fenilalquilo (C₁-C₆). Los ejemplos no restrictivos de aminas bicíclicas monosustituidas o disustituidas incluyen: 2-azabicyclo[2.2.1]hept-2-ilo; 3-azabicyclo[3.2.1]oct-3-ilo; 2-azabicyclo[2.2.2]oct-2-ilo; 6-azabicyclo[3.2.2]nonan-6-ilo, y las aminas tricíclicas incluyen: 2-azatriciclo[3.3.1.1(3,7)]decan-2-ilo; 4-bencil-2-

azatriciclo[3.3.1.1(3,7)]decan-2-ilo; 4-metoxi-6-metil-2-azatriciclo[3.3.1.1(3,7)]decan-2-ilo; 4-azatriciclo[4.3.1.1(3,8)]undecan-4-ilo; y 7-metil-4-azatriciclo[4.3.1.1(3,8)]undecan-4-ilo.

5 En una realización no limitante, cada R_1' de la fórmula gráfica I se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C_1-C_6 o alcoxilo C_1-C_6 , y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2.

R_2 y R_3 se seleccionan cada uno independientemente entre las siguientes realizaciones no limitantes alternativas:

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

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

20 (iii) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* que es un grupo ligador, $-(CH_2)_t-$ o $-O-(CH_2)_t-$, conectado con un grupo arilo que forma parte de otro material fotocromático, tal como naftopirano o benzopirano, y siendo t seleccionado entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

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

35 (v) $-CH(Q')_2$, siendo Q' seleccionado entre $-CN$ o $-COOR_{11}$, en el que R_{11} se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , fenilalquilo C_1-C_3 , fenilalquilo C_1-C_3 sustituido con monoalquilo C_1-C_6 , fenilalquilo C_1-C_3 sustituido con monoalcoxilo C_1-C_6 o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado independientemente entre alquilo C_1-C_6 o alcoxilo C_1-C_6 ;

40 (vi) $-CH(R_{12})G$, siendo R_{12} seleccionado entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, y siendo G seleccionado entre $-COOR_{11}$, $-COR_{13}$ o $-CH_2OR_{14}$, en el que R_{13} se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 , un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C_1-C_6 , dialquilamino C_1-C_6 , por ejemplo, dimetilamino, metilpropilamino, etc., fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C_1-C_6 , por ejemplo, cada fenilo tiene uno o dos sustituyentes alquilo C_1-C_6 , fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C_1-C_6 , difenilamino, difenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C_1-C_6 , difenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C_1-C_6 , morfolino o piperidino; en el que R_{14} se selecciona entre hidrógeno, $-C(O)R_{11}$, alquilo C_1-C_6 , alxoxi C_1-C_3 -alquilo C_1-C_6 , fenilalquilo C_1-C_3 , fenilalquilo C_1-C_3 sustituido con monoalcoxilo C_1-C_6 o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado entre alquilo C_1-C_6 o alcoxilo C_1-C_6 ; o

50 (vii) el grupo T representado por la fórmula T: $-Z[(OC_2H_4)_x (OC_3H_6)_y (OC_4H_8)_z]Z'$ o $-[(OC_2H_4)_x (OC_3H_6)_y (OC_4H_8)_z]Z'$

55 en las que $-Z$ se selecciona entre $-C(O)-$ o $-CH_2-$; Z' se selecciona entre alcoxilo C_1-C_3 o un grupo polimerizable, definido en la presente memoria como cualquier grupo funcional capaz de participar en una reacción de polimerización.

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

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

diferentes.

En realizaciones no limitantes alternativas, el grupo $-(OC_2H_4)_x-$, del grupo de fórmulas T, puede representar poli(óxido de etileno); $-(OC_3H_6)_y-$, puede representar poli(óxido de propileno); y $-(OC_4H_8)_z-$ puede representar poli(óxido de butileno). Cuando se usan en combinación, los grupos poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno) y poli(óxido de butileno) de T pueden estar en un orden aleatorio o en bloque dentro del resto T. Las letras "x", "y" y "z" son cada una un número entre 0 y 50, y la suma de "x", "y" y "z" está entre 2 y 50. La suma de "x", "y" y "z" puede ser cualquier número que pertenezca al intervalo de 2 a 50, por ejemplo, 2, 3, 4 ... 50. Esta suma también puede variar de cualquier número inferior a cualquier número superior dentro del intervalo de 2 a 50, por ejemplo, de 6 a 50, de 31 a 50. Los números para "x", "y" y "z" son valores medios y pueden ser números parciales, por ejemplo, 9,5.

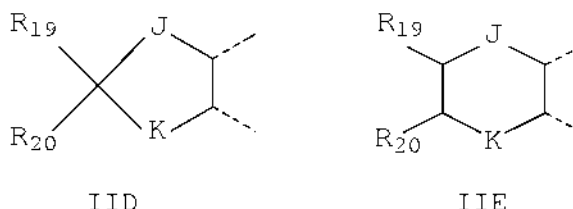
En una realización no limitante más, R_2 y R_3 pueden unirse para formar un grupo oxo.

R_4 de la fórmula gráfica I, en una realización no limitante, se selecciona entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o el grupo R_a seleccionado entre:

(i) $-OR_8'$, siendo R_8' seleccionado entre fenilalquilo C_1-C_3 , alquilo C_1-C_6 , fenilalquilo C_1-C_3 sustituido con monoalquilo C_1-C_6 , fenilalquilo C_1-C_3 sustituido con monoalcoxilo C_1-C_6 , alcoxi C_1-C_6 -alquilo C_2-C_4 , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 sustituido con monoalquilo C_1-C_4 , cloroalquilo C_1-C_6 , fluoroalquilo C_1-C_6 , alilo o $-CH(R_9)Q$, en el que R_9 se selecciona entre hidrógeno o alquilo C_1-C_3 ; o
(ii) un grupo seleccionado entre:

(1) $-N(R_{15})R_{16}$, en el que R_{15} y R_{16} son iguales a lo descrito anteriormente en la presente memoria para R_1 ;
(2) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que Y, X, m y p son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria para R_1 ; o
(3) un grupo representado por las fórmulas gráficas IIB o IIC, en las que R_{18} , R_{19} , R_{20} , R_{21} y n son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria para R_1 .

R_5 y R_6 se seleccionan cada uno independientemente en una realización no limitante entre hidrógeno, alquilo C_1-C_6 o R_a , siendo dicho R_a igual al descrito anteriormente en la presente memoria para R_4 . En una realización no limitante alternativa, R_5 y R_6 se pueden unir para formar una de las siguientes fórmulas gráficas IID o IIE:

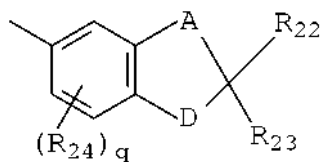


en las que J y K se seleccionan independientemente para cada aparición en cada fórmula entre oxígeno o $-N(R_{15})-$, siendo cada R_{15} , R_{19} y R_{20} iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria para R_1 .

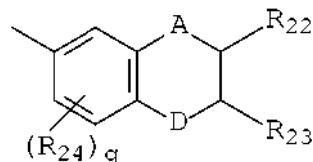
B y B' de la fórmula gráfica I, en una realización no limitante, se seleccionan cada uno independientemente entre:

(i) fenilo sustituido por un grupo T, siendo el grupo T igual al descrito anteriormente en la presente memoria para R_2 y R_3 ;
(ii) un grupo arilo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, fenilo o naftilo;
(iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilfuranilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de los grupos arilo y heteroaromático de (ii) y (iii) seleccionados independientemente entre hidroxilo, el grupo $-C(O)W$, definido anteriormente en la presente memoria para R_2 y R_3 , arilo, monoalcoxiarilo C_1-C_6 , dialcoxiarilo C_1-C_6 , monoalquilarilo C_1-C_6 , dialquilarilo C_1-C_6 , cloroarilo, fluoroarilo, cicloalquilarilo C_3-C_7 , cicloalquilo C_3-C_7 , cicloalquiloalilo C_3-C_7 , cicloalquiloaloxi C_3-C_7 -alquilo C_1-C_6 , cicloalquiloaloxi C_3-C_7 -alcoxilo C_1-C_6 , arilalquilo C_1-C_6 , arilalcoxilo C_1-C_6 , ariloxilo, ariloxialquilo C_1-C_6 , ariloxialcoxilo C_1-C_6 , mono- o di-alquilaril C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 , mono- o di-alcoxiaril C_1-C_6 -alquilo C_1-C_6 , mono- o di-alquilaril C_1-C_6 -alcoxilo C_1-C_6 , mono- o di-alcoxiaril C_1-C_6 -alcoxilo C_1-C_6 , amino, monoalquilamino C_1-C_6 , dialquilamino C_1-C_6 , diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino C_1-C_6 , N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C_1-C_6 , cloroalquilo C_1-C_6 , fluoroalquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 , monoalcoxi C_1-C_6 -alquilo C_1-C_4 , acriloxilo, metacriloxilo, bromo, cloro o flúor, siendo dicho arilo seleccionado entre fenilo o naftilo;
(iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado

independientemente entre alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, fenilo, flúor, cloro o bromo;
 (v) un fenilo monosustituido, fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* que es un grupo ligador -
 (CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t-, conectado a un grupo arilo que forma parte de otro material fotocromico, tal como un
 naftopirano o benzopirano, y t se selecciona entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 o 6;
 (vi) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas IIF o IIG:



IIF

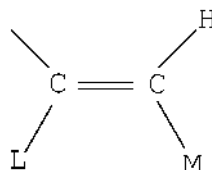


IIG

en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno y D se selecciona
 independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es
 nitrógeno sustituido, A es metileno; siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno,
 alquilo C₁-C₆ o acilo C₂-C₆; cada R₂₄ se selecciona independientemente para cada aparición en cada fórmula
 entre alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, hidroxilo, cloro o flúor; cada R₂₂ y R₂₃ se selecciona independientemente en
 cada fórmula entre hidrógeno o alquilo C₁-C₆; y q se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

(vii) alquilo C₁-C₆, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆,
 monoalcoxi C₁-C₆-cicloalquilo C₃-C₆, monoalquil C₁-C₆-cicloalquilo C₃-C₆, clorocicloalquilo C₃-C₆, fluoro-
 cicloalquilo C₃-C₆ o bicicloalquilo C₄-C₁₂; o

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



IIH

en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₄; y M se selecciona entre un grupo no sustituido,
 monosustituido o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo o tienilo; siendo cada uno de dichos
 sustituyentes del grupo seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, flúor o cloro.

Alternativamente, B y B' pueden formar conjuntamente, en una realización no limitante, fluoren-9-ilideno, fluoren-9-
 ilideno monosustituido o disustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo
 espiro-monocíclico C₃-C₁₂ saturados, por ejemplo, ciclopropilideno, ciclobutilideno, ciclopentilideno, ciclohexilideno,
 cicloheptilideno, ciclooctilideno, ciclónonilideno, ciclodecilideno, cicloundecilideno o ciclododecilideno, anillos de
 hidrocarburo espiro-bicíclico C₇-C₁₂ saturados, por ejemplo, biciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, norbornilideno, 1,7,7-
 trimetilbiciclo[2.2.1]heptilideno, es decir, bornilideno, biciclo[3.2.1]octilideno, biciclo[3.3.1]nonan-9-ilideno o
 biciclo[4.3.2]undecano, o anillos de hidrocarburo espiro-tricíclico C₇-C₁₂ saturados, por ejemplo,
 triciclo[2.2.1.0^{2,6}]heptilideno, triciclo[3.3.1.1^{3,7}]decilideno, es decir, adamantilideno y triciclo[5.3.1.1^{2,6}]dodecilideno;
 siendo cada uno de dichos sustituyentes del fluoren-9-ilideno seleccionados independientemente entre alquilo C₁-C₄,
 alcoxilo C₁-C₄, flúor o cloro.

En realizaciones no limitantes alternativas, los sustituyentes del naftopirano de la presente invención se pueden
 seleccionar entre los siguientes:

(a) R₁, que está representado por:

(i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se seleccionan independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilo o
 cicloalquilo C₃-C₂₀;

(ii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA

en la que cada Y es -CH₂- y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S-, -N(R₁₇)- y -N(fenil)-,
 siendo R₁₇ alquilo C₁-C₆; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3; y p se selecciona entre los
 números enteros 0, 1, 2 o 3;

(iii) un grupo representado por una de las fórmulas gráficas IIB o IIC, en las que cada R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se
 selecciona independientemente entre hidrógeno o alquilo C₁-C₅; R₁₈ se selecciona independientemente entre
 hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁₋₄, flúor o cloro; y n se selecciona entre los números enteros 0 o 1;

- (iv) amina espirobicíclica C₅-C₁₈ no sustituida o monosustituida; o
 (v) amina espirotríclica C₅-C₁₈ no sustituida o monosustituida;

(b) R₁['], que se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄ y siendo n seleccionado entre los números enteros 0 o 1;

(c) R₂ y R₃, cada uno seleccionado independientemente entre:

(i) hidrógeno, hidroxilo, cicloalquilo C₃-C₇, alilo, bencilo o el grupo -C(O)W, en el que W es alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

(ii) un fenilo no sustituido o monosustituido, siendo dicho sustituyente seleccionado entre cloro, flúor, alquilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄;

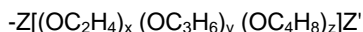
(iii) un fenilo monosustituido, que tiene un sustituyente en la posición *para* que es un grupo ligador seleccionado entre -(CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t-, en los que t se selecciona entre los números enteros 2 o 3, conectado con un grupo arilo que forma parte de otro naftopirano fotocromico;

(iv) -OR₈, en el que R₈ se selecciona entre alquilo C₁-C₆, acilo C₁-C₆ o fenilalquilo C₁-C₃; o R₈ es el grupo -CH(R₉)Q, en el que R₉ es hidrógeno y Q es -COOR₁₀, en el que R₁₀ es alquilo C₁-C₃, o R₈ es el grupo -C(O)V, en el que V es alcoxilo C₁-C₆;

(v) -CH(Q')₂, en el que Q' es -COOR₁₁, en el que R₁₁ es alquilo C₁-C₆;

(vi) -CH(R₁₂)G, en el que R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆; G es -COOR₁₁ o -CH₂OR₁₄, en el que R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆;

(vii) el grupo T representado por la fórmula:



en la que -Z es -CH₂-; Z' es alcoxilo C₁-C₃ o un grupo polimerizable; cada "x", "y" y "z" se selecciona independientemente entre un número entre 0 y 30, y siendo la suma de "x", "y" y "z" entre 2 y 30; o

(viii) R₂ y R₃ forman juntos un grupo oxo;

(d) R₄, que es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, siendo dicho R_a seleccionado entre:

(i) -OR₈['], en el que R₈['] es fenilalquilo C₁-C₃ o alquilo C₁-C₆; o

(ii) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilo o cicloalquilo C₃-C₂₀;

(iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que cada Y es -CH₂-; y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S-, -NH-, -N(R₁₇)- o -N(aril)-, en el que R₁₇ es alquilo C₁-C₆, siendo dicho arilo seleccionado entre fenilo o naftilo; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3 con la condición de que cuando p es 0, X es Y; o

(iv) un grupo representado por una de las fórmulas gráficas IIB o IIC, en las que cada R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o fenilo;

(e) R₅, que se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o R_a, siendo dicho R_a descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

(f) R₆, que se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o R_a, siendo dicho R_a descrito anteriormente en la presente memoria en (d); o

(g) R₅ y R₆ forman juntos una de las fórmulas gráficas IID o IIE, en las que cada J y son cada uno oxígeno; y R₁₉ y R₂₀ son como se han descrito anteriormente en la presente memoria en (d)(iv);

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

(i) fenilo sustituido por un grupo T;

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

(iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo o carbazoilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de arilo o grupo heteroaromático de (h)

(ii) y (iii) seleccionado independientemente entre hidroxilo, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxilo C₃-C₇, arilalquilo C₁-C₆, ariloxilo, ariloxialcoxilo C₁-C₆, amino, monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, diarilamino, piperazino, N-arilpiperazino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆ o flúor;

(iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre fenotiazinilo o fenoxazinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

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

(vi) un grupo representado por una de las fórmulas gráficas IIF o IIG, en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno; y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno o alquilo C₁-C₄;

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

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

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

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

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

(a) R_1 , que está representado por:

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

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

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

(b) R_1 , que es alquilo C_1-C_2 o alcoxilo C_1-C_3 ;

(c) R_2 y R_3 , cada uno seleccionado independientemente entre:

(i) hidrógeno, hidroxilo o cicloalquilo C_3-C_7 ;

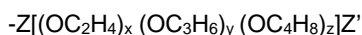
(ii) fenilo o fenilo sustituido con monoalcoxilo C_1-C_4 ;

(iii) un fenilo monosustituido, que tiene un sustituyente en la posición *para* que es un grupo ligador $-O(CH_2)_t-$, en el que t se selecciona entre los números enteros 2 o 3, conectado a un grupo arilo que forma parte de otro naftopirano fotocromico;

(iv) $-OR_8$, en el que R_8 es alquilo C_1-C_6 o $-CH(R_9)Q$, en el que R_9 es hidrógeno, Q es $-COOR_{10}$ y R_{10} es alquilo C_1-C_3 ;

(v) $-CH(R_{12})G$, en el que R_{12} es hidrógeno; G es $-COOR_{11}$, en el que R_{11} es alquilo C_1-C_6 o alcoxi C_1-C_3 -alquilo C_1-C_6 ; o

(vi) el grupo T representado por la fórmula:



en la que $-Z$ es $-CH_2-$; Z' es alcoxilo C_1-C_3 ; cada "x", "y" y "z" se selecciona independientemente entre un número comprendido entre 0 y 20, y la suma de "x", "y" y "z" es un número entre 2 y 20;

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

(i) $-OR_8'$, en el que R_8' es alquilo C_1-C_4 ;

(ii) $-N(R_{15})R_{16}$, cada R_{15} y R_{16} se selecciona independientemente entre alquilo C_1-C_4 o fenilo; o

(iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la fórmula gráfica IIA, en la que cada Y es $-CH_2-$, y X se selecciona independientemente entre $-Y-$, $-O-$, $-S-$ y $-N(R_{17})-$, en el que R_{17} es alquilo C_1-C_4 ; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3; y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3;

(e) R_5 , que es hidrógeno o alquilo C_1-C_4 ;

(f) R_6 , que es hidrógeno;

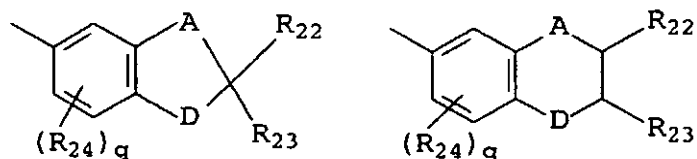
(g) B y B' , cada uno seleccionado independientemente entre:

(i) fenilo monosustituido, disustituido y trisustituido;

(ii) un grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre benzofuran-2-ilo o dibenzofuranilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de arilo y del grupo heteroaromático de (g) (i) y (ii) seleccionado independientemente entre cicloalquilo C_3-C_7 , ariloxilo, ariloxialcoxilo C_1-C_6 , dialquilamino C_1-C_6 , piperazino, indolino, piperidino, morfolino, pirrolidilo, alquilo C_1-C_6 , alcoxilo C_1-C_6 o flúor;

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

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



en las que A es metileno y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno alquilo C₁-C₃; cada R₂₄ es alquilo C₁-C₃; cada R₂₂ y R₂₃ es hidrógeno; y q se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

(v) alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₅;

(vi) el grupo representado por la fórmula gráfica IIH, en la que L es hidrógeno y M se selecciona entre un fenilo no sustituido, monosustituido o disustituido, siendo cada uno de dichos sustituyentes de fenilo alcoxilo C₁-C₄; o

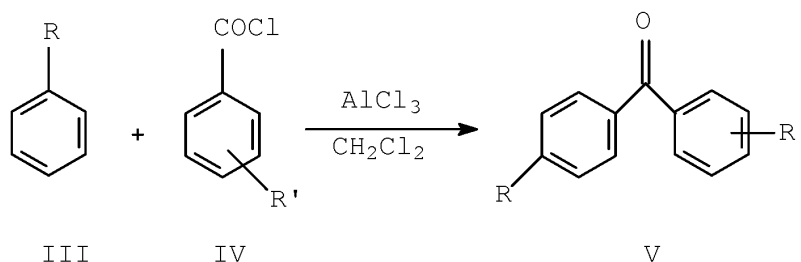
(i) B y B', que tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno monosustituido o anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico C₇-C₁₂ saturados, siendo cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno alcoxilo C₁-C₄.

Los materiales representados por la fórmula gráfica I que tienen los sustituyentes R₁-R₆, R₁, B y B' descritos anteriormente en la presente memoria, se pueden preparar mediante los procedimientos de las siguientes reacciones A a H. En la patente estadounidense n.º 6.296.785 B1 columna 10, línea 52, a columna 29, línea 18, se revelan otros procedimientos para preparar los materiales de fórmula gráfica I que tiene los sustituyentes R₂-R₆, R₁ B y B', cuya divulgación se desvela en el presente documento a modo de referencia.

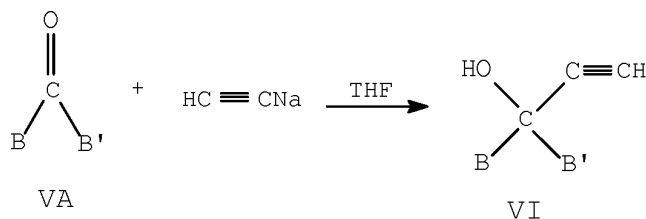
Con referencia a las siguientes reacciones, los compuestos representados por la fórmula gráfica V, VA o VB se preparan mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, mediante procedimientos de Friedel-Crafts mostrados en la Reacción A usando un cloruro de benzoilo apropiadamente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

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

REACCIÓN A

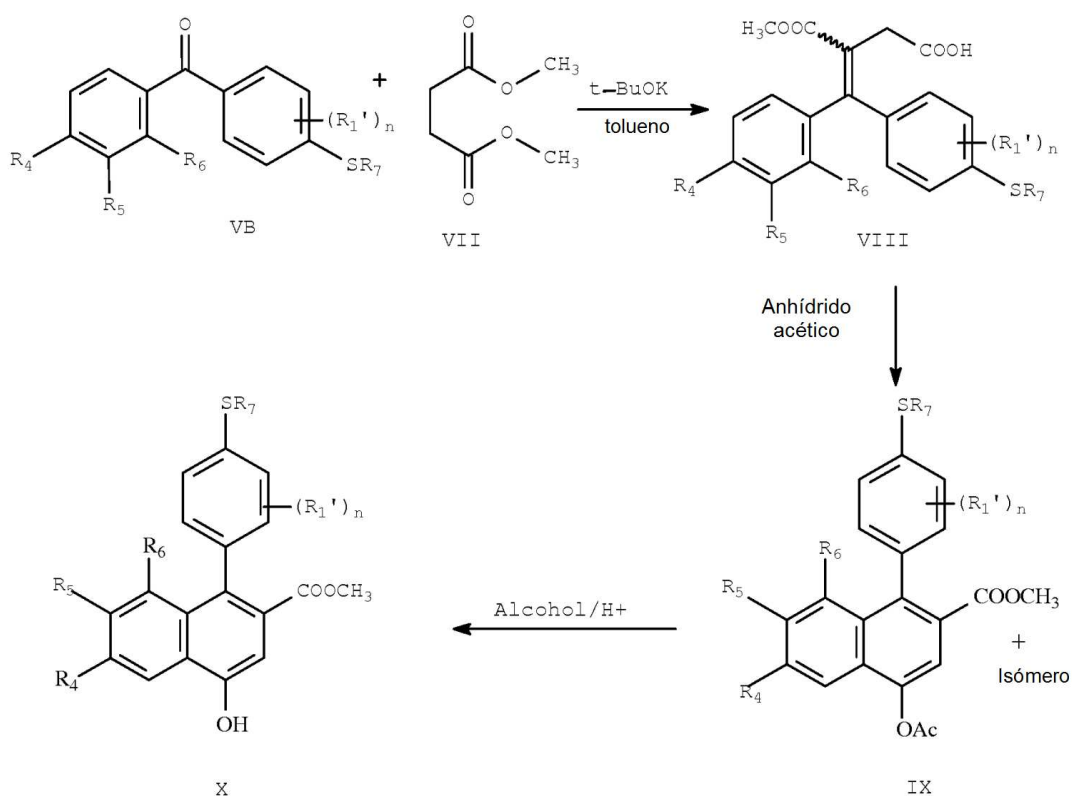


Además, a modo de ilustración no limitante, en la reacción B, la cetona sustituida o no sustituida representada por la fórmula gráfica VA, en la que B y B' pueden representar grupos distintos de fenilo sustituido o no sustituido, como se muestra en la fórmula gráfica V, se hace reaccionar con acetiluro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

REACCIÓN B

- 5 Además, a modo de ilustración no limitante, en la Reacción C, una benzofenona sustituida representada por la fórmula gráfica VB que tiene SR₇ como el sustituyente R₁ (solo con fines ilustrativos, que no pertenecen a la presente invención), se hace reaccionar con un éster de ácido succínico tal como succinato de dimetil representado por la fórmula gráfica VII. La adición de los reactivos a un disolvente, por ejemplo, tolueno, que contiene *t*-butóxido de potasio o hidruro de sodio como base produce el medio éster de condensación de Stobbe representado por la fórmula gráfica VIII. Se forma una mezcla de los medio ésteres *cis* y *trans*, que a continuación sufre una ciclodeshidratación en presencia de anhídrido acético para formar una mezcla de acetoxinaftalenos. Se puede desear la purificación adicional para aislar el isómero distinto representado por la fórmula gráfica IX. Este producto se hidroliza en una solución alcohólica acuosa de una base, tal como hidróxido de sodio, seguida por el tratamiento con ácido clorhídrico acuoso (H⁺), formándose el carboxinaftol representado por la fórmula gráfica X.

15

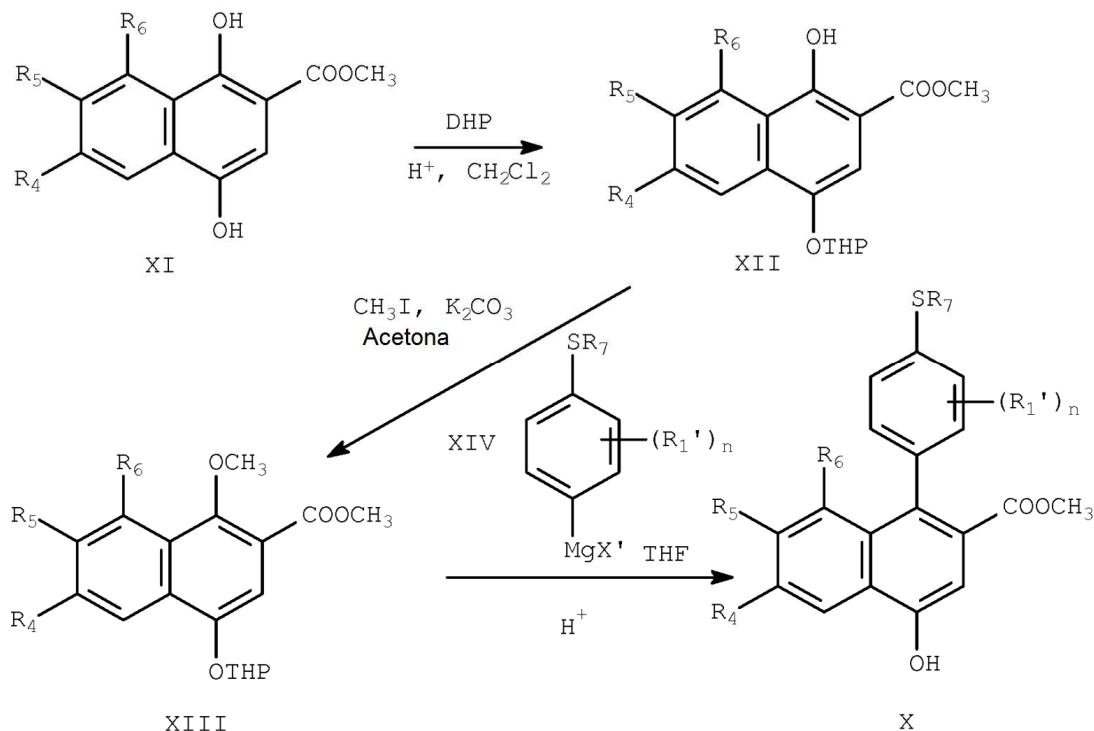
REACCIÓN C

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

- 30 Cuando un grupo éster y metoxilo están dispuestos como tales en el compuesto de fórmula gráfica XIII, el sustituyente de metoxilo se puede convertir en varios grupos diferentes mediante la reacción con reactivos de

Grignard, representada por $R''MgX'$, en la que R'' es un grupo orgánico y X' es un halógeno o mediante la reacción con reactivos de organolitio. Por ejemplo, el compuesto de fórmula gráfica XIII se hace reaccionar con un benceno que tiene SR_7 como sustituyente R_1 (solo con fines ilustrativos, que no pertenecen a la presente invención) y $(R_1')_n$ en un disolvente adecuado tal como tetrahidrofurano anhidro para formar los compuestos representados por la fórmula gráfica X. Esta reacción de sustitución aromática nucleófila mediada por éster se lleva a cabo mediante procedimientos conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, como se describe en *Synthesis*, Enero de 1995, páginas 41-43; *The Journal of Chemical Society Perkin Transaction I*, 1995, páginas 235-241.

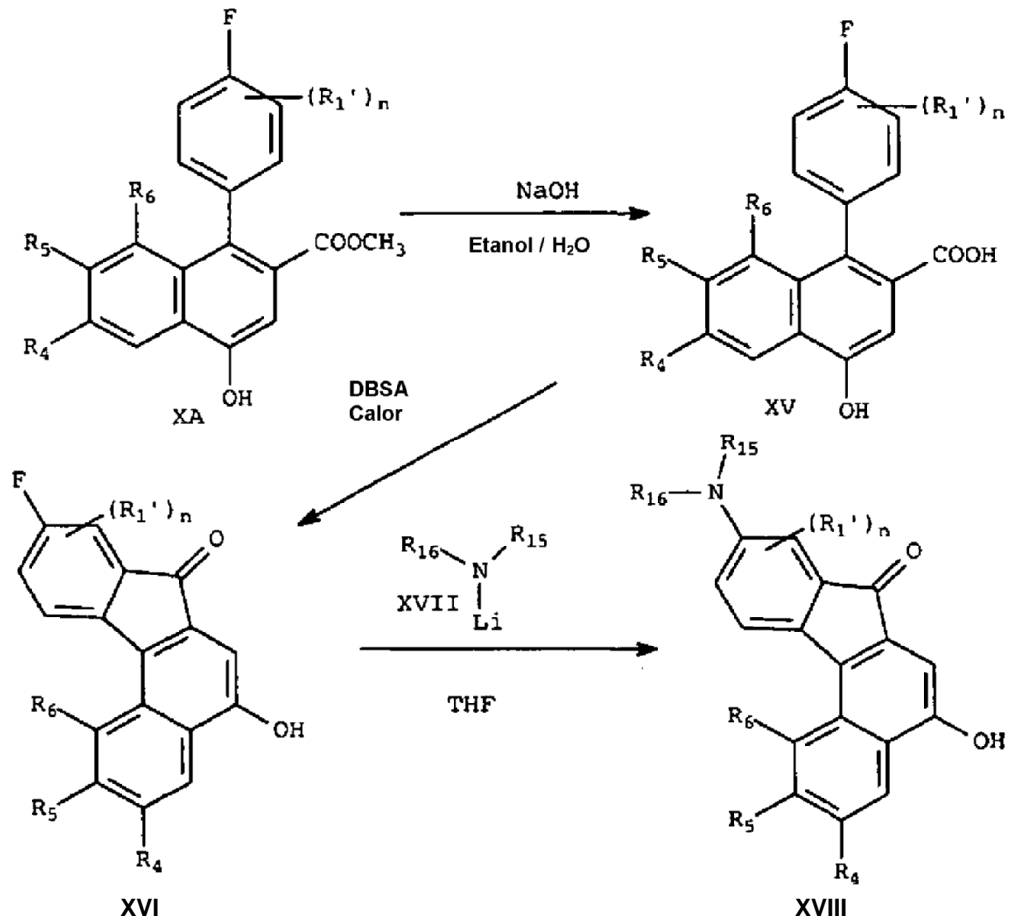
REACCIÓN D



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

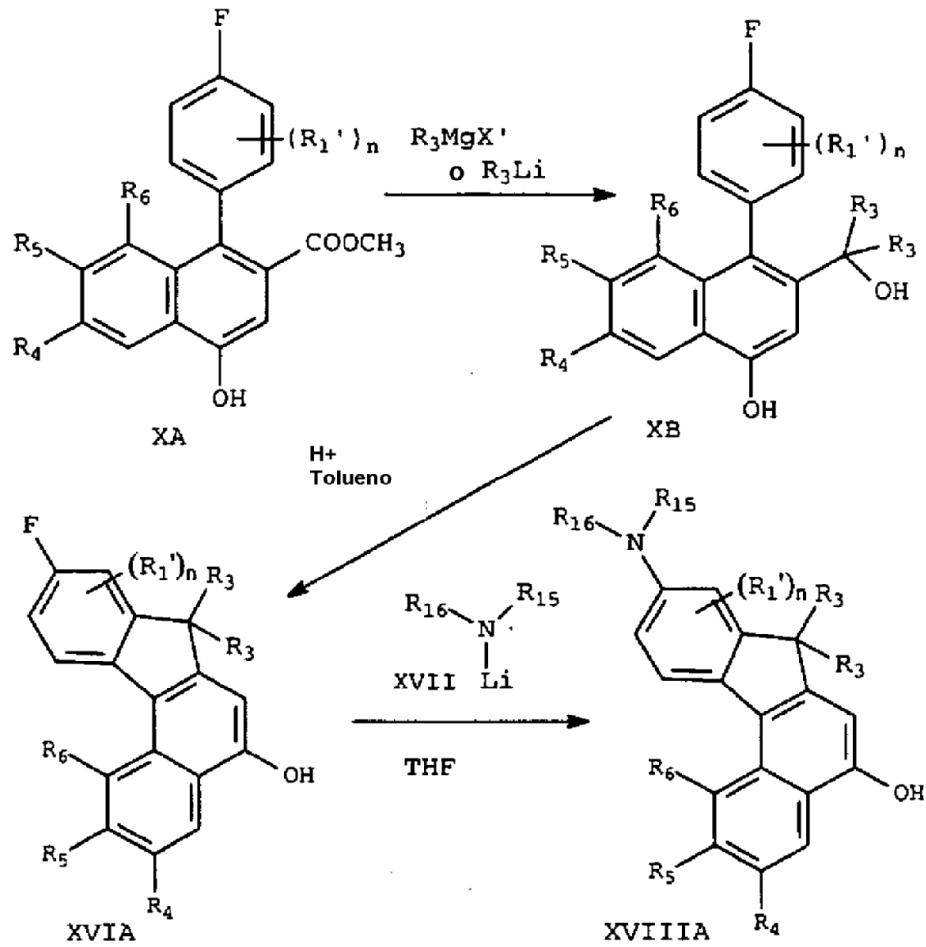
El compuesto representado por la fórmula gráfica XVI se pueden hacer reaccionar con una sal litio de $N(R_{15})R_{16}$ (o cualquier sustituyente de tipo amina) representada por la fórmula gráfica XVII en un disolvente tal como tetrahidrofurano, produciéndose un sustituyente de amino como R_1 en la compuesto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

REACCIÓN E



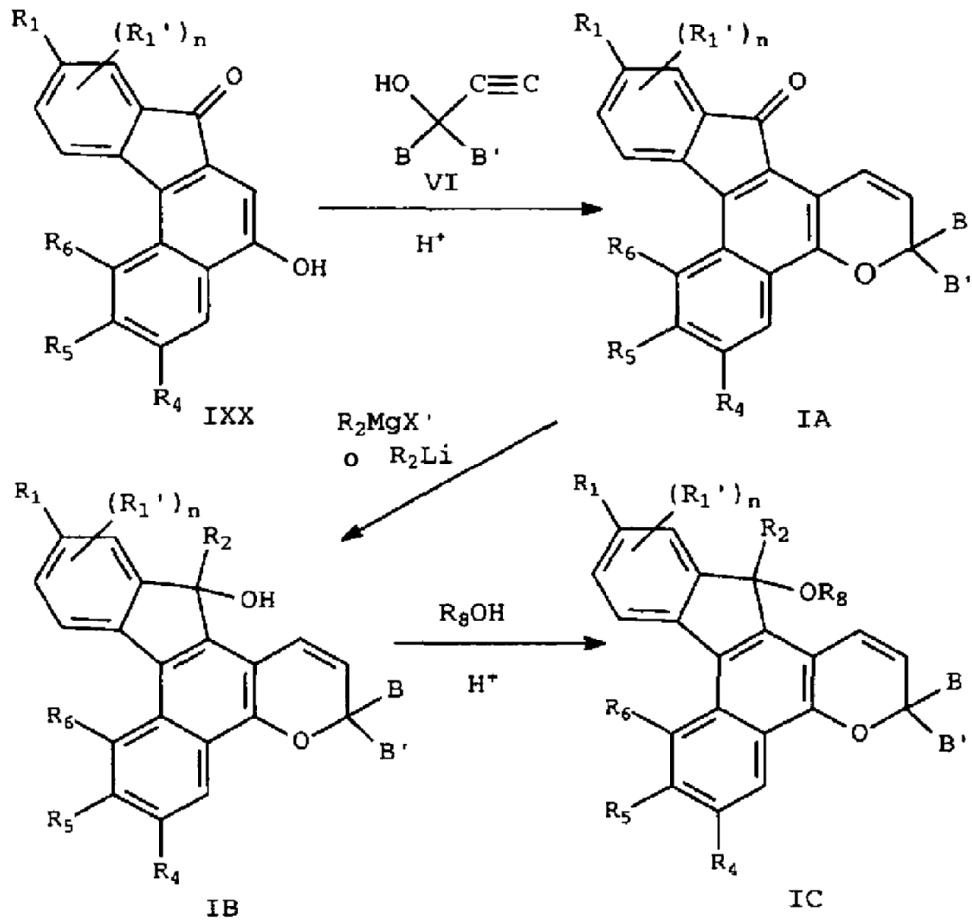
- 5 En la reacción F, se dan a conocer procedimientos no restrictivos para la preparación de materiales que tienen sustituyentes R₂ o R₃, así como un grupo amino como R₁. El compuesto representado por la fórmula gráfica XB, que tiene el sustituyente R₂ (o R₃) presente, se hace reaccionar con un reactivo de Grignard tal como R₃MgX' (o R₂MgX')
- 10 fórmula gráfica XB. El compuesto XB se trata con ácido en tolueno hasta que se cicla, produciéndose el compuesto de fórmula gráfica XVIA. El compuesto representado por la fórmula gráfica XVIA tiene flúor, pero en una realización no limitante, podría tener cualquier grupo saliente tal como un halógeno diferente, alcoxilo o un sulfonato tal como *p*-toluenosulfonato o tosilo, brosililo, mesilo o tritilo. El compuesto representado por la fórmula gráfica XVIA se hace reaccionar con una sal litio de una amina representada por la fórmula gráfica XVII en un disolvente tal como tetrahidrofurano, produciéndose un sustituyente de amino como R₁ en el compuesto representado por la fórmula
- 15 gráfica XVIII.

REACCIÓN F



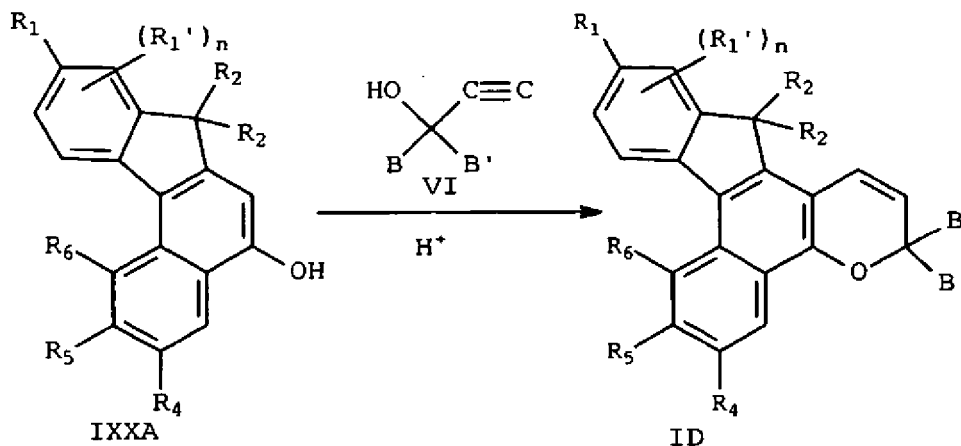
- Además, a modo de ilustración no limitante, en la Reacción G, el compuesto representado por la fórmula gráfica IXX se acopla con un alcohol propargílico representado por la fórmula gráfica VI en presencia de una cantidad catalítica de un ácido, por ejemplo, DBSA o pTSA, en un disolvente adecuado tal como triclorometano. Esta reacción de acoplamiento produce el naftopirano condensado con indeno representado por la fórmula gráfica IA. El compuesto representado por la fórmula gráfica IA se hace reaccionar con un reactivo de Grignard tal como R₂MgX' (o R₃MgX') o un reactivo de litio que tiene un sustituyente R₂ (o R₃), produciéndose el compuesto representado por la fórmula gráfica IB. La posterior reacción del compuesto representado por la fórmula gráfica IB con un alcohol que tiene un sustituyente R₈ en presencia de un ácido tal como ácido clorhídrico produce el compuesto representado por la fórmula gráfica IC.

REACCIÓN G



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

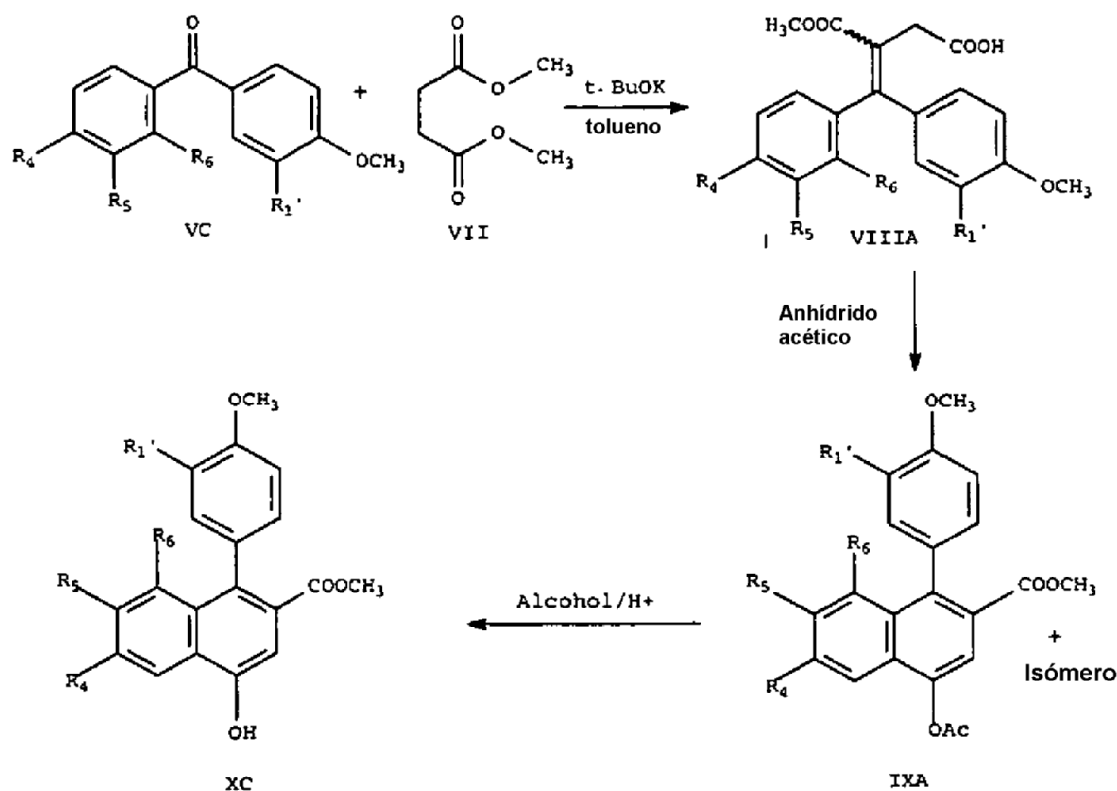
10 REACCIÓN H



15 Además, a modo de ilustración no limitante, en la Reacción I, una benzofenona sustituida representada por la fórmula gráfica VC que tiene metoxilo como el sustituyente R₁ y R₁' ubicado en lo que será la posición 11 del naftopirano condensado con indeno se hace reaccionar con un éster de ácido succínico tal como succinato de dimetilo representado por la fórmula gráfica VII. La adición de los reactivos a un disolvente, por ejemplo, a tolueno,

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

REACCIÓN I

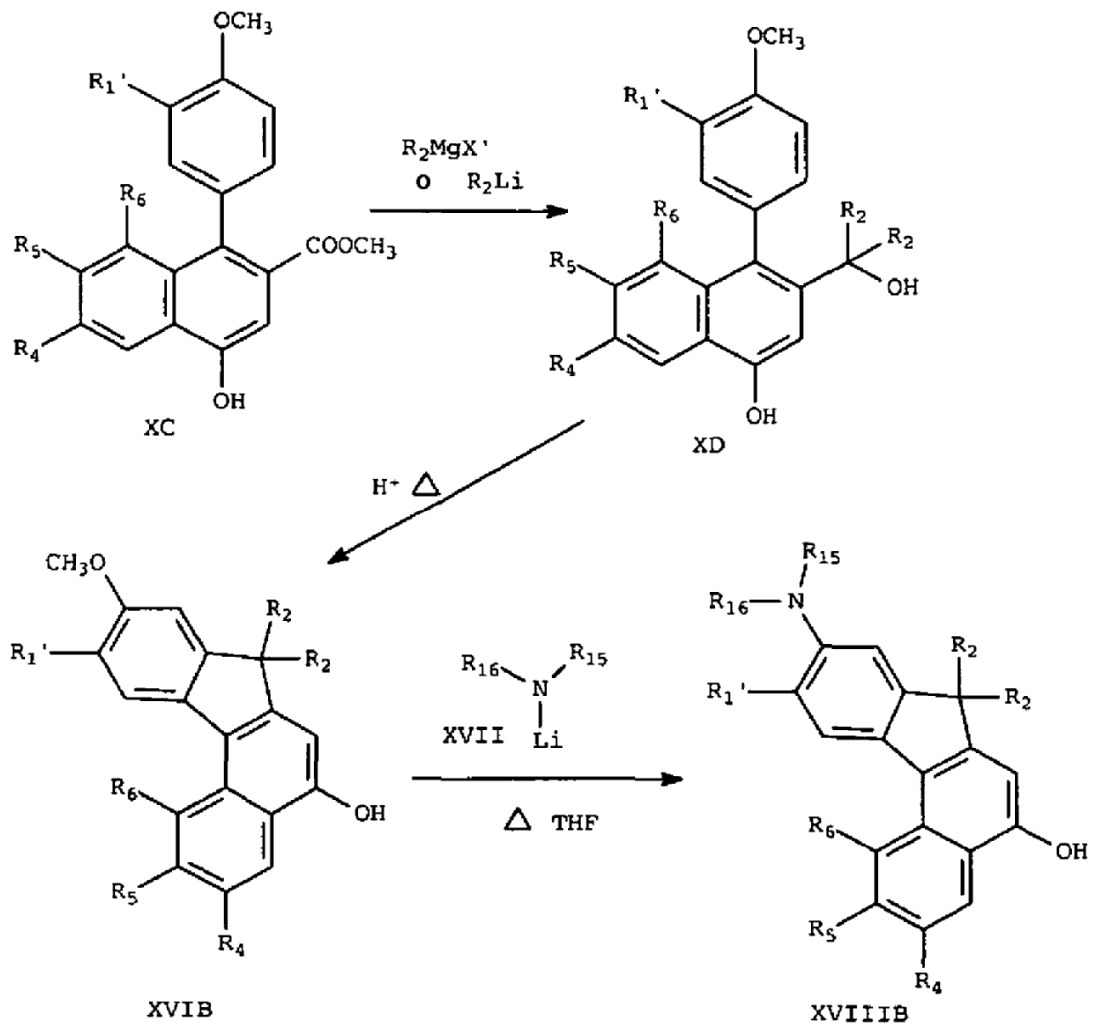


10

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

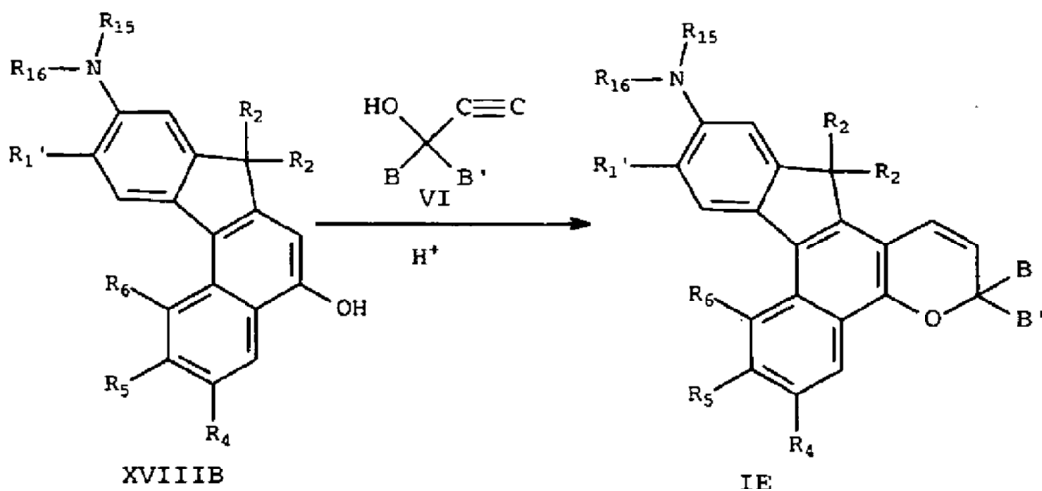
25

REACCIÓN J



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

10 REACCIÓN K



Los naftoles representados por la fórmula gráfica IXXA y la fórmula gráfica XVIA (modificada de manera que tiene el sustituyente de flúor reemplazado por un grupo saliente que incluye grupos halo, alcoxilo o sulfonato como se ha descrito anteriormente) son útiles, en una realización no limitante, como compuestos intermedios en la preparación de los materiales fotocromáticos de la presente invención. Los naftoles específicos que se incluyen en la selección de los materiales descritos por las fórmulas gráficas anteriormente mencionadas, en una realización no limitante, son los naftoles de fórmulas gráficas XVIA, XVIIIA y XVIIIIB.

Los ejemplos no restrictivos de los naftoles del alcance de la invención se seleccionan entre los siguientes:

- 10 (a) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-fluoro-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (b) 7,7-dimetil-5-hidroxi-10-metoxi-9-morfolin-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (c) 7-dimetil-7-metoxi-5-hidroxi-9-dimetilamino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (d) 7-etil-7-metoxi-5-hidroxi-9-piperidino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (e) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-piperidino-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 15 (f) 7,7-dimetil-3-metoxi-5-hidroxi-9-morfolin-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (g) 7,7-dimetil-3,4-dimetoxi-5-hidroxi-9-morfolin-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (h) 7,7-dimetil-3-metoxi-4-metil-5-hidroxi-9-morfolin-7*H*-benzo[C]fluoreno;
 (i) 7-fenil-7-hidroxi-3-metoxi-4-metil-5-hidroxi-9-morfolin-7*H*-benzo[C]fluoreno;

20 o

(n) sus mezclas.

Los ejemplos no restrictivos de naftopiranos que pertenecen al alcance de la invención se seleccionan entre los siguientes:

- 25 (a) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (b) 3-fenil-3-(4-morfolin-fenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto-[1,2-b]pirano;
 (c) 3,3-di(4-(2-metoxietoxifenil))-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 30 (d) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13-hidroxi-13-etil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (e) 3,3-di(4-metoxifenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (f) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (g) 3-(3,4-dimetoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; o
 35 (h) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

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

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

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

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

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

Otras realizaciones no limitantes de materiales fotocromicos que se pueden usar incluyen ditiozonatos organometallicos, por ejemplo, arilhidrazidatos (arilazo)-tioformicos, por ejemplo, ditiozonatos de mercurio que se describen en, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 3.361.706 de la columna 2, línea 27, a la columna 8, línea 43; y fulgidas y fulgimidas, por ejemplo, las 3-furil- y 3-tienil-fulgidas y fulgimidas, que se describen en la patente estadounidense n.º 4.931.220 de la columna 1, línea 39, a la columna 22, línea 41, las divulgaciones de las cuales se incorporan en el presente documento a modo de referencia.

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

Los materiales fotocromicos descritos en la presente memoria, por ejemplo, los naftopiranos fotocromicos de la presente invención y otros materiales fotocromicos, se pueden elegir de entre varios materiales. Los ejemplos no restrictivos incluyen: por supuesto, un solo compuesto fotocromico; una mezcla de compuestos fotocromicos; un material que comprende al menos un compuesto fotocromico, tal como una resina polimerica plastica o una solución monomérica u oligomérica organica; un material tal como un monómero o un polímero al que se une químicamente al menos un compuesto fotocromico; un material que comprende y/o que tiene unido químicamente al mismo al menos un compuesto fotocromico, estando la superficie exterior del material encapsulado (encapsulación en forma de cubierta), por ejemplo, con una resina polimerica o una cubierta protectora tal como un óxido metallico que evita el contacto del material fotocromico con materiales externos tales como el oxígeno, la humedad y/o compuestos químicicos que tienen un efecto negativo sobre el material fotocromico, pudiéndose formar dichos materiales en un material particulado antes de aplicar la cubierta protectora como se describe en las patentes estadounidenses n.º 4.166.043 y 4.367.170; un polímero fotocromico, por ejemplo, un polímero fotocromico que comprende compuestos fotocromicos unidos entre sí, o mezclas de los mismos.

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

Las cantidades relativas de los materiales de naftopirano o las combinaciones de materiales de naftopirano anteriormente mencionados y de otros materiales fotocromicos usadas variarán y dependerán en parte de las intensidades relativas del color de las especies activadas de dichos materiales, del color final deseado y del procedimiento de aplicación en el material receptor y/o el sustrato. En una realización no limitante, la cantidad de material fotocromico total, incluyendo materiales de naftopirano, otros materiales fotocromicos o ambos, que se incorpora mediante imbibición en un material receptor optico fotocromico puede variar ampliamente. Por ejemplo, puede variar de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 2,0, por ejemplo, de 0,05 a aproximadamente 1,0 miligramos por centímetro cuadrado de superficie en la que se incorpora o en la que se aplica el material fotocromico. La cantidad de material fotocromico total incorporada o aplicada en el material receptor puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo el intervalo citado, por ejemplo, de 0,015 a 1,999 miligramos por centímetro cuadrado.

En otra realización no limitante, la cantidad total de material fotocromico incorporada en una composición polimerizable para formar una cubierta o un material polimerizado puede variar ampliamente. Por ejemplo, puede

5 variar del 0,01 al 40 por ciento en peso en base al peso de los sólidos de la composición polimerizable. En realizaciones no limitantes alternativas, la concentración de los materiales fotocromicos puede variar del 0,1 al 30 por ciento en peso, del 1 al 20 por ciento en peso, del 5 al 15 por ciento en peso, o del 7 al 14 por ciento en peso. La cantidad de material fotocromico de la cubierta puede variar entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo el intervalo citado, por ejemplo, del 0,011 al 39,99 por ciento en peso.

10 En una realización no limitante, se pueden añadir o aplicar tintes fijos compatibles (químicamente y en cuanto al color) en el material receptor, por ejemplo, en el sustrato polimérico, la cubierta polimérica y/o la película polimérica, que se usa para producir el artículo fotocromico con el fin de lograr un resultado más estético, por razones médicas o por razones de moda. El colorante seleccionado en particular variará y dependerá de la necesidad anteriormente mencionada y del resultado que se vaya a obtener. En una realización no limitante, el colorante se puede seleccionar para complementar el color resultante de los materiales fotocromicos activados, por ejemplo, para lograr un color más neutro o absorber una determinada longitud de onda de la luz incidente. En otra realización no limitante, el colorante se puede seleccionar para proporcionar un matiz deseado para el material receptor cuando los materiales fotocromicos están en un estado desactivado.

20 En diversas realizaciones no limitantes, también se pueden incorporar materiales adyuvantes al material receptor usado para producir el artículo fotocromico. Dichos adyuvantes se pueden usar, antes de, simultáneamente con o después de la aplicación o la incorporación del material fotocromico. Por ejemplo, se pueden mezclar absorbentes de luz ultravioleta con materiales fotocromicos antes de su adición a la composición o dichos absorbentes se pueden superponer, por ejemplo, superponer como una cubierta entre el artículo fotocromico y la luz incidente.

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

35 Los materiales de naftopirano de la presente invención, los otros materiales fotocromicos o las combinaciones de los mismos se pueden asociar con el material receptor mediante diversos procedimientos descritos en la técnica. En diversas realizaciones no limitantes, la cantidad total de material fotocromico se puede incorporar en el material receptor usado para formar el artículo fotocromico mediante diversos procedimientos, tales como mediante la adición de los materiales fotocromicos a uno o más de los materiales usados para formar el material receptor. En una realización no limitante, cuando el material receptor es una cubierta o una película polimérica, los materiales fotocromicos se pueden disolver y/o dispersar en un disolvente acuoso u orgánico antes de incorporarlos a uno o más de los componentes de la composición usada para formar la cubierta o la película. Alternativamente, los materiales fotocromicos se pueden incorporar a la cubierta al menos parcialmente curada mediante imbibición, permeación u otros procedimientos de transferencia conocidos por los expertos en la técnica.

45 Cuando se usan polímeros o materiales polimerizados al menos parcialmente curados como el material receptor para los materiales fotocromicos, diversas realizaciones no limitantes incluyen la preparación de un artículo fotocromico mediante la inyección de una composición polimerizable con materiales fotocromicos con o sin sustituyentes polimerizables en un molde y su polimerización, por ejemplo, mediante lo que comúnmente se conoce en la técnica como un procedimiento de moldeo en el lugar. En otra realización no limitante, los materiales fotocromicos se pueden añadir con los materiales usados para producir una película polimérica mediante extrusión u otros procedimientos conocidos por los expertos en la técnica. Se pueden usar materiales polimerizados, por ejemplo, lentes, preparados mediante la polimerización en molde en ausencia de una cantidad fotocromica de un material fotocromico para preparar artículos fotocromicos mediante la aplicación o la incorporación de materiales fotocromicos en el material polimerizado mediante procedimientos reconocidos en la técnica.

55 Dichos procedimientos no restrictivos reconocidos en la técnica incluyen: (a) disolver, dispersar y/o hacer reaccionar los materiales fotocromicos con o sin sustituyentes polimerizables con los materiales usados para formar el material polimerizado, por ejemplo, la adición de materiales fotocromicos a una composición polimerizable o la imbibición de los materiales fotocromicos en el material polimerizado por inmersión del material polimerizado en una solución caliente de los materiales fotocromicos o por transferencia térmica; (b) proporcionar el material fotocromico como una capa separada entre capas adyacentes del material polimerizado, por ejemplo, como una parte de una película polimérica; y (c) aplicar el material fotocromico como parte de una cubierta o película colocada o laminada sobre la superficie del material polimerizado. Los términos "imbibición" o "embeber" pretenden significar e incluir la permeación de los materiales fotocromicos individualmente o con otros materiales no fotocromicos en el material polimerizado, la absorción de transferencia asistida por un disolvente de los materiales fotocromicos en un material polimerizado, la transferencia en fase de vapor y otros de los dichos mecanismos de transferencia.

65

En el contexto de la presente invención, la naturaleza del sustrato polimérico, la película polimérica o la cubierta polimérica, denominados colectivamente como la composición polimérica, puede variar ampliamente. Generalmente, la composición polimérica es tal que permite que los materiales de naftopirano de la presente invención y otros materiales fotocromáticos se transformen reversiblemente entre sus formas "abierta" y "cerrada". En una realización no limitante, la composición polimérica usada para producir los artículos fotocromáticos de la presente invención comprende composiciones adaptadas a proporcionar materiales poliméricos orgánicos termoplásticos o termoendurecibles que se describen en "Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology", Cuarta Edición, Volumen 6, páginas 669 a 760, cuya descripción se incorpora en la presente memoria por referencia. Dichos materiales receptores poliméricos pueden ser transparentes, translúcidos u opacos, pero lo deseable es que sean transparentes u ópticamente claros. En otra realización no limitante, se describe un material polimérico que, tras el curado, forma una cubierta polimérica al menos parcialmente curada seleccionada entre poliuretanos, resinas aminoplásticas, poli(met)acrilatos, por ejemplo, poli(acrilatos) y polimetacrilatos, polianhídridos, poli(acrilamidas), resinas epoxi y polisilanos.

Las diversas composiciones de revestimiento que se describen a continuación son ampliamente conocidas y están fabricadas con componentes y según procedimientos muy conocidos y apreciados por los expertos en la técnica. Los sustratos adecuados para la aplicación de cubiertas que contienen los materiales de naftopirano o una mezcla de los materiales de naftopirano y otros materiales fotocromáticos incluyen cualquier tipo de sustrato. Los ejemplos no restrictivos incluyen, papel, vidrio, cerámica, madera, mampostería, productos textiles, metales y materiales receptores orgánicos poliméricos.

Las cubiertas fotocromáticas de poliuretano que se pueden usar para preparar los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención, en una realización no limitante, se pueden producir mediante la reacción catalizada o no catalizada de un componente de poli(ol) orgánico y un componente de isocianato en presencia de uno o varios compuestos fotocromáticos. En "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", quinta edición, 1992, vol. A21, páginas 665 a 716, se describen materiales y procedimientos para la preparación de poliuretanos. Los ejemplos no restrictivos de procedimientos y materiales, por ejemplo, poli(oles) orgánicos, isocianatos y otros componentes, que se pueden usar para preparar la cubierta de poliuretano se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.889.413 y 6.187.444 B1.

La composición de revestimiento fotocromática de resina aminoplástica que se puede usar para producir los artículos fotocromáticos revestidos de la presente invención, en una realización no limitante, se puede preparar mediante la combinación de un material fotocromático con el producto de reacción de uno o varios componentes funcionales que tienen al menos dos grupos funcionales seleccionados entre hidroxilo, carbamato, urea o una mezcla de los mismos y una resina aminoplástica, por ejemplo, un agente de reticulación según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 4.756.973, 6.432.544 y 6.506.488 B1.

Las composiciones de revestimiento fotocromáticas de polisilano contempladas para uso en la preparación de los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención, en una realización, se preparan mediante la hidrólisis de al menos un monómero de silano tal como glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y/o metiltrimetoxisilano, y la combinación de la sustancia hidrolizada con al menos un material fotocromático según lo descrito en la patente estadounidense n.º 4.556.605.

Las composiciones de revestimiento fotocromáticas de poli(met)acrilato contempladas para uso en la preparación de los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención se pueden preparar, en una realización, mediante la combinación de uno o varios compuestos fotocromáticos con (met)acrilatos mono-, di- o multi-funcionales según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 6.025.026 y 6.150.430, y la publicación WO 01/02449 A2.

La composición de revestimiento fotocromática de polianhídrido que se puede usar para preparar los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención se puede preparar, en una realización no limitante, mediante la reacción de un componente con funcionalidad hidroxilo y un componente polimérico con funcionalidad anhídrido en una composición que incluye al menos un material orgánico fotocromático según lo descrito en la patente estadounidense n.º 6.432.544 B1. Los ejemplos no restrictivos de componentes con funcionalidad hidroxilo, componente/s con funcionalidad anhídrido y otros componentes que se pueden usar para preparar las cubiertas fotocromáticas de polianhídrido se describen en las patentes estadounidenses n.º 4.798.745, 4.798.746 y 5.239.012.

Las composiciones de revestimiento fotocromáticas de poli(acrilamida) contempladas para uso en la preparación de los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención, en una realización no limitante, se puede preparar combinando un componente fotocromático con el producto de la reacción iniciada por radicales libres de una composición polimerizable etilénicamente insaturada que comprende *N*-alcoximetil(met)acrilamida y, al menos, otro monómero copolimerizable etilénicamente insaturado según lo descrito en la patente estadounidense n.º 6.060.001. Los procedimientos para preparar el polímero funcional de *N*-alcoximetil(met)acrilamida se describen en la patente estadounidense n.º 5.618.586.

65

Las composiciones de revestimiento fotocromicas de resina epoxi que se pueden usar para preparar los artículos revestidos fotocromicos de la presente invención, en una realización no limitante, se pueden preparar mediante la combinación de uno o varios compuestos fotocromicos, resinas epoxi o poliepóxidos y agentes de curado según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 4.756.973 y 6.268.055 B1.

En otra realización no limitante, los tipos de cubiertas poliméricas fotocromicas que comprenden los polímeros filmógenos y los materiales de naftopirano de la presente invención, con o sin otros compuestos fotocromicos, incluyen pinturas, por ejemplo, una pasta o un líquido pigmentado utilizado para la decoración, la protección y/o la identificación de un sustrato; y tintas, por ejemplo, una pasta o un líquido pigmentado usado para escribir e imprimir sobre sustratos tal como en la producción de las marcas de comprobación de los documentos de seguridad, por ejemplo, documentos tales como notificaciones bancarias, pasaportes y permisos de conducir, para los cuales se puede desear la autentificación o la verificación de autenticidad.

La aplicación de la cubierta polimérica puede ser mediante cualquiera de los procedimientos usados en la tecnología de revestimiento, incluyendo los ejemplos no restrictivos el revestimiento por pulverización, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización y rotación, revestimiento por extensión, revestimiento por cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento por moldeo o rodillo y procedimientos usados en la preparación de cubiertas, tales como el procedimiento del tipo descrito en la patente estadounidense n.º 4.873.029. El procedimiento de aplicación seleccionado también depende del espesor de la cubierta deseada.

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

Tras la aplicación de la cubierta polimérica a la superficie del sustrato, en una realización no limitante, la cubierta está al menos parcialmente curada. En otra realización no limitante, los procedimientos usados para curar la cubierta polimérica fotocromica incluyen los procedimientos usados para la formación de un polímero al menos parcialmente curado. Dichos procedimientos incluyen la polimerización de radicales, la polimerización térmica, la fotopolimerización o una combinación de los mismos. Los procedimientos no restrictivos adicionales incluyen radiar el sustrato revestido o el polímero al menos parcialmente curado con radiación infrarroja, ultravioleta, gamma o de electrones para iniciar la reacción de polimerización de los componentes polimerizables, con o sin un catalizador o un iniciador. Esto puede estar seguido de una etapa de calentamiento.

En una realización no limitante, si es necesario y apropiado, la superficie del sustrato que se va a revestir se limpia antes de aplicar la cubierta polimérica fotocromica para producir el artículo fotocromico de la presente invención. Esto se puede hacer con el objetivo de limpiar y/o potenciar la adhesión de la cubierta. Las técnicas de tratamiento eficaces para plásticos y vidrio son conocidas por los expertos en la técnica.

En algunas realizaciones no limitantes, puede ser necesario aplicar una imprimación a la superficie del sustrato antes de aplicar la cubierta polimérica fotocromica. La imprimación puede servir como una cubierta de barrera para evitar la interacción de los ingredientes de la cubierta con el sustrato y viceversa, y/o como una capa adhesiva para adherir la cubierta polimérica fotocromica al sustrato. La aplicación de la imprimación se puede realizar mediante cualquiera de los procedimientos usados en tecnología de revestimiento tales como, por ejemplo, el revestimiento por pulverización, el revestimiento por rotación, el revestimiento por rotación y pulverización, el revestimiento por extensión, el revestimiento por inmersión, el revestimiento por moldeo o rodillo.

El uso de cubiertas protectoras, algunas de las cuales pueden contener organosilanos formadores de polímeros, como imprimaciones para mejorar la adhesión de las cubiertas aplicadas posteriormente se ha descrito en la patente estadounidense n.º 6.150.430, cuya divulgación se incorpora en el presente documento a modo de referencia. En una realización no limitante, se usan cubiertas no teñibles. Los ejemplos de productos de revestimiento comerciales incluyen las cubiertas SILVUE® 124 y HI-GARD®, disponibles en SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, Inc., respectivamente. Además, dependiendo del uso previsto del artículo revestido, en una realización no limitante, puede ser necesario aplicar una o varias cubiertas de protección adecuadas, tal como una cubierta resistente a la abrasión y/o cubiertas que puedan servir como barreras para el oxígeno, sobre la superficie expuesta de la composición de revestimiento para evitar los arañazos de los efectos de fricción y abrasión, y las interacciones del oxígeno con los materiales fotocromicos, respectivamente.

En algunos casos, las cubiertas de imprimación y de protección son intercambiables, por ejemplo, se puede usar la misma cubierta como cubierta de imprimación y de protección. Los ejemplos no limitantes de cubiertas duras incluyen las basadas en materiales inorgánicos tales como sílice, óxido de titanio y/o óxido de circonio, así como cubiertas duras orgánicas de tipo curable bajo la luz ultravioleta. En una realización no limitante, dichas cubiertas protectoras se pueden aplicar a la superficie de los artículos fotocromicos que comprenden polímeros al menos

parcialmente curados que contienen materiales fotocromicos.

En otra realizacion no limitante, el articulo de la presente invencion comprende un sustrato en el que se aplica una imprimacion seguida de la cubierta polimerica fotocromica y una cubierta dura de proteccion. En una realizacion no limitante adicional, la cubierta dura de proteccion es un polisilano, por ejemplo, una cubierta dura de organosilano.

En realizaciones no limitantes adicionales, tambien se pueden aplicar otras cubiertas o tratamientos superficiales, por ejemplo, una cubierta teñible, una cubierta al menos parcialmente antirreflectante, etc. a los articulos fotocromicos de la presente invencion. Se puede depositar una cubierta antirreflectante, por ejemplo, una monocapa o una multicapa de oxidos metalicos, fluoruros metalicos u otros de dichos materiales, sobre los articulos fotocromicos, por ejemplo, lentes, de la presente invencion mediante evaporacion al vacio, pulverizacion catodica o algun otro procedimiento.

En una realizacion no limitante mas, el articulo fotocromico que comprende un polimero al menos parcialmente curado y un material fotocromico en una cantidad fotocromica de al menos un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano con o sin otro material fotocromico comprende ademas un sustrato, por ejemplo, una pelicula o una lamina que comprende al menos un material polimerico organico. El material fotocromico puede situarse en el sustrato, el polimero al menos parcialmente curado o en ambos. El material polimerico organico del sustrato es el mismo que el material polimerico organico descrito mas adelante en la presente memoria como el sustrato o material receptor. Los ejemplos no limitantes de los materiales polimericos organicos incluyen materiales termoendurecibles o termoplasticos, por ejemplo, un sustrato de poliuretano termoplastico.

En una realizacion no limitante adicional mas, el sustrato puede estar conectado a la superficie del polimero directamente, pero no condensarse termicamente con el sustrato. En otra realizacion no limitante, el sustrato puede unirse adherentemente al sustrato condensandose termicamente con la subsuperficie del sustrato. Las condiciones generales en las que los sustratos se unen adherentemente a un sustrato son conocidas por los expertos en la tecnica. Las condiciones no limitantes para la laminacion adherente de un sustrato a un sustrato incluyen calentar hasta una temperatura de 121-177°C y aplicar presion de 1.034 a 2.758 kPa. Tambien se pueden aplicar presiones inferiores a la atmosferica, por ejemplo, un vacio, para atraer hacia abajo y dar al sustrato la forma del sustrato tal como conocen los expertos en la tecnica. Los ejemplos no limitantes incluyen la aplicacion a una presion subatmosferica en el intervalo de 0,13 Pa a 2,7 kPa.

Tras formar un laminado que comprende un sustrato aplicado a al menos una superficie de un sustrato, este puede comprender ademas una cubierta o pelicula protectora superpuesta sobre el sustrato. Dicha cubierta o pelicula protectora, en una realizacion no limitante, sirve como una cubierta o pelicula al menos parcialmente resistente a la abrasion. Los tipos no limitantes de cubiertas protectoras incluyen las cubiertas duras anteriormente descritas que son curables por radiacion ultravioleta y/o que contienen organosilanos. El espesor de la cubierta protectora puede variar ampliamente e incluye el intervalo anteriormente mencionado para las cubiertas polimericas fotocromicas. Los tipos no limitantes de peliculas protectoras incluyen las hechas de materiales polimericos organicos tales como materiales termoendurecibles y termoplasticos. En otra realizacion no limitante, la pelicula protectora es una pelicula termoplastica de policarbonato. El espesor de la pelicula o la lamina protectora puede variar ampliamente. Comunmente, dichas peliculas tienen un espesor de 1 a 20 milimetro (0,025 a 0,5 mm).

El material receptor para los materiales de naftopirano de la presente invencion con o sin otros materiales fotocromicos sera normalmente transparente, pero puede ser translucido o incluso opaco. El material receptor solo necesita ser permeable a aquella porcion del espectro electromagnetico que activa el material fotocromico, por ejemplo, la longitud de onda de la luz ultravioleta (UV), que produce la forma abierta o coloreada del material fotocromico y aquella porcion del espectro visible que incluye la longitud de onda maxima de absorcion del material fotocromico en su forma activada por UV, por ejemplo, la forma abierta. En una realizacion no limitante contemplada, el color del receptor no debera ser aquel que enmascare el color de la forma activada de los materiales fotocromicos, por ejemplo, de manera que el cambio de color es facilmente evidente para el observador. Se pueden aplicar tintes compatibles en el material receptor segun lo descrito en la patente estadounidense n.º 5.645.767, de la columna 13, linea 59, a la columna 14, linea 3.

En una realizacion no limitante contemplada, el material receptor organico polimerico puede ser un material solido transparente u opticamente claro, por ejemplo, materiales que tengan una transmitancia luminosa del al menos 90 por ciento y sean adecuados para aplicaciones opticas tales como elementos opticos seleccionados entre lentes oftalmicas y planas, dispositivos oculares tales como dispositivos oftalmicos que residan fisicamente en o sobre el ojo, por ejemplo, lentes de contacto y lentes intraoculares, ventanas, transparencias de automoviles, por ejemplo, parabrisas, transparencias de aviones, laminas de plastico, peliculas polimericas, etc.

Los ejemplos no limitantes de materiales organicos polimericos que se pueden usar como un material receptor para los materiales de naftopirano de la presente invencion con o sin otros materiales fotocromicos o como un sustrato para la cubierta polimerica fotocromica incluyen: poli(met)acrilatos, poliuretanos, politiuretanos, poli(uretanos de urea), policarbonatos termoplasticos, poliesteres, poli(etilentereftalato), poliestireno, poli(alfa-metilestireno), copoli(metil-metacrilato de estireno), copoli(acrilonitrilo de estireno), polivinilbutirol, poli(acetato de vinilo), acetato de

celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poliestireno o polímeros, tales como homopolímeros y copolímeros preparados mediante la polimerización de monómeros seleccionados entre monómeros de bis(carbonato de alilo), monómeros de estireno, monómeros de diisopropenil-benceno, monómeros de vinilbenceno, por ejemplo, los descritos en la patente estadounidense n.º 5.475.074, monómeros de pentaeritrol de dialilideno, monómeros de poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, monómeros de acetato de vinilo, monómeros de acrilonitrilo, monómeros de (met)acrilato mono- o poli-funcionales, por ejemplo, di- o multi-funcionales, tales como alquil C₁-C₁₂(met)acrilatos, por ejemplo, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, butil(met)acrilato, etc., poli(oxialquilen)(met)acrilato, poli((met)acrilatos de fenol alcoxilado), (met)acrilatos de dietilenglicol, (met)acrilatos de bisfenol A etoxilado, (met)acrilatos de etilenglicol, (met)acrilatos de poli(etilenglicol), (met)acrilatos de fenol etoxilado, (met)acrilatos de alcohol polihídrico alcoxilado, por ejemplo, monómeros de propano-triacrilato de trimetilol etoxilado, monómeros de (met)acrilato de uretano, tales como los descritos en la patente estadounidense n.º 5.373.033, o una mezcla de los mismos. En la patente estadounidense n.º 5.753.146, de la columna 8, línea 62, a la columna 10, línea 34, se describen ejemplos de materiales receptores orgánicos poliméricos.

En otra realización no limitante, los copolímeros transparentes y las mezclas de polímeros transparentes también son adecuados como materiales poliméricos. El material receptor puede ser un material orgánico polimerizado ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástico, tal como la resina ligada a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, que se comercializa con la marca registrada, LEXAN; un poliéster, tal como el material comercializado con la marca comercial MYLAR; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado con la marca comercial PLEXIGLAS; materiales polimerizados de un monómero de poliol(carbonato de alilo), especialmente, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, cuyo monómero se comercializa con la marca comercial CR-39, y materiales polimerizados de copolímeros de un poliol(carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, con otros materiales monoméricos copolimerizables, y copolímeros con un poliuretano que tiene funcionalidad diacrilato terminal, según lo descrito en las patentes estadounidenses n.º 4.360.653 y 4.994.208; y copolímeros con uretanos alifáticos, la porción terminal de los cuales contiene grupos funcionales alilo o acrililo, según lo descrito en la patente estadounidense n.º 5.200.483.

Una realización no limitante adicional es el uso de los materiales de naftopirano de la presente invención y otros materiales fotocromáticos con monómeros de resina orgánica óptica usados para producir cubiertas y materiales polimerizados ópticamente transparentes, por ejemplo, materiales adecuados para aplicaciones ópticas tales como, por ejemplo, lentes planas y oftálmicas, ventanas y transparencias de automoción. Los ejemplos de realizaciones no limitantes incluyen materiales polimerizados de resinas ópticas comercializadas por PPG Industries, Inc. como monómeros TRIVEX y con la designación CR-, por ejemplo, CR-307, CR-407 y CR-607, y las resinas usadas para preparar lentes de contacto duras o blandas. Los procedimientos para producir ambos tipos de lentes de contacto se describen en la patente estadounidense n.º 5.166.345, de la columna 11, línea 52, a la columna 12, línea 52.

Otras realizaciones no limitantes de resinas ópticas incluyen las resinas usadas para formar lentes de contacto blandas con un alto contenido de humedad descritas en la patente estadounidense n.º 5.965.630 y lentes de contacto de uso prolongado descritas en la patente estadounidense n.º 5.965.631.

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

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

Ejemplo 1

Etapa 1

Se añadieron cloruro metileno (2 litros (l)), 1,4-dihidroxi-2-fenoxicarbonil-naftaleno (384 gramos) y 152 gramos de dihidropirano a un matraz de múltiples bocas de 3 l a temperatura ambiente. Se colocó la mezcla en un agitador magnético, y se añadió con agitación una solución de ácido dodecilsulfónico (1,4 gramos, en 15 mililitros (ml) del cloruro de metileno). Tras 1 hora de mezcla, se detuvo la reacción completada mediante la adición de trietilamina (2,7 gramos) y carbonato de potasio (2,7 gramos). Se filtró la suspensión al vacío y se eliminó el disolvente mediante rotaevaporación. El producto recuperado resultó ser un aceite espeso, y la totalidad del mismo se usó como tal, sin purificación, en la siguiente etapa.

Etapa 2

Se añadió el producto oleaginoso de la etapa 1 a un matraz y se disolvió en acetona (750 ml). Se añadieron carbonato de potasio (200 gramos) y yodometano (220 ml), y se agitó y se calentó hasta 40°C la reacción. Se

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

10 Etapa 3

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

25 Etapa 4

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

35 Etapa 5

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

50 Etapa 6

Se añadieron tetrahidrofurano anhidro (600 ml) y morfolina (70 ml) a un matraz de 3 l de múltiples bocas, que se había colocado en un agitador magnético bajo atmósfera de nitrógeno, y se enfrió hasta 0°C. Se añadió una solución de metil-litio 1,6M (450 ml) en gotas durante un periodo de 1 hora con agitación. Tras 2 horas más de agitación, se retiró el hielo y se calentó la suspensión hasta la temperatura ambiente. Se añadió una solución de 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-fluoro-7H-benzo[C]fluoreno (20 gramos) de la Etapa 5 en 250 ml de tetrahidrofurano anhidro lentamente al matraz y se agitó a 65°C. Tras 13 horas, se enfrió la reacción hasta la temperatura ambiente y se vertió en 2 l de agua desionizada. Se añadió acetato de etilo (500 ml) para provocar la separación de fases. Se separaron las capas que se formaron. Se basificó la capa acuosa hasta un pH 8 con 5 por ciento en peso de solución acuosa de hidróxido de sodio y se extrajo 2 veces, cada una con 200 ml de acetato de etilo. Se combinaron las capas orgánicas, se lavaron con agua, se eliminó el disolvente mediante rotavaporización, proporcionando un aceite que se hizo cristalizar en acetato de etilo. Se recogió un precipitado de color marrón (13 gramos) mediante filtración al vacío. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolin-7H-benzo[c]fluoreno.

65

Etapa 7

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

Ejemplo 2

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

Ejemplo 3

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

Ejemplo 4Etapa 1

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

Etapa 2

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

Etapa 3

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

Etapa 4

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

Etapa 5

Se añadió el producto de la Etapa 4, 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13-oxo-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano (2 gramos) a un matraz de reacción que contenía tetrahidrofurano (50 ml). Bajo una atmósfera de nitrógeno a 0°C, se añadió un exceso de cloruro de etil-magnesio (10 ml de una solución 2*M* en tetrahidrofurano) al matraz de reacción. Se agitó la reacción resultante a 0°C durante 30 minutos y luego se calentó hasta la temperatura ambiente. Se vertió la mezcla de reacción en 200 ml de agua con hielo y luego se acidificó hasta un pH 3 con una solución

acuosa 2N de ácido clorhídrico. Se añadió éter dietílico (100 ml) y se separó la fase orgánica. Se eliminaron los disolventes mediante rotavaporización y se sometió el aceite resultante a una cromatografía sobre una columna de sílice usando hexano:acetato de etilo (2:1) como eluyente. Se concentraron las fracciones fotocromicas y se cristalizó el residuo en metanol, dando 1 g de un sólido blanco que tenía un punto de fusión de 222-225°C. El espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura concordante con el 3,3-di(4-metoxifenil)-13-hidroxi-13-etil-11-morfolin-3*H*,13*H*-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-*b*]pirano.

Ejemplo 5

Etapa 1

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

Etapa 2

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

Etapa 3

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

Etapa 4

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

Etapa 5

Se añadió tetrahidrofurano anhidro (100 ml) a un matraz de reacción bajo una atmósfera de nitrógeno que contenía 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-hidroxinaftaleno (25 gramos) de la Etapa 4. Se enfrió la mezcla de reacción en un baño de hielo y luego se añadieron 264 ml de una solución de metil-litio (1,4M en tetrahidrofurano) en gotas durante 40 minutos. Se agitó la mezcla de reacción resultante de color amarillo a 0°C durante 2 horas y después se calentó lentamente hasta la temperatura ambiente y se agitó durante la noche. Se vertió la mezcla de reacción cuidadosamente en 200 ml de una mezcla de hielo/agua. Se añadió acetato de etilo (100 ml) y se separaron las capas. Se recogió la capa acuosa y se extrajo con cuatro porciones de 75 ml de acetato de etilo. Se combinaron los

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

10 Etapa 6

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

Etapa 7

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

Ejemplo 6

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

Ejemplo 7

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

Ejemplo 8

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

Ejemplos Comparativos 1-5

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

siguientes nombres.

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

Ejemplo 9

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

Parte A

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

Parte B

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

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

Una alimentaci3n de CC, Modelo SRL 20-50, de Sorensen control3 el iluminador Nicolas que contenia una l3mpara de tungsteno de 6 vatios que se us3 como la fuente de luz de seguimiento para las mediciones de las respuestas fotocromicas. Se pas3 el haz de luz colimado de seguimiento de la l3mpara de tungsteno a trav3s del cuadrado de muestra en un 3ngulo peque3o (aproximadamente 30°) normal al cuadrado y en un monocromador de modelo GM-200 de Spectral Energy Corporation. Se configur3 el monocromador en la lambda m3x. visible determinada previamente del compuesto fotocromico objeto de ensayo. Se midi3 la luz en la longitud de onda fijada tras salir del monocromador con un sistema radi3metro de investigaci3n adjunto de International Light, Modelo IL1700, dotado de un detector de alta ganancia, Modelo SHD033. Se us3 el programa de control y adquisici3n de datos Notebook LabTech versi3n 11.0 para procesar los datos y controlar el funcionamiento del banco 3ptico.

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

el logaritmo está en base 10.

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

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

TABLA 1

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

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

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 como limitaciones del alcance de la invención, excepto en la medida en que estén incluidos en las reivindicaciones adjuntas.

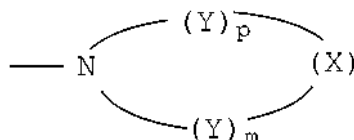
REIVINDICACIONES

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

5 - un sustituyente que contiene nitrógeno seleccionado entre

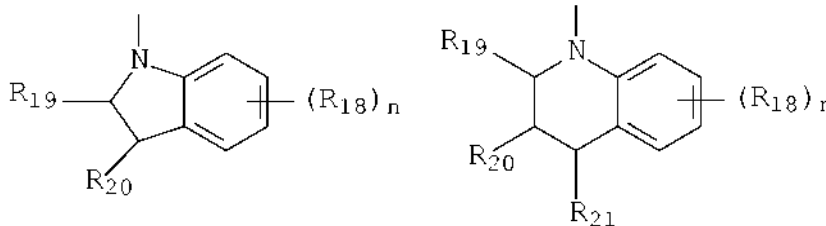
(i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₈, alquilarilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₂₀, bicicloalquilo C₄-C₂₀, tricicloalquilo C₅-C₂₀ o alcoxialquilo C₁-C₂₀ y dicho grupo arilo es fenilo o naftilo;

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



15 en la que cada Y se selecciona independientemente para cada aparición entre -CH₂-, -CH(R₁₇)-, -C(R₁₇)(R₁₇)-, -CH(aril)-, -C(aril)₂- o -C(R₁₇)(aril)-; X es -Y-, -O-, -S-, -NH-, -N(R₁₇)- o -N(aril)-; R₁₇ es alquilo C₁-C₆; dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3 y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3; con la condición de que cuando p es O, X es Y;

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



20 en las que cada R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se seleccionan independientemente para cada aparición en cada fórmula entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅, fenilo o naftilo; o los grupos R₁₉ y R₂₀ forman juntos un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; R₁₈ se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁₋₆, flúor o cloro y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

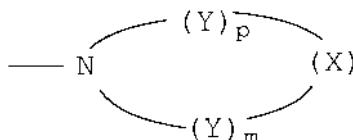
25 (iv) amina espirobicíclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; o
 (v) amina espirotríclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; dichos sustituyentes para (iv) y (v) se seleccionan independientemente para cada aparición entre arilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁₋₆ o fenilalquilo (C₁-C₆);

30 en el átomo del anillo situado en la posición 11, siendo dichos átomos del anillo enumerados según las normas de nomenclatura de la Unión Internacional de Química Pura y Aplicada, partiendo del átomo del anillo situado en la posición 1 que es el átomo de carbono situado para con respecto al átomo de oxígeno del anillo de pirano, y numerando a partir del mismo en el sentido de las agujas del reloj, estando dicho material fotocromico libre de sustituyentes espiro en la posición 13.

35 2. El material fotocromico de la reivindicación 1 en el que el sustituyente que contiene nitrógeno en el átomo del anillo de la posición 11 se representa por:

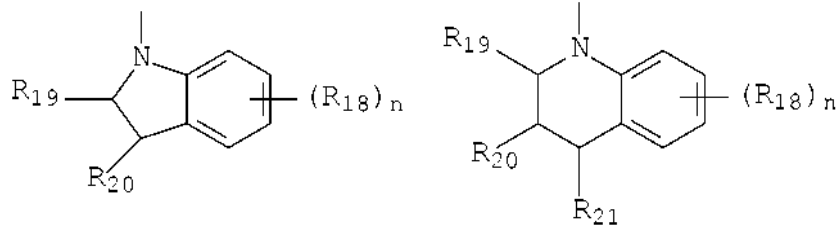
40 (i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se selecciona entre alquilo C₁-C₆;

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



45 en la que cada Y es -CH₂- y X se selecciona independientemente e entre -Y-, -O-, -S-, -N(R₁₇)- y -N(fenil)-, R₁₇ es alquilo C₁-C₆, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3;

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



en las que cada R_{19} , R_{20} y R_{21} se seleccionan independientemente entre hidrógeno o alquilo C_1-C_5 , R_{18} se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C_1-C_4 , alcoxi C_1-4 , flúor o cloro y n se selecciona entre los números enteros 0 o 1;

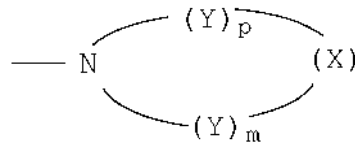
(iv) amina espirobicíclica C_5-C_{18} no sustituida o monosustituida; o

(v) amina espirotríclica C_5-C_{18} no sustituida o monosustituida; dichos sustituyentes para (iv) y (v) se seleccionan independientemente para cada aparición entre fenilo, alquilo C_1-C_3 , alcoxi C_1-C_3 o fenilalquilo (C_1-C_3).

3. El material fotocromático de la reivindicación 2 en el que el sustituyente que contiene nitrógeno en el átomo del anillo de la posición 11 se representa por:

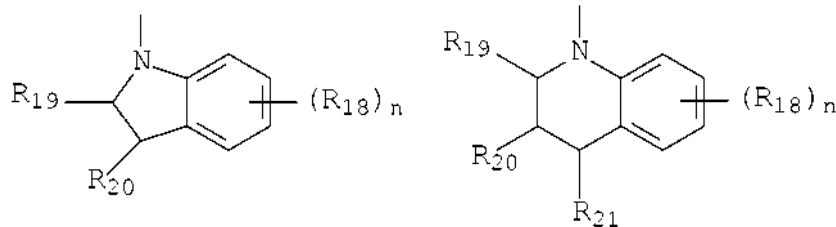
(i) $-N(R_{15})R_{16}$, cada R_{15} y R_{16} es alquilo C_1-C_3 ,

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



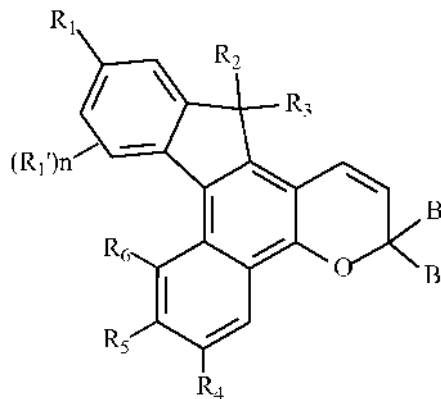
en la que cada Y es $-CH_2-$ y X se selecciona independientemente entre $-Y-$, $-O-$, y $-N(R_{17})-$, R_{17} es alquilo C_1-C_4 , m se selecciona entre los números enteros 1 o 2, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

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



en las que R_{19} , R_{20} y R_{21} son cada una hidrógeno y n es 0.

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

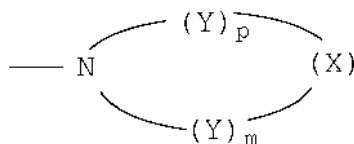


en la que,

(a) R₁ se representa por:

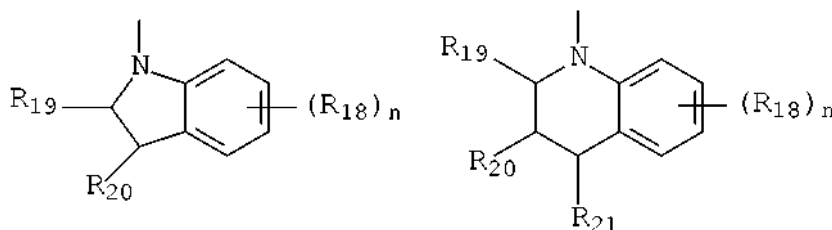
(i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se seleccionan independientemente entre alquilo C₁-C₈, alquilarilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₂₀, bicicloalquilo C₄-C₂₀, tricicloalquilo C₅-C₂₀ o alcoxilquilo C₁-C₂₀ y dicho grupo arilo es fenilo o naftilo;

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



en la que cada Y se selecciona independientemente para cada aparición entre -CH₂-, -CH(R₁₇)-, -C(R₁₇)(R₁₇)-, -CH(aril)-, -C(aril)₂- o -C(R₁₇)(aril)-; X es -Y-, -O-, -S-, -NH-, -N(R₁₇)- o -N(aril)-; R₁₇ es alquilo C₁-C₆; dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3 y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3; con la condición de que cuando p es 0, X es Y;

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



en las que cada R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se seleccionan independientemente para cada aparición en cada fórmula entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅, fenilo o naftilo; o los grupos R₁₉ y R₂₀ forman juntos un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; R₁₈ se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, flúor o cloro y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

(iv) amina espirobicíclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; o

(v) amina espirotríclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; dichos sustituyentes para (v) y (iv) se selecciona independientemente para cada aparición entre arilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o fenilalquilo (C₁-C₆);

(b) R₁' se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

(c) R₂ y R₃ se seleccionan cada uno independientemente entre:

(i) hidrógeno, hidroxilo, amino, amino monosustituido o disustituido, alquilo C₁-C₁₂, alquilideno C₃-C₁₂, alquilidino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₆, alilo, bencilo, bencilo monosustituido, cloro, flúor o -C(O)W, en el que W es hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, fenilo, fenilo monosustituido, amino, nonoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, morfolino, piperidino o pirrolidilo; dichos sustituyentes de amino son alquilo C₁-C₆, fenilo, bencilo o naftilo; cada uno de dichos sustituyentes de bencilo y fenilo es alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

(ii) un grupo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido seleccionado entre fenilo, naftilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo o indolilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo de (c)(ii) seleccionado independientemente para cada aparición entre cloro, flúor, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆;

(iii) un fenilo monosustituido, dicho fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* es -(CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t- unido a un grupo arilo que forma parte de otro material fotocromico, y t se selecciona entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

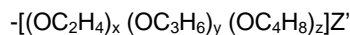
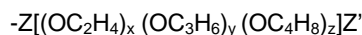
(iv) -OR₈, seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₆, acilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxi C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo C₁-C₄, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alilo, trialquilsililo C₁-C₆, trialcoxisililo C₁-C₆, dialquil C₁-C₆-alcoxisililo C₁-C₆, dialcoxi C₁-C₆-alquilsililo C₁-C₆, benzoilo, benzoilo monosustituido, naftoilo o naftoilo monosustituido; siendo cada uno de dichos sustituyentes de benzoilo y naftoilo independientemente seleccionados entre alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆; o R₈ es -CH(R₉)Q, en el que R₉ se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₃ y Q se selecciona entre -CN-, -CF₃ o -COOR₁₀ y R₁₀ se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₃; o R₈ es -C(O)V, en el que V se selecciona entre hidrógeno, alcoxi C₁-C₆, fenoxilo, fenoxilo sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆, fenoxilo sustituido con mono- o di-alcoxi C₁-C₆, un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino,

monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆ o fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionados independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

5 (v) -CH(Q')₂, siendo Q' seleccionado entre -CN o -COOR₁₁ y R₁₁ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆ o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

10 (vi) -CH(R₁₂)G, seleccionándose R₁₂ entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, y G se selecciona entre -COOR₁₁, -COR₁₃ o -CH₂OR₁₄, en donde R₁₃ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆, fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆, difenilamino, difenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆, difenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆, morfolino o piperidino; seleccionándose R₁₄ entre hidrógeno, -C(O)R₁₁, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆ o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de grupos arilo seleccionado entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

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



25 en las que -Z se selecciona entre -C(O)- o -CH₂-; Z' se selecciona entre alcoxilo C₁-C₃ o un grupo polimerizable, siendo "x", "y" y "z" seleccionados cada uno independientemente entre un número de 0 a 50, y siendo la suma de "x", "y" y "z" un número entre 2 y 50; o

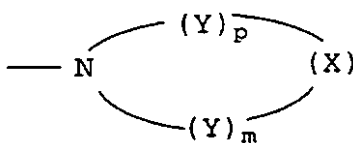
(viii) R₂ y R₃ forman juntos un grupo oxo;

30 (d) R₄ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o el grupo R_a seleccionado entre:

(i) -OR₈', seleccionándose R₈' entre fenilalquilo C₁-C₃, alquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo C₁-C₄, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alilo o -CH(R₉)Q, en el que R₉ se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₃; o
35 (ii) un grupo seleccionado entre:

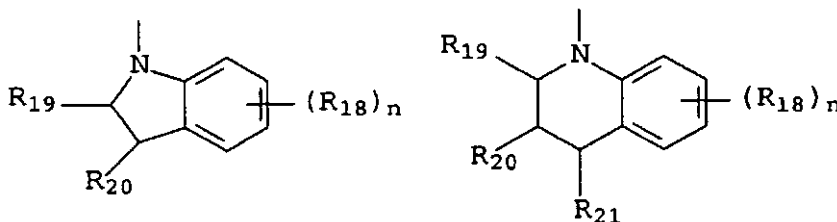
(1) -N(R₁₅)R₁₆, en el que R₁₅ y R₁₆ son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(i);

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



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

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



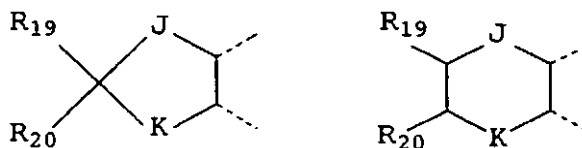
50 en las que R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ y n son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(iii);

(e) R₅ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, siendo dicho R_a igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

(f) R₆ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, siendo dicho R_a igual al descrito anteriormente en la

presente memoria en (d); o

(g) R₅ y R₆ forman juntos una de las siguientes fórmulas gráficas:



5

en las que cada J y K se seleccionan independientemente en cada aparición en cada fórmula entre oxígeno o -N(R₁₅)-, siendo R₁₅ igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(i); siendo cada R₁₉ y R₂₀ igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(iii);

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

10

(i) fenilo sustituido con mono-T;

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

15

(iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de arilo y heteroaromáticos de (h) (ii) y (iii) seleccionados independientemente entre hidroxilo, -C(O)W, descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(i), arilo, monoalcoxiarilo C₁-C₆, dialcoxiarilo C₁-C₆, monoalquilarilo C₁-C₆, dialquilarilo C₁-C₆, cloroarilo, fluoroarilo, cicloalquilarilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxilo C₃-C₇, cicloalquiloxi C₃-C₇-alquilo C₁-C₆, cicloalquiloxi C₃-C₇-alcoxilo C₁-C₆, arilalquilo C₁-C₆, arilalcoxilo C₁-C₆, ariloxilo, ariloxialquilo C₁-C₆, ariloxialcoxilo C₁-C₆, monodialquilaril o dialquilaril C₁-C₆-alquilo C₁-C₆, monoalcoxiaril o dialcoxiaril C₁-C₆-alcoxilo C₁-C₆, monoalquilaril o dialquilaril C₁-C₆-alcoxilo C₁-C₆, monoalcoxiaril o dialcoxiaril C₁-C₆-alcoxilo C₁-C₆, amino, monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino C₁-C₆, N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₆, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, monoalcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, acriloxilo, metacriloxilo, bromo, cloro o flúor, seleccionándose dicho arilo entre fenilo o naftilo;

20

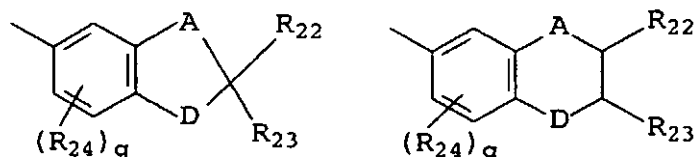
25

(iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo o acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, fenilo, flúor, cloro o bromo;

30

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

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



35

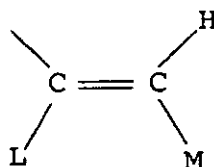
en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o acilo C₂-C₆; siendo cada R₂₄ seleccionado independientemente para cada aparición en cada fórmula entre alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆, hidroxilo, cloro o flúor; siendo cada R₂₂ y R₂₃ seleccionado independientemente en cada fórmula entre hidrógeno o alquilo C₁-C₆; y siendo q seleccionado entre el número entero 0, 1 o 2;

40

(vii) alquilo C₁-C₆, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₁-C₄, cicloalquilo C₃-C₆, monoalcoxi C₁-C₆-cicloalquilo C₃-C₆, monoalquil C₁-C₆-cicloalquilo C₃-C₆, clorocicloalquilo C₃-C₆, fluorocicloalquilo C₃-C₆ o bicicloalquilo C₄-C₁₂;

45

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



50

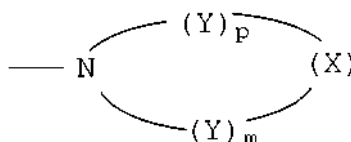
en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y M se selecciona entre un grupo no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre naftilo, fenilo, furanilo o tienilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes de los grupos independientemente seleccionados entre alquilo C₁-C₄, alcoxilo C₁-C₄, flúor o cloro; o

(i) B y B' tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno monosustituido o disustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo espiromonocíclico C₃-C₁₂ saturados, anillos de hidrocarburo espirobicíclico C₇-C₁₂ saturados o anillos de hidrocarburo espirotríclicos C₇-C₁₂ saturados; cada uno de dichos sustituyentes fluoren-9-ilideno se selecciona entre alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, flúor o cloro.

5. El naftopirano de la reivindicación 4 en el que:

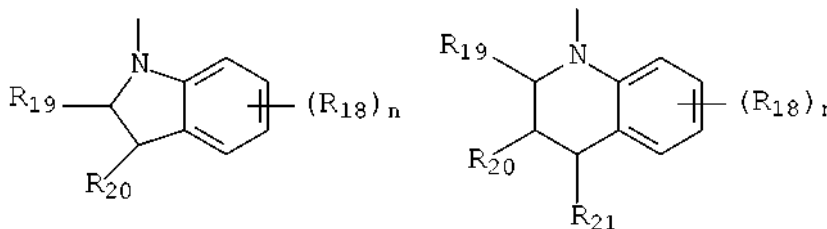
(a) R₁ se representa por:

- (i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se selecciona independientemente entre, alquilo C₁-C₆ o cicloalquilo C₃-C₂₀;
- (ii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica:



en la que cada Y es -CH₂- y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S-, -N(R₁₇)- o -N(fenil)-, R₁₇ es alquilo C₁-C₆, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3;

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



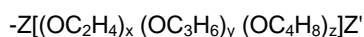
en las que R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se seleccionan cada uno independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o fenilo, R₁₈ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄, alcoxi C₁-C₄, flúor o cloro y n se selecciona entre los números enteros 0 o 1;

- (iv) amina espirobicíclica C₅-C₁₈ no sustituida o monosustituida; o
- (v) amina espirotríclica C₅-C₁₈ no sustituida o monosustituida;

(b) R₁' se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄ y n se selecciona entre los números enteros 0 o 1

(c) cada R₂ y R₃ se selecciona independientemente entre:

- (i) hidrógeno, hidroxilo, cicloalquilo C₃-C₇, alilo, bencilo o el grupo -C(O)W, en el que W es alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;
- (ii) un fenilo no sustituido o monosustituido, siendo dicho sustituyente seleccionado entre cloro, flúor, alquilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄;
- (iii) un fenilo monosustituido que tiene un sustituyente en la posición *para* que es -(CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t-, en los que t se selecciona entre los números enteros 2 o 3, conectado a un grupo arilo que forma parte de otro naftopirano fotocromico;
- (iv) -OR₈, seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₆, acilo C₁-C₆ o fenilalquilo C₁-C₃; o R₈ es el grupo -CH(R₉)Q, en el que R₉ es hidrógeno y Q es -COOR₁₀, en el que R₁₀ es alquilo C₁-C₃; o en R₈ es el grupo -C(O)V, en el que V es alcoxilo C₁-C₆;
- (v) -CH(Q')₂, en el que Q' es -COOR₁₁, en el que R₁₁ es alquilo C₁-C₆;
- (vi) -CH(R₁₂)G, en el que R₁₂ es hidrógeno o alquilo C₁-C₆; G es -COOR₁₁ o -CH₂OR₁₄, en el que R₁₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆;
- (vii) el grupo T representado por la fórmula:



en la que -Z es -CH₂-; Z' es alcoxilo C₁-C₃ o un grupo polimerizable; siendo cada "x", "y" y "z" seleccionado independientemente entre un número entre 0 y 30, y siendo la suma de "x", "y" y "z" entre 2 y 30; o

(viii) R₂ y R₃ forman juntos un grupo oxo;

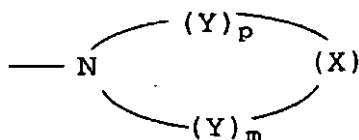
5 (d) R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, siendo dicho R_a seleccionado entre:

(i) -OR₈', en el que R₈' es fenilalquilo C₁-C₃ o alquilo C₁-C₆; o

(ii) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ es igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(i);

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

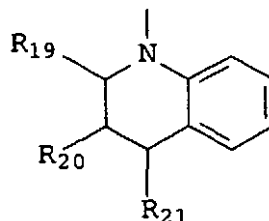
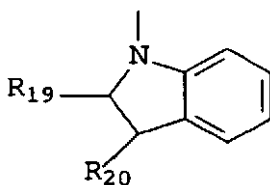
10



15 en la que cada Y es -CH₂-; y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S-, -NH-, -N(R₁₇)- o -N(aril)-, en donde R₁₇ es alquilo C₁-C₆, siendo dicho arilo seleccionado entre fenilo o naftilo; m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3 con la condición de que cuando p es 0, X es Y; o

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

15



20

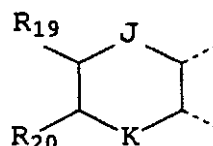
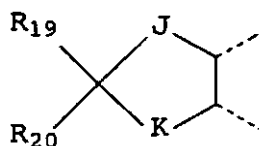
en las que cada R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅ o fenilo;

(e) R₅ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o R_a, siendo dicho R_a descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

25 (f) R₆ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₄ o R_a, siendo dicho R_a descrito anteriormente en la presente memoria en (d); o

(g) R₅ y R₆ forman juntos una de las siguientes fórmulas gráficas,

30



en las que cada J y K es oxígeno; y R₁₉ y R₂₀ son como se han descrito anteriormente en la presente memoria en (d)(iv);

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

35 (i) fenilo sustituido con mono-T;

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

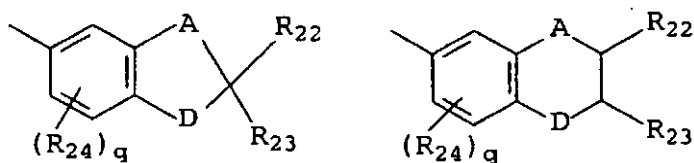
(iii) 9-julolidinilo o el grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre piridilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo o carbazoilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de arilo o grupo heteroaromático de (h)

40 (ii) y (iii) seleccionado independientemente entre hidroxilo, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquiloxilo C₃-C₇, arilalquilo C₁-C₆, ariloxilo, ariloxialcoxilo C₁-C₆, amino, monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, diarilamino, piperazino, N-arilpiperazino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₆, alcoxilo C₁-C₆ o flúor;

(iv) un grupo no sustituido o monosustituido seleccionado entre fenotiazinilo o fenoxazinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

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

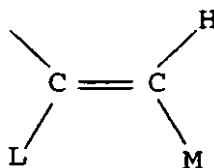
(vi) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



en las que A se selecciona independientemente en cada fórmula entre metileno u oxígeno y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando D es nitrógeno sustituido, A es metileno, siendo dichos sustituyentes del nitrógeno seleccionados entre hidrógeno o alquilo C₁-C₄; cada R₂₄ es alquilo C₁-C₄; cada R₂₂ y R₂₃ es hidrógeno; y q es el número entero 0, 1 o 2;

(vii) alquilo C₁-C₆, cicloalquilo C₃-C₆ o bicicloalquilo C₄-C₁₂;

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



en la que L se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₄ y M se selecciona entre un fenilo no sustituido, monosustituido o disustituido; siendo cada uno de dichos sustituyentes de fenilo seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₄ o alcoxilo C₁-C₄; o

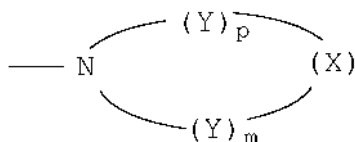
(i) B y B' tomados conjuntamente forman fluoren-9-ilideno o fluoren-9-ilideno monosustituido o un grupo seleccionado independientemente entre anillos de hidrocarburo espiro-monocíclico C₃-C₁₂ saturados, anillos de hidrocarburo espiro-bicíclico C₇-C₁₂ saturados o anillos de hidrocarburo espiro-tricíclico C₇-C₁₂ saturados; siendo dicho sustituyente de fluoren-9-ilideno seleccionado entre alquilo C₁-C₄ o alcoxi C₁-C₄.

6. El naftopirano de la reivindicación 5 en el que:

(a) R₁ se representa por:

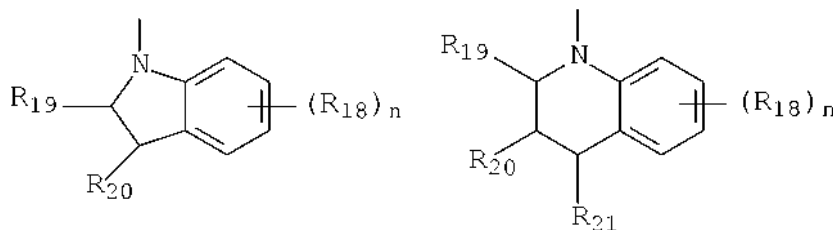
(i) -N(R₁₅)R₁₆, seleccionándose R₁₅ y R₁₆ cada uno independientemente entre alquilo C₁-C₄;

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



en la que Y para cada aparición es -CH₂- y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, o -N(R₁₇)-, R₁₇ es alquilo C₁-C₄, m se selecciona entre los números enteros 1 o 2, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2; o

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

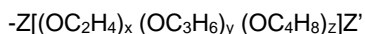


en las que R₁₉, R₂₀ y R₂₁ son cada uno hidrógeno y n es 0;

(b) R₁ es alquilo C₁-C₂ o alcoxi C₁-C₃;

(c) R₂ y R₃ se seleccionan cada uno independientemente entre:

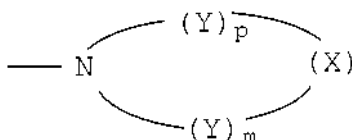
- (i) hidrógeno, hidroxi o cicloalquilo C₃-C₇;
 (ii) fenilo o fenilo sustituido con mono-(alcoxilo C₁-C₄);
 (iii) un fenilo monosustituido que tiene un sustituyente en la posición para que es -O-(CH₂)_t-, seleccionándose t entre los números enteros 2 o 3, conectado a un grupo arilo que es miembro de otro naftopirano fotocromico;
 (iv) -OR₈, R₈ es alquilo C₁-C₆ o -CH(R₉)Q, R₉ es hidrógeno, Q es -COOR₁₀ y R₁₀ es alquilo C₁-C₃;
 (v) -CH(R₁₂)G, R₁₂ es hidrógeno; G es -COOR₁₁, en el que R₁₁ es alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₃alquilo (C₁-C₆); o
 (vi) el grupo T representado por la fórmula:



en la que -Z es -CH₂-, Z' es alcoxi C₁-C₃, siendo x, y y z seleccionados cada uno independientemente entre un número entre 0 y 20, y la suma de x, y y z es entre 2 y 20;

- (d) R₄ es hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, seleccionándose dicho R_a entre:

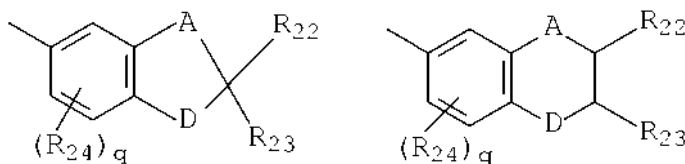
- (i) -OR₈, R₈ es alquilo C₁-C₄;
 (ii) -N(R₁₅)R₁₆, siendo cada R₁₅ y R₁₆ el mismo como se ha descrito anteriormente en el presente documento en (a)(i); o
 (iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica:



en la que cada Y es -CH₂-, y X se selecciona independientemente entre -Y-, -O-, -S- o -N(R₁₇)-, R₁₇ es alquilo C₁-C₄, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3, y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3;

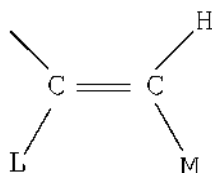
- (e) R₅ es hidrógeno o alquilo C₁-C₄;
 (f) R₆ es hidrógeno;
 (g) B y B' se seleccionan cada uno independientemente entre:

- (i) fenilo monosustituido, disustituido y trisustituido;
 (ii) un grupo heteroaromático no sustituido, monosustituido o disustituido seleccionado entre benzofuran-2-ilo o dibenzofuranilo, cada uno de dichos sustituyentes arilo y grupo heteroaromático en (g) (i) y (ii) se seleccionan independientemente entre cicloalquilo C₃-C₇, ariloxi, ariloxialcoxi (C₁-C₆), dialquilamino (C₁-C₆), piperazino, indolino, piperidino, morfolino, pirrolidilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆ o flúor;
 (iii) un fenilo monosustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente en la posición para como se ha descrito anteriormente en la presente memoria en (c)(iii);
 (iv) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



en las que A es metileno y D se selecciona independientemente en cada fórmula entre oxígeno o nitrógeno sustituido, dicho sustituyente de nitrógeno es alquilo C₁-C₃; cada R₂₄ es alquilo C₁-C₃; R₂₂ y R₂₃ cada uno son hidrógeno; y q se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

- (v) alquilo C₁-C₄ o cicloalquilo C₃-C₅;
 (vi) el grupo representado por la siguiente fórmula gráfica:



en la que L es hidrógeno y M se selecciona entre un fenilo no sustituido, monosustituido o disustituido, cada uno de dichos sustituyentes de fenilo es alcoxi C₁-C₄; o

5 (i) B y B' tomados juntos forman fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno monosustituidos o anillo de hidrocarburo espirobicíclico C₇-C₁₂ saturado, cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno es alcoxi C₁-C₄.

7. El naftopirano de la reivindicación 4 en donde dicho naftopirano se selecciona entre:

- 10 (a) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (b) 3-fenil-3-(4-morfolin-fenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto-[1,2-b]pirano;
 (c) 3,3-di(4-(2-metoxietoxifenil))-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (d) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-morfolin-13-hidroxi-13-etil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (e) 3,3-di(4-metoxifenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 15 (f) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-10-metoxi-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (g) 3-(3,4-dimetoxifenil)-3-(4-metoxifenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
 (h) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-11-morfolin-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; o
 20 (i) mezclas de los mismos.

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

- 25 (a) un solo compuesto fotocromático;
 (b) una mezcla de compuestos fotocromáticos;
 (c) un material que comprende al menos un compuesto fotocromático;
 (d) un material al que está unido químicamente al menos un compuesto fotocromático;
 (e) el material (c) o (d) que comprende además una cubierta para evitar sustancialmente el contacto del al menos un compuesto fotocromático con materiales externos;
 30 (f) un polímero fotocromático; o
 (g) mezclas de los mismos.

9. Un artículo fotocromático que comprende un polímero al menos parcialmente curado y al menos una cantidad fotocromática de al menos un material fotocromático según cualquiera de las reivindicaciones 1-7.

35 10. El artículo fotocromático de la reivindicación 9 que opcionalmente comprende además al menos otro material fotocromático que comprende al menos un máximo de absorción activado en el intervalo de entre los 400 y los 700 nanómetros.

40 11. El artículo fotocromático de la reivindicación 10 en el que al menos otro material fotocromático se selecciona entre cromenos, espiropiranos, oxazinas, ditiozonatos organometálicos, fulgidas, fulgimidas o una mezcla de los mismos.

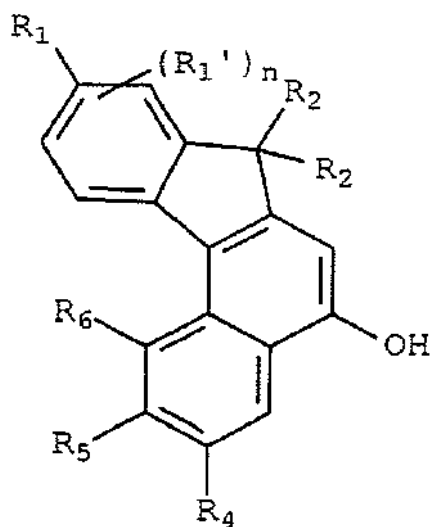
12. El artículo fotocromático de la reivindicación 9 en el que el polímero al menos parcialmente curado se selecciona entre materiales poliméricos orgánicos termoendurecibles o termoplásticos.

45 13. El artículo fotocromático de la reivindicación 12 en el que el polímero al menos parcialmente curado es un material polimérico orgánico termoendurecible o termoplástico que se selecciona entre poli(alquilmecrilatos C₁-C₁₂), poli(oxialquilen-dimetacrilatos), poli(fenol-metacrilatos alcoxilados), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poli(acetato vinílico), poli(alcohol vinílico), poli(cloruro vinílico), poli(cloruro de vinilideno), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiuretanos, poli(uretano de urea), poli(etilen-tereftalato), poliestireno, poli(alfa-metilestireno), copoli(estiren-metilmecrilato), copoli(estiren-acrilonitrilo), polivinilbutiral o está polimerizado a partir de monómeros seleccionados entre monómeros de bis(alil-carbonato), monómeros de acrilato polifuncionales, monómeros de metacrilato polifuncionales, monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol, monómeros de diisopropenil-benceno, monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, monómeros de bismetacrilato de etilenglicol, monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros de bismetacrilato de fenol etoxilado, monómeros de poli(acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado), monómeros de estireno, monómeros de acrilato de uretano, monómeros de acrilato de glicidilo, monómeros de metacrilato de glicidilo, monómeros de pentaeritritol de dialilideno o sus mezclas.

60 14. El artículo fotocromático de la reivindicación 9 que comprende además un superestrato conectado a al menos una parte del polímero al menos parcialmente curado, comprendiendo dicho sustrato al menos un material polimérico orgánico.

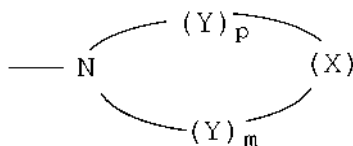
65 15. El artículo fotocromático de la reivindicación 14 en el que el superestrato está unido adherentemente a al menos una parte de un polímero al menos parcialmente curado.

16. El artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 14 y 15 en el que el superestrato es un material polimérico orgánico y se selecciona entre materiales termoendurecibles o termoplásticos.
- 5 17. El artículo fotocromico de la reivindicación 16 en el que el superestrato es un material termoplástico y es un poliuretano.
18. El artículo fotocromico de la reivindicación 14 que comprende además una película al menos parcialmente resistente a la abrasión superpuesta sobre al menos una parte del superestrato.
- 10 19. El artículo fotocromico de la reivindicación 18, en el que la película al menos parcialmente resistente a la abrasión es un material polimérico orgánico seleccionado entre materiales termoplásticos o termoendurecibles.
- 15 20. El artículo fotocromico de la reivindicación 19, en el que la película al menos parcialmente resistente a la abrasión un material termoplástico que es policarbonato.
21. El artículo fotocromico de la reivindicación 14 que comprende además una cubierta al menos parcial de una cubierta al menos parcialmente antirreflectante aplicada en la película al menos parcialmente resistente a la abrasión superpuesta en al menos una parte del superestrato.
- 20 22. El artículo fotocromico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9-20, en el que el polímero al menos parcialmente curado es un elemento óptico, preferentemente una lente oftálmica.
- 25 23. Un artículo fotocromico que comprende un sustrato y una cubierta al menos parcial de una cubierta polimérica fotocromica que comprende un polímero filmógeno y al menos una cantidad fotocromica de al menos un material fotocromico según cualquiera de las reivindicaciones 1-7.
- 30 24. El artículo fotocromico de la reivindicación 23, en el que la cubierta polimérica fotocromica comprende además al menos otro material fotocromico que comprende al menos un máximo de absorción activado en el intervalo de 400 a 700 nanómetros.
- 35 25. El artículo fotocromico de la reivindicación 24, en el que al menos otro material fotocromico se selecciona entre cromenos, espiropiranos, oxazinas, ditiozonatos organometálicos, fulgidas, fulgimidas o una mezcla de los mismos.
26. El artículo fotocromico de la reivindicación 23, en el que el sustrato es papel, vidrio, cerámica, madera, mampostería, producto textil, material metálico o material orgánico polimérico.
- 40 27. El artículo fotocromico de la reivindicación 26, en el que el sustrato es un material orgánico polimérico y se selecciona entre materiales poliméricos orgánicos termoestables o termoplásticos.
- 45 28. El artículo fotocromico de la reivindicación 23, en el que el sustrato es un polímero filmógeno se selecciona entre materiales poliméricos orgánicos termoendurecibles o termoplásticos.
29. El artículo fotocromico de la reivindicación 28, en el que el polímero filmógeno es termoendurecible y se selecciona entre poliuretanos, resinas aminoplásticas, polisilanos, polianhídridos, poliacrílamidas o resinas epoxi.
- 50 30. El artículo fotocromico de la reivindicación 23 que comprende además una imprimación interpuesta al menos parcialmente entre el sustrato y la cubierta al menos parcial de una composición de revestimiento polimérica fotocromica.
- 55 31. El artículo fotocromico de la reivindicación 30 que comprende además una cubierta resistente al menos parcialmente a la abrasión aplicada en al menos una parte de la superficie de la cubierta al menos parcial de una composición de revestimiento polimérica fotocromica.
32. El artículo fotocromico de la reivindicación 31 que comprende además una cubierta al menos parcial de una cubierta al menos parcialmente antirreflectante aplicada en la cubierta al menos parcialmente resistente a la abrasión en al menos una parte de la superficie de la cubierta al menos parcial de una composición de revestimiento polimérica fotocromica.
- 60 33. El artículo fotocromico de cualquiera de las reivindicaciones 23-32, en el que el sustrato es un elemento óptico, preferentemente, una lente oftálmica.
34. Un naftol representado por la siguiente fórmula gráfica:

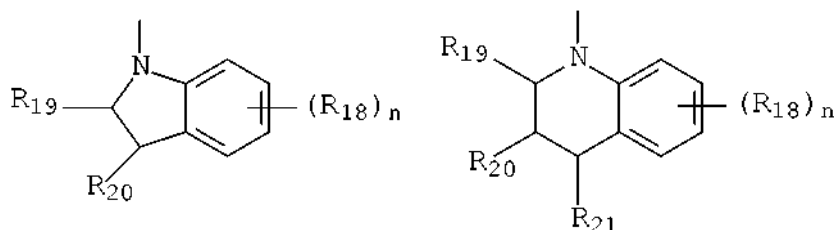


(a) R₁ se representa por:

- 5 (i) -N(R₁₅)R₁₆, cada R₁₅ y R₁₆ se selecciona independientemente entre alquilo C₁-C₈, alquilarilo C₁-C₈, cicloalquilo C₃-C₂₀, bicicloalquilo C₄-C₂₀, tricicloalquilo C₅-C₂₀ o alcoalquilo C₁-C₂₀ y dicho grupo arilo es fenilo o naftilo;
 (ii) un anillo que contiene nitrógeno representados por la siguiente fórmula gráfica:



- 10 en la que cada Y se selecciona independientemente para cada aparición entre -CH₂-, -CH(R₁₇)-, -C(R₁₇)(R_{17'}), -CH(aril)-, -C(aril)₂- o -C(R₁₇)(aril)-; X es -Y-, -O-, -S-, -NH-, -N(R₁₇)- o -N(aril)-; R₁₇ es alquilo C₁-C₆; dicho grupo arilo es fenilo o naftilo, m se selecciona entre los números enteros 1, 2 o 3 y p se selecciona entre los números enteros 0, 1, 2 o 3; con la condición de que cuando p es 0, X es Y;
- 15 (iii) un grupo representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



- 20 en las que cada uno de R₁₉, R₂₀ y R₂₁ se selecciona independientemente para cada aparición en cada fórmula entre hidrógeno, alquilo C₁-C₅, fenilo o naftilo; o los grupos R₁₉ y R₂₀ forman juntos un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; R₁₈ se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, flúor o cloro y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;
- 25 (iv) amina espirobicíclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; o
 (v) amina espirotríclica C₄-C₁₈ no sustituida, monosustituida o disustituida; dichos sustituyentes para (v) y (iv) se seleccionan independientemente para cada aparición entre arilo, alquilo C₁-C₆ alquilo o alcoxi C₁-C₆ o fenilalquilo (C₁-C₆);

(b) R₁ se selecciona independientemente para cada aparición entre alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆ y n se selecciona entre los números enteros 0, 1 o 2;

(c) cada R₂ y R₃ se seleccionan independientemente para cada aparición entre:

- 35 (i) hidrógeno, hidroxilo, amino, amino monosustituido o disustituido, alquilo C₁-C₁₂, alquilideno C₃-C₁₂, alquilidino C₂-C₁₂, vinilo, cicloalquilo C₃-C₇, haloalquilo C₁-C₆, alilo, bencilo, bencilo monosustituido, cloro, flúor o -C(O)W, en el que W es hidroxilo, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆, fenilo, fenilo monosustituido, amino,

nonoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, morfolino, piperidino o pirrolidilo; dichos sustituyentes de amino son alquilo C₁-C₆, fenilo, bencilo o naftilo; cada uno de dichos sustituyentes de bencilo y fenilo es alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

(ii) un grupo no sustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido seleccionado entre fenilo, naftilo, fenantrilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo o indolilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo de (c)(ii) seleccionado independientemente para cada aparición entre cloro, flúor, alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

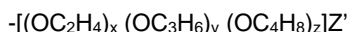
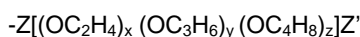
(iii) un fenilo monosustituido, dicho fenilo que tiene un sustituyente situado en la posición *para* es -(CH₂)_t- o -O-(CH₂)_t-, unido a un grupo arilo que forma parte de otro material fotocromico, y t se selecciona entre los números enteros 1, 2, 3, 4, 5 o 6;

(iv) -OR₈, seleccionándose R₈ entre alquilo C₁-C₆, acilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆, alxoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo C₁-C₄, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alilo, trialquilsililo C₁-C₆, trialcoxisililo C₁-C₆, dialquil C₁-C₆-alcoxisililo C₁-C₆, dialcoxi C₁-C₆-alquilsililo C₁-C₆, benzoilo, benzoilo monosustituido, naftoilo o naftoilo monosustituido; siendo cada uno de dichos sustituyentes de benzoilo y naftoilo independientemente seleccionados entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆; o en R₈ es -CH(R₉)Q, seleccionándose R₉ entre hidrógeno o alquilo C₁-C₃ y Q se selecciona entre -CN, -CF₃ o -COOR₁₀ y R₁₀ se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₃; o R₈ es -C(O)V, en el que V se selecciona entre hidrógeno, alcoxilo C₁-C₆, fenoxilo, fenoxilo sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆, fenoxilo sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆, un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆ o fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionados independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

(v) -CH(Q')₂, en el que Q' se selecciona entre -CN o -COOR₁₁ y R₁₁ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆ o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo; siendo cada uno de dichos sustituyentes del grupo arilo seleccionado independientemente entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆;

(vi) -CH(R₁₂)G, en el que R₁₂ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, y en el que G se selecciona entre -COOR₁₁, -COR₁₃ o -CH₂OR₁₄, en donde R₁₃ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆, un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, amino, monoalquilamino C₁-C₆, dialquilamino C₁-C₆, fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆, fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆, difenilamino, difenilamino sustituido con mono- o di-alquilo C₁-C₆, difenilamino sustituido con mono- o di-alcoxilo C₁-C₆, morfolino o piperidino, seleccionándose R₁₄ entre hidrógeno, -C(O)R₁₁, alquilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₃-alquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆ o un grupo arilo no sustituido, monosustituido o disustituido, fenilo o naftilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes de grupos arilo seleccionado entre alquilo C₁-C₆ o alcoxilo C₁-C₆; o

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



en las que -Z se selecciona entre -C(O)- o -CH₂-; Z' se selecciona entre alcoxilo C₁-C₃ o un grupo polimerizable, siendo "x", "y" y "z" seleccionados independientemente entre un número de 0 a 50, y siendo la suma de "x", "y" y "z" un número entre 2 y 50; o

(viii) R₂ y R₂ o R₃ forman juntos un grupo oxo;

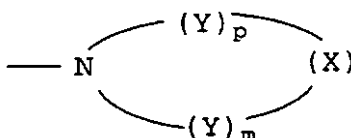
(d) R₄ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o el grupo R_a seleccionado entre:

(i) -OR₈', seleccionándose R₈' entre fenilalquilo C₁-C₃, alquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalquilo C₁-C₆, fenilalquilo C₁-C₃ sustituido con monoalcoxilo C₁-C₆, alcoxi C₁-C₆-alquilo C₂-C₄, cicloalquilo C₃-C₇, cicloalquilo C₃-C₇ sustituido con monoalquilo C₁-C₄, cloroalquilo C₁-C₆, fluoroalquilo C₁-C₆, alilo o -CH(R₉)Q, en el que R₉ se selecciona entre hidrógeno o alquilo C₁-C₃; o

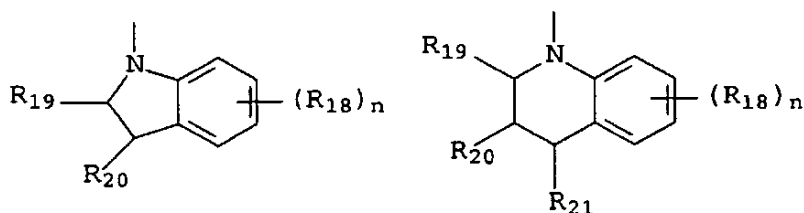
(ii) un grupo seleccionado entre:

(1) -N(R₁₅)R₁₆, en el que R₁₅ y R₁₆ son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(i);

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



en la que Y, X, m y p son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria en (a)(ii); o (3) un grupo representado por las siguientes fórmulas gráficas:

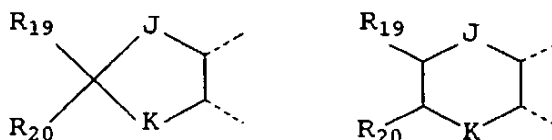


5 en las que R₁₈, R₁₉, R₂₀, R₂₁ y n son iguales a los descritos anteriormente en la presente memoria;

10 (e) R₅ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, siendo dicho R_a igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (d);

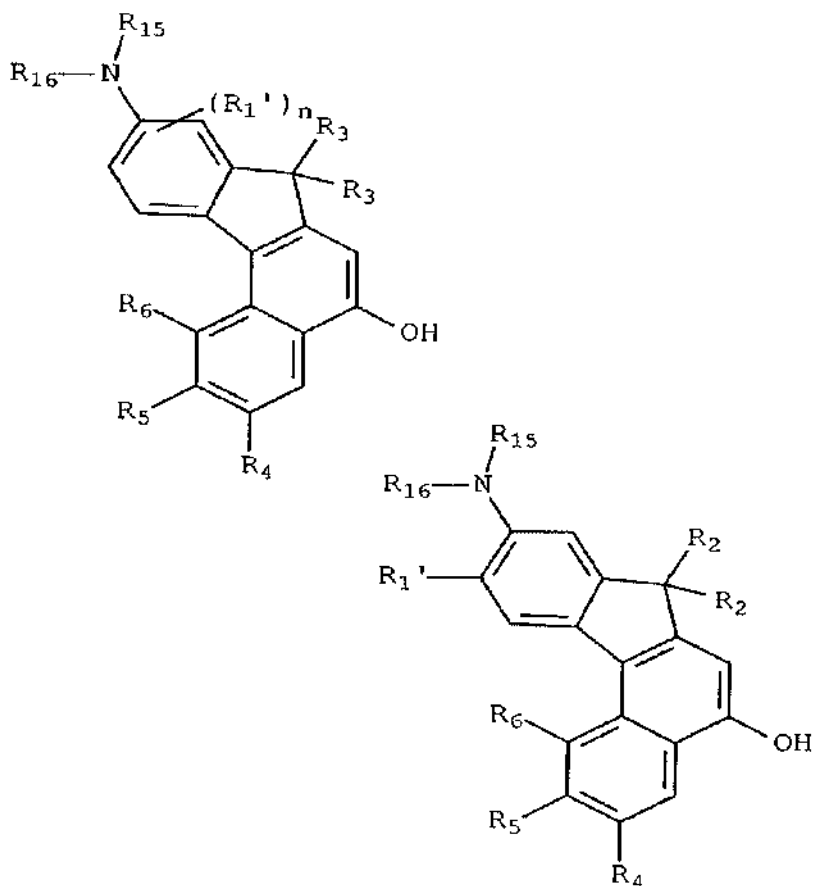
(f) R₆ se selecciona entre hidrógeno, alquilo C₁-C₆ o R_a, siendo dicho R_a igual al descrito anteriormente en la presente memoria en (d); o

(g) R₅ y R₆ forman juntos una de las siguientes fórmulas gráficas:



15 en las que cada J y K se seleccionan independientemente en cada aparición en cada fórmula entre oxígeno o -N(R₁₅)-, en el que R₁₅ es como se ha descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(i); siendo cada R₁₉ y R₂₀ como se han descrito anteriormente en la presente memoria en (a)(iv);

20 35. El naftol de la reivindicación 34, en donde dicho naftol está representado por una de las siguientes fórmulas gráficas:



36. El naftol de la reivindicación 34, en donde dicho naftol se selecciona entre:

- (a) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-morfolin-7H-benzo[C]fluoreno;
- (b) 7,7-dimetil-5-hidroxi-10-metoxi-9-morfolin-7H-benzo[C]fluoreno;
- 5 (c) 7-dimetil-7-metoxi-5-hidroxi-9-dimetilamino-7H-benzo[C]fluoreno;
- (d) 7-etil-7-metoxi-5-hidroxi-9-piperidin-7H-benzo[C]fluoreno;
- (e) 7,7-dimetil-5-hidroxi-9-piperidin-7H-benzo[C]fluoreno;
- (f) 7,7-dimetil-3-metoxi-5-hidroxi-9-morfolin-7H-benzo[C]fluoreno;
- (g) 7,7-dimetil-3,4-dimetoxi-5-hidroxi-9-morfolin-7H-benzo[C]fluoreno;
- 10 (h) 7,7-dimetil-3-metoxi-4-metil-5-hidroxi-9-morfolin-7H-benzo[C]fluoreno;
- (i) 7-fenil-7-hidroxi-3-metoxi-4-metil-5-hidroxi-9-morfolin-7H-benzo[C]fluoreno;
- (j) mezclas de los mismos.