

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 707 550**

51 Int. Cl.:

**C07D 311/92** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

**G02B 5/23** (2006.01)

**G03C 1/73** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.09.2007 PCT/US2007/079525**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.05.2008 WO08054942**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.09.2007 E 07843224 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.11.2018 EP 2078006**

54 Título: **Materiales fotocromicos con velocidad de desvanecimiento mejorada**

30 Prioridad:

**30.10.2006 US 855270 P**  
**25.09.2007 US 860682**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**04.04.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**CHOPRA, ANU y**  
**BROWN, PATRICK, M.**

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 2 707 550 T3**

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

**DESCRIPCIÓN**

Materiales fotocromicos con velocidad de desvanecimiento mejorada

**5 Referencia cruzada a solicitudes relacionadas****Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere en general a materiales fotocromicos y, más particularmente, se refiere a materiales fotocromicos que comprenden un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano que demuestra velocidades de desvanecimiento mejoradas. La presente invención se refiere además a artículos fotocromicos que comprenden tales materiales fotocromicos.

**15 Antecedentes de la invención**

15 Los materiales fotocromicos se someten a una transformación estructural desde una forma (o estado) a otra en respuesta a determinadas longitudes de onda de radiación electromagnética, con cada uno teniendo un espectro de absorción característicos para la radiación visible. Por ejemplo, los materiales fotocromicos térmicamente reversibles son capaces de transformarse desde una forma de estado básico a una forma de estado activado en respuesta a radiación actínica y revertirse a la forma de estado básico en respuesta a energía térmica y en la ausencia de la radiación actínica. Como se usa en el presente documento, la expresión "radiación actínica" se refiere a radiación electromagnética que es capaz de provocar que un material fotocromico se transforme de una forma o estado a otro.

20 Los materiales fotocromicos adaptados para su uso en aplicaciones oftálmicas son normalmente esencialmente incoloros o "ópticamente transparentes" cuando no están expuestos a radiación actínica (es decir, en la forma de estado básico) y muestran un color visible que es característico del espectro de absorción de la forma de estado activado del material fotocromico cuando se expone a radiación actínica. Las composiciones y artículos fotocromicos que contienen uno o más materiales fotocromicos, por ejemplo, lentes fotocromicas para aplicaciones de gafas, pueden mostrar estados transparentes y coloreados que se corresponden en general a los estados ópticamente transparentes y coloreados del/de los material(es) fotocromico(s) que contiene(n).

25 Para determinadas aplicaciones, es deseable que el material fotocromico sea capaz de hacer la transición desde la forma incolora, de estado básico a la forma coloreada, de estado activado lo más rápido posible. A menudo es deseable además que el material fotocromico sea capaz de hacer la transición inversa desde la forma coloreada, de estado activado de nuevo a la forma incolora, de estado básico lo más rápido posible. Por ejemplo, en aplicaciones de gafas fotocromicas, las lentes oftálmicas que comprenden materiales fotocromicos pueden transformarse desde un estado transparente a un estado coloreado según el portador de la lente se mueva desde una región de baja radiación actínica, tales como, espacios interiores, a una región de alta radiación actínica, tales como, exposición a la luz del sol. Según se colorean las lentes, se transmite menos radiación electromagnética que tiene longitudes de onda dentro de las regiones visibles y/o ultravioletas del espectro electromagnético a través de la lente a los ojos del portador. En otras palabras, se absorbe más radiación electromagnética por las lentes en el estado coloreado que en el estado transparente. Cuando el portador se mueve posteriormente desde la región de alta radiación actínica de nuevo a una región de baja radiación actínica, el material fotocromico en la lente puede revertirse desde la forma de estado coloreado, de estado activado de nuevo a la forma ópticamente/transparente, de estado básico en la ausencia de radiación actínica y absorbanza de energía térmica. Si la transición desde el estado ópticamente transparente al estado coloreado lleva varios minutos o más cuando se expone a radiación actínica, el beneficio de la reducida transmitancia de radiación visible y/o ultravioleta que puede derivarse de las lentes en el estado coloreado puede verse disminuido. Además, si la transición desde el estado coloreado al estado ópticamente transparente lleva varios minutos o más una vez se ha retirado de la radiación actínica, la visión del portador puede ser menos que óptima durante este momento debido a los efectos combinados de la inferior luz ambiente y la reducida transmisión de luz visible a través de las lentes coloreadas. En consecuencia, sería deseable desarrollar materiales fotocromicas que pueden hacer una transición más rápida desde la forma ópticamente transparente, de estado básico a la forma coloreada, de estado activado, así como desde la forma coloreada, de estado activado a la forma ópticamente transparente, de estado básico.

30 Adicionalmente, los materiales fotocromicos convencionales a menudo muestran una "dependencia direccional". Es decir, el cambio de color es más pronunciado cuando el material fotocromico se enfrenta a una fuente de luz directamente, tal como luz del sol directa, con el efecto fotocromico siendo menos perceptible o completo cuando el material está expuesto indirectamente a una fuente de luz. En consecuencia, existe la necesidad de materiales fotocromicos que sean menos direccionalmente dependientes, que demuestren un grado más consistente de cambio de color sustancialmente independientemente de la orientación de la fuente de luz con respecto al material fotocromico.

35 El documento WO 2006/022825 se refiere a materiales fotocromicos que comprenden al menos un monómero cíclico de apertura de anillo y un iniciador fotocromico.

40 El documento US 5.645.767 desvela compuestos fotocromicos de naftopirano indenofusionado que tienen

determinados sustituyentes en la posición 3 del anillo de pirano.

### Sumario de la invención

5 De acuerdo con la presente invención, se proporcionan materiales fotocromáticos que están esencialmente libres de grupos insaturados polimerizables. Los materiales fotocromáticos comprenden:

a) un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

10 b) un grupo aceptor de electrones, no conjugante que comprende un grupo  $\alpha$ -haloalquilo,  $\alpha,\alpha$ -dihaloalquilo, trihalometilo, un grupo perhaloalquilo ( $C_2-C_{10}$ ), un grupo perhaloalcoxi o el grupo  $-O-C(O)-R$ , en donde R es un grupo lineal o ramificado seleccionado entre alquilo  $C_1-C_{10}$ , haloalquilo  $C_1-C_{10}$  o perhaloalquilo  $C_1-C_{10}$  enlazado en la posición 11 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y

c) dos grupos enlazados en la posición 13 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, siempre y cuando dichos grupos no se combinen para formar un grupo espirocíclico.

15

Adicionalmente, la presente invención proporciona un artículo fotocromático que comprende:

(a) un sustrato; y

20 (b) cualquiera de los materiales fotocromáticos anteriores, en donde los materiales fotocromáticos están en contacto con al menos una porción del sustrato.

### Descripción detallada de la invención

25 Se indica que, tal y como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "uno", "una", y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de forma expresa e inequívoca a una referencia.

30 Para los propósitos de la presente memoria descriptiva, a menos que se indique otra cosa, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros parámetros que se usan en la memoria descriptiva y reivindicaciones están previstos como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique otra cosa, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

35

40 Todos los intervalos numéricos en el presente documentos incluyen todos los valores numéricos e intervalos de todos los valores numéricos dentro de los intervalos numéricos citados. A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que establecen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos establecidos en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente algunos errores que son necesariamente el resultado de la desviación estándar que se encuentra en sus respectivas mediciones de ensayo.

40

45 Se entiende que las diversas realizaciones y ejemplos de la presente invención, tal y como se presentan en la presente memoria, son no limitantes con respecto al alcance de la invención.

Tal y como se usa en la siguiente descripción y las reivindicaciones, los siguientes términos tienen los significados indicados:

50

Los términos "en", "adjunto a", "anexado a", "enlazado a", "adherido a" o términos de significado parecido se refiere al elemento designado, por ejemplo, un recubrimiento, película o capa, que está o bien directamente conectada a (por ejemplo, superpuesta sobre) la superficie del objeto o indirectamente conectada a la superficie del objeto, por ejemplo, mediante uno o más recubrimientos distintos, películas o capas.

55

El término "oftálmico" se refiere a elementos y dispositivos que están asociados con el ojo y la visión, tales como aunque no de forma limitativa, lentes de gafas, por ejemplo, lentes correctoras y no correctora y lentes de aumento.

60

El término "calidad óptica", tal y como se usa por ejemplo en conexión con materiales poliméricos, por ejemplo, una "resina de calidad óptica" o un "material polimérico orgánico de calidad óptica" se refiere que el material indicado, por ejemplo, un material polimérico, resina o composición de resina, es o forma un sustrato, capa, película o recubrimiento que puede usarse como un artículo óptico, tal como una lente oftálmica o en combinación con un artículo óptico.

65

El término "rígido", tal y como se usa por ejemplo en conexión con un sustrato óptico, se refiere a que el elemento especificado es autoportante.

El término "función de influencia de luz", "propiedad de influencia de luz" o términos de significado parecido se refieren a que el material indicado, por ejemplo, recubrimiento, la película, sustrato, etc., es capaz de modificarse por absorción (o filtración) de radiación de luz incidente, por ejemplo, radiación visible, ultravioleta (UV) y/o radiación infrarroja (IR) que incide sobre el material. En una realizaciones alternativas, la función de influencia de luz puede ser polarización

5 de luz, por ejemplo, por medio de un polarizador y/o colorante dicróico; un cambio en las propiedades de absorción de luz, por ejemplo, mediante el uso de un cromóforo que cambia el color cuando se expone a radiación actínica, tal como un material fotocromático; transmisión de solo una porción de la radiación de luz incidente, por ejemplo, mediante el uso de un tinte fijo tal como un colorante convencional; o mediante una combinación de una o más de tales funciones de influencia de luz.

10 El término "adaptado para poseer al menos una propiedad de influencia de luz", tal y como se usa por ejemplo en conexión con un sustrato óptico rígido, se refiere a que el artículo especificado es capaz de tener la propiedad de influencia de luz incorporada en o adjunto a este. Por ejemplo, una matriz de plástico que se adapta para poseer una propiedad de influencia de luz significa que la matriz de plástico tiene un volumen libre interno suficiente para alojar internamente un colorante o tinte fotocromático. La superficie de tal matriz de plástico puede, de forma alternativa, se capaz de tener una capa, película o recubrimiento fotocromático o tintado, adjunto a este y/o es capaz de tener una película polarizante adjunto a este.

15 El término "sustrato óptico" se refiere a que el sustrato especificado muestra un valor de transmisión de luz (transmite luz incidente) de al menos un 4 por ciento y muestra un valor de turbidez inferior al 1 por ciento, por ejemplo, inferior al 0,5 por ciento en peso, cuando se mide a 550 nanómetros por, por ejemplo, un instrumentos Haze Gard Plus. Los sustratos ópticos incluyen, aunque no de forma limitativa, artículos ópticos tales como lentes, capas ópticas, por ejemplo, capas de resina óptica, películas ópticas o recubrimientos ópticos y sustratos ópticos que tienen una propiedad de influencia de luz.

20 el término "transparente", tal y como se usa por ejemplo en conexión con un sustrato, película, material y/o recubrimiento, se refiere al sustrato indicado, recubrimiento, película y/o recubrimiento tiene la propiedad de transmitir luz sin dispersión apreciable de modo que los objetos que permanecen más allá son completamente visibles.

25 La frase "una al menos película parcial" se refiere a una cantidad de película que recubre al menos una porción, hasta la superficie completa del sustrato. Como se usa en el presente documento, una "película" puede estar formada por un tipo de láminas de material o un tipo de recubrimiento de material. Por ejemplo, una película puede ser al menos una lámina polimérica al menos parcialmente curada o un recubrimiento polimérico al menos parcialmente curado del material indicado. La frase "al menos parcialmente curado" se refiere a un material en el que desde alguno a todos los componentes curables o reticulantes se curan, reticulan y/o se hacen reaccionar.

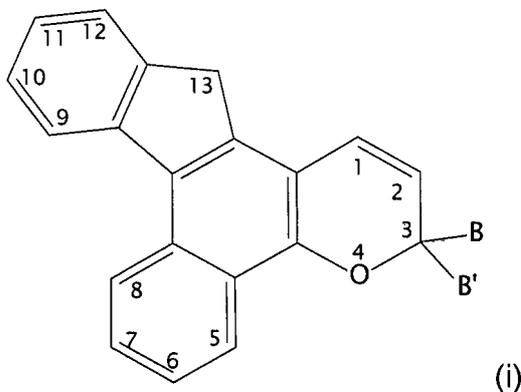
30 El término "fotocromático" significa que tiene un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica. Como se usa en el presente documento, el término "material fotocromático" se refiere a cualquier sustancia que está adaptada para visualizar propiedades fotocromáticas, es decir, adaptado para que tenga un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos radiación actínica. Tal como se ha analizado anteriormente, como se usa en el presente documento, la expresión "radiación actínica" se refiere a radiación electromagnética que es capaz de provocar que un material fotocromático se transforme de una forma o estado a otro.

35 Los ejemplos de materiales fotocromáticos incluyen, sin limitación, grupos fotocromáticos (por ejemplo, naftopiranos indenofusionados, etc.), así como polímeros, oligómeros, monómeros y otros compuestos que comprenden al menos un grupo fotocromático. Como se usa en el presente documento, el término "grupos " se refiere a una disposición de una o más átomos. Además, como se usa en el presente documento, el término "grupos fotocromático" se refiere a una disposición de átomos que comprende un resto fotocromático. El término "resto", como se usa en el presente documento, se refiere a una parte o porción de una molécula orgánica que tiene una propiedad química característica. Como se usa en el presente documento, el término "resto fotocromático" se refiere a la porción de un grupo fotocromático que puede someterse a transformación reversible desde un estado a otro cuando se expone a radiación actínica.

40 Los materiales fotocromáticos de acuerdo con distintas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender, además de un grupo fotocromático, uno o más otros grupos (por ejemplo, grupos funcionales, grupos alifáticos, grupos alicíclicos, grupos aromáticos, grupos heteroaromáticos, grupos heterocíclicos, etc.) que están unidos o fusionados al grupo fotocromático u otra porción del material fotocromático. Como se usa en el presente documento, el término "unido" se refiere a covalentemente enlazado. Además, como se usa en el presente documento, el término "fusionado" se refiere a covalentemente enlazado en al menos dos posiciones adyacentes.

45 El término "indenol[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano" se refiere a un grupo fotocromático que puede representarse por la estructura general (i) a continuación y que comprende uno o más grupo(s) enlazado(s) al anillo de pirano en una posición disponible adyacente al átomo de óxido (es decir, indicado como los grupos B y B' enlazados en la posición 3 en la estructura (i) a continuación), que puede ayudar en la estabilización de la forma abierta del naftopirano indenofusionado. Ejemplos no limitantes de grupos que pueden enlazarse al anillo de pirano se describen en más detalle en el presente documento a continuación con referencia a los grupos B y B'. Como se usa en el presente

documento, términos tales como, "posición 13", "posición 11", "posición 6", etc. se refiere a las posiciones 13, 11, 6, etc. (respectivamente) de los átomos del anillo del naftopirano indenofusionado tal como se muestra en la estructura (i).



5

Además, se apreciará por los expertos en la técnica que cualquier posición disponible en la estructura (i) puede sustituirse o no sustituirse según se requiera. Ejemplos no limitantes de grupos que pueden estar enlazados con posiciones disponibles en el indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se establecen en detalle a continuación en el presente documento.

10

Por otra parte, debe apreciarse que cuando se proporcionan listas de posibles grupos sustituyentes en el presente documento que usan los encabezados o subencabezados (por ejemplo, (a), (b)...; (1), (2)...; (i) (ii)...; etc.), estos encabezados o subencabezados se proporcionan solo por conveniencia de lectura y no están previstos para limitar la elección de los grupos de sustituyentes.

15

De acuerdo con la presente invención, se proporciona un material fotocrómico que está esencialmente libre de grupos insaturados polimerizables. El material fotocrómico comprende:

- 20 a) un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- b) un grupo aceptor de electrones, no conjugante que comprende un grupo  $\alpha$ -haloalquilo,  $\alpha,\alpha$ -dihaloalquilo, trihalometilo, un grupo perhaloalquilo ( $C_2-C_{10}$ ), un grupo perhaloalcoxi o el grupo  $-O-C(O)-R$ , en donde R es un grupo lineal o ramificado seleccionado entre alquilo  $C_1-C_{10}$ , haloalquilo  $C_1-C_{10}$  o perhaloalquilo  $C_1-C_{10}$  enlazado en la posición 11 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- 25 c) dos grupos enlazados en la posición 13 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, siempre y cuando dichos grupos no se combinen para formar un grupo espirocíclico.

25

Por "grupos insaturados polimerizables" se refiere a grupos funcionales que contienen enlaces dobles o triples que son capaces de participar en una reacción de polimerización de adición. Dichos grupos pueden incluir, por ejemplo, grupos alquínilo, vinilo, acrílico, metacrílicos y alílico. Por "grupos insaturados polimerizables esencialmente libres" se refiere que no hay presentes grupos insaturados no polimerizables en el compuesto.

30

El indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano de a) puede tener la estructura que se muestra en (i) anterior y puede comprender diversos sustituyentes tal como se describe en más detalle a continuación.

35

El grupo aceptor de electrones, no conjugante de b) comprende un grupo  $\alpha$ -haloalquilo,  $\alpha,\alpha$ -dihaloalquilo, trihalometilo tal como trifluorometilo, un grupo perhaloalquilo tal como perfluoroetilo, un grupo perhaloalcoxi tal como perfluoropropoxi o perfluorometoxi o el grupo sustituyente  $-O-C(O)-R$ , en donde R es un grupo lineal o ramificado seleccionado entre alquilo  $C_1-C_{10}$ , para formar un grupo sustituyente tal como un grupo acetoxi, un haloalquilo  $C_1-C_{10}$ , para formar un grupo sustituyente tal como un 1,1-difluoropropilcarboniloxi o un perhaloalquilo  $C_1-C_{10}$ , para formar un grupo sustituyente tal como un trifluorometilcarboniloxi. En una realización no limitante, el grupo aceptor de electrones, no conjugante de b) puede ser un grupo trifluorometilo.

40

Los dos grupos enlazados en la posición 13 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano no son espirocíclicos, es decir, no se juntan para formar un anillo espiro. Pueden cada uno seleccionarse del grupo que consiste en:

45

- (i) hidrógeno, hidroxilo, alquilo  $C_1-C_6$ , hidroalquilo ( $C_1-C_6$ ), amino, amino mono o disustituido, cicloalquilo  $C_3-C_7$ , alilo, bencilo, becilo monosustituido, cloro, flúor, el grupo  $-C(O)W'$ , en donde  $W'$  es hidroxilo, alquilo  $C_1-C_6$ , alcoxi  $C_1-C_6$ , fenilo, fenilo monosustituido, amino, monoalquilamino ( $C_1-C_6$ ) o dialquilamino ( $C_1-C_6$ ), por ejemplo, amino N,N-dimetilo, amino N-metil-N-propilo, etc., morfolino, piperidino o pirrolidilo, seleccionándose dichos sustituyentes amino entre el grupo que consiste en alquilo  $C_1-C_6$ , fenilo, bencilo y naftilo y dichos sustituyentes de bencilo y fenilo siendo alquilo  $C_1-C_6$  y alcoxi  $C_1-C_6$ ;

50

(ii) los grupos sin sustituir, mono, di o trisustituídos de fenilo, naftilo, fenantriilo, pirenilo, quinolilo, isoquinolilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazolilo, indolilo, dichos sustituyentes de grupo en esta sección (ii) seleccionándose entre el grupo que consiste en cloro, flúor, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> e hidroxialcoxi(C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>);

(iii) fenilo monosustituído que tiene un sustituyente en la posición para que es un grupo de enlace, -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- o -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, en donde t es un número entero 1, 2, 3, 4, 5 o 6, conectado a un grupo arilo, por ejemplo, fenilo o naftilo, que es un miembro de otro naftopirano fotocromico, tal como nafto[2,1-b]pirano o nafto[1,2-b]pirano;

(iv) el grupo, -OR<sup>1</sup>, en donde R<sup>1</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, acilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>), cloroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoroalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alilo, benzóilo, benzoilo monosustituído, naftoilo o naftoilo monosustituído, dichos sustituyentes de grupo benzoilo y naftoilo siendo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>- o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o R<sup>1'</sup> es el grupo, -CH(R<sup>2'</sup>)Q, en donde R<sup>2</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> y Q es -CN, -CF<sub>3</sub>, o -COOR<sup>3'</sup>, en donde R<sup>3</sup> es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub> o R<sup>1'</sup> es el grupo, -C(O)V', en donde V' es hidrógeno, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenoxi, fenoxi sustituido con mono o dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenoxi sustituido con mono o dialcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), los grupos arilo sin sustituir, mono o disustituídos, fenilo y naftilo, amino, mono-alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), di-alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilamino, fenilamino sustituido con mono o di-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o fenilamino sustituido con mono o di-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), dichos sustituyentes de grupo de arilo siendo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(v) el grupo -CH(Q')<sub>2</sub> en donde Q' es -CN o -COO R<sup>4'</sup>, en donde R<sup>4'</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> .) o los grupos arilo sin sustituir, mono o di-sustituídos fenilo o naftilo, dichos sustituyentes de grupo de arilo siendo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

(vi) el grupo -CH(R<sup>5'</sup>)G', en donde R<sup>5'</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o los grupos arilo sin sustituir, mono o di-sustituídos fenilo o naftilo y G' es is -COOR<sup>4'</sup>, -C(O)R<sup>6'</sup>, o -CH<sub>2</sub>OR<sup>7'</sup>, en donde R<sup>6'</sup> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, los grupos arilo sin sustituir, mono o di-sustituídos fenilo o naftilo, amino, mono-alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), di-alquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), por ejemplo, dimetilamino, metilpropilamino, etc., fenilamino, fenilamino sustituido con mono o dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilamino sustituido con mono o dialcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), difenilamino, difenilamino sustituido con mono o dialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), es decir, cada fenilo tiene uno o dos sustituyentes de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, difenilamino sustituido con mono o dialcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), es decir, cada fenilo tiene uno o dos sustituyentes de alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, morfolino o piperidino, en donde R<sup>7'</sup> es hidrógeno, -C(O)R<sub>11</sub>, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> .) o grupos arilo sin sustituir, mono o di-sustituídos que incluyen fenilo y naftilo; en la que R<sub>11</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> .) o los grupos arilo sin sustituir, mono o di-sustituídos que incluyen fenilo o naftilo, cada uno de dichos sustituyentes de grupo arilo siendo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; y

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



o



en donde -Z es -C(O)- o -CH<sub>2</sub>- y Z' es hidroxilo, epoxi o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>; con la condición de que los dos grupos en la posición 13 no se combinen para formar un grupo espirociclico.

El grupo, -(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>x</sub>-, representa poli(óxido de etileno); -(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>y</sub>-, represente poli(óxido de propileno); y, -(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>z</sub>-, representa poli(óxido de butileno). Cuando se usan en combinación, los grupos de 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 uno un número entre 0 y 50 y la suma de x, y y z es entre 2 y 50. La suma de x, y y z puede ser cualquier número que entre dentro del intervalo de 2 a 50, por ejemplo, 2, 3, 4...50. La suma también puede variar desde 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 promedio y no son necesariamente números completos, por ejemplo, 9,5 es aceptable.

Los grupos enlazados en la posición 13 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano normalmente comprenden independientemente un grupo alquilo o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, hidroxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>) o el grupo polialcoxilatado T representado por la fórmula:

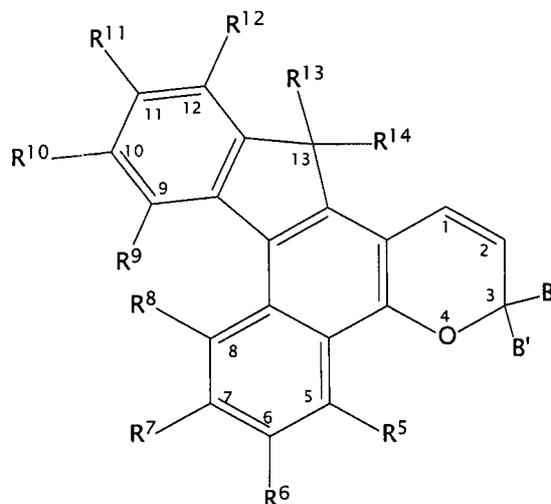


o



en donde -Z es -C(O)- o -CH<sub>2</sub>- y Z' es hidroxilo, epoxi o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>. A menudo los grupos comprenden dos grupos metilo o un grupo etilo y un grupo metoxi.

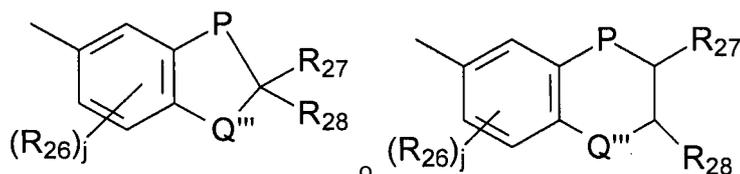
La presente invención proporciona además un material fotocromico representado por la estructura:



En esta estructura, B y B' pueden cada uno independientemente comprender un grupo metaloceno. Como se usa en el presente documento, el término "grupo metaloceno" se refiere a un grupo en el cual dos ligandos de anillo de ciclopentadienilo forman un "sándwich" alrededor de un ión de metal, en donde cada anillo de ciclopentadienilo está unido al ión de metal mediante una estructura de unión de pentahapto ( $\eta^5$ ). Los grupos metaloceno tienen la fórmula empírica general  $(C_5H_5)_2M$ , en donde M es un ión de metal que tiene un estado de oxidación +2. Como se usa en el presente documento, el término "grupo metaloceno" se refiere a un grupo metaloceno que forma o es capaz de formar al menos un enlace con al menos un otro grupo, tales como, por ejemplo, un grupo fotocromico. Ejemplos específicos, no limitantes de grupos metaloceno que pueden usarse en conexión con los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen: grupos ferroceno, grupos titanoceno, grupos rutenoceno, grupos osmoceno, grupos vanadoceno, grupos cromoceno, grupos cobaltoceno, grupos níquelceno y grupos di- $\pi$ -ciclopentadienil-manganeso. El grupo metaloceno puede estar adicionalmente sustituido.

Como alternativa, B y B' pueden cada uno independientemente comprender:

- un grupo arilo que está mono-sustituido con un sustituyente de compatibilización;
- 9-julolidinilo, un grupo arilo sin sustituir, mono-, di o tri-sustituido seleccionado entre fenilo y naftilo, un grupo heteroaromático sin sustituir, mono o di-sustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, en donde los sustituyentes arilo y heteroaromáticos son cada uno independientemente: hidroxilo, arilo, mono o di-alcoxiarilo ( $C_1-C_{12}$ ), mono o di-alquilarilo ( $C_1-C_{12}$ ), haloarilo, cicloalquilarilo  $C_3-C_7$ , cicloalquilo  $C_3-C_7$ , cicloalquiloxi  $C_3-C_7$ , cicloalquiloxi  $C_3-C_7$  alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), cicloalquiloxi  $C_3-C_7$ -alcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), arilalquilo ( $C_1-C_{12}$ ), arilalcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), ariloxi, ariloxialquilo ( $C_1-C_{12}$ ), ariloxialcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), mono o dialquilaril ( $C_1-C_{12}$ )-alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), mono o di-alcoxiaril ( $C_1-C_{12}$ )-alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), mono o di-alquilaril ( $C_1-C_{12}$ )-alcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), mono o di-alcoxiaril ( $C_1-C_{12}$ )-alcoxi ( $C_1-C_{12}$ ), amino, mono o di-alquilamino ( $C_1-C_{12}$ ), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino ( $C_1-C_{12}$ ), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidino, alquilo  $C_1-C_{12}$ , haloalquilo  $C_1-C_{12}$ , alcoxi  $C_1-C_{12}$ , por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, pentiloxi, fenoxi, etc., monoalcoxi ( $C_1-C_{12}$ )-alquilo ( $C_1-C_{12}$ ), halógeno o  $-C(=O)R^{22}$ , en el que  $R^{22}$  es  $-OR^{23}$ ,  $-N(R^{24})R^{25}$ , piperidino o morfolino, en el que  $R^{23}$  es alilo, alquilo  $C_1-C_6$ , fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilo sustituido con monoalcoxi ( $C_1-C_6$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) sustituido con monoalquilo ( $C_1-C_6$ ), fenilalquilo ( $C_1-C_3$ ) sustituido con monoalcoxi ( $C_1-C_6$ ),  $C_1-C_6$  alcoxi ( $C_2-C_4$ )alquilo o haloalquilo  $C_1-C_6$  y  $R^{24}$  y  $R^{25}$  son cada uno independientemente alquilo  $C_1-C_6$ , cicloalquilo  $C_5-C_7$  o un fenilo sustituido o sin sustituir, en donde dichos sustituyentes de fenilo son cada uno independientemente alquilo  $C_1-C_6$  o alcoxi  $C_1-C_6$ ;
- un grupo sin sustituir o mono-sustituido elegido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidino, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en donde dichos sustituyentes son cada uno independientemente alquilo  $C_1-C_{12}$ , alcoxi  $C_1-C_{12}$ , fenilo o halógeno;
- un fenilo 4-sustituido, siendo el sustituyente un resto de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un resto de diamina o derivado del mismo, un resto de alcohol amino o derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo,  $-(CH_2)_e-$ ,  $-(CH_2)_e-$  o  $-[O-(CH_2)_e]_f$ , en donde e es un número entero que varía de 2 a 6 y f es un número entero que varía de 1 a 50 y en donde el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocromico;
- un grupo representado por:



en donde P es -CH<sub>2</sub>- o -O-; Q''' es -O- o nitrógeno sustituido, siendo los sustituyentes de nitrógeno sustituido hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o acilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, con la condición de que cuando Q''' es nitrógeno sustituido, P es -CH<sub>2</sub>-; cada R<sup>26</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo o halógeno; R<sup>27</sup> y R<sup>28</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; y j es un número entero de 0 a 2; o

B y B' tomados juntos forman un fluoren-9-ilideno o fluoren-9-ilideno mono o di-sustituido, en donde dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o halógeno.

10 R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> pueden comprender cada uno independientemente:

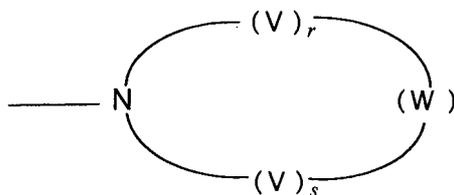
hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloro, flúor, bromo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o un fenilo sin sustituir, mono o di-sustituido, en donde dichos sustituyentes de fenilo son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

-OR<sup>40</sup> o -OC(=O)R<sup>40</sup>, en donde R<sup>40</sup> es hidrógeno, amina, alquilenglicol, polialquilenglicol, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un fenilo sin sustituir, mono o di-sustituido, en donde dichos sustituyentes de fenilo son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;

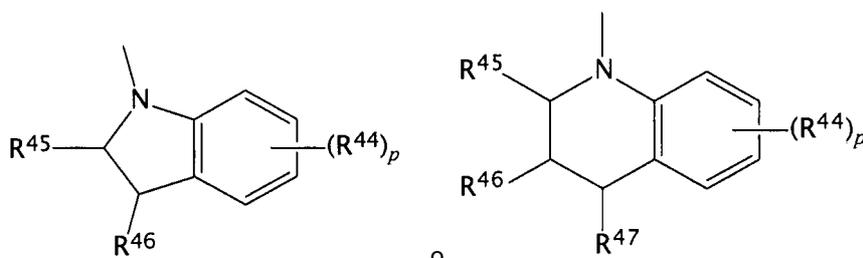
un sustituyente de compatibilización;

un fenilo 4-sustituido, siendo el sustituyente un resto de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un resto de diamina o derivado del mismo, un resto de alcohol amino o derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -(CH<sub>2</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>]<sub>f</sub>-, en donde e es un número entero que varía de 2 a 6, y f es un número entero que varía de 1 a 50 y en donde el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocrómico; -N(R<sup>41</sup>)R<sup>42</sup>, en donde cada uno de R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, bicicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, tricicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), o R<sup>41</sup>' y R<sup>42</sup>' se unen con el átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o un anillo hetero-tricicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;

un anillo que contiene nitrógeno representado por:



en la que cada -V- se elige independientemente para cada aparición de -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>43</sup>)-, -C(R<sup>43</sup>)<sub>2</sub>-, -CH(aril)-, -C(aril)<sub>2</sub>- y -C(R<sup>43</sup>)(aril)-, en la que cada R<sup>43</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y cada arilo es independientemente fenilo o naftilo; -W- es -V-, -O-, -S-, -S(O)-, -SO<sub>2</sub>-, -NH-, -N(R<sup>43</sup>)- o -N(aril)-; s es un número entero comprendido de 1 a 3; y r es un número entero comprendido de 0 a 3, con la condición de que si r es 0, entonces -W- es el mismo que -V-; o un grupo representado por:



en donde cada R<sup>44</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, flúor o cloro; R<sup>45</sup>, cada uno de R<sup>46</sup> y R<sup>47</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, o naftilo, o R<sup>45</sup> y R<sup>46</sup> juntos forman un anillo de 5 a 8 átomos de carbono y p es un número entero que varía de 0 a 3.

R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> puede cada uno comprender independientemente un grupo donador de electrones de moderado a fuerte tal como se ha descrito anteriormente.

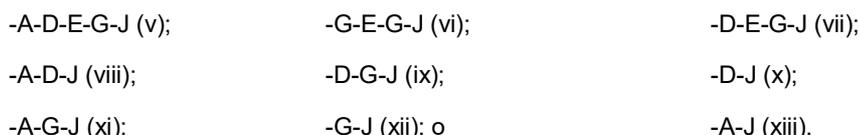
R<sup>10</sup> puede comprender cualquiera de los grupos analizados anteriormente con respecto a R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> o un grupo metallocenilo.

5 R<sup>11</sup> comprende un grupo aceptor de electrones, no conjugante tal como se ha descrito anteriormente.

10 R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> no forman un grupo espirocíclico y cada uno puede comprender independientemente cualquiera de los grupos descritos anteriormente como adecuados para unirse en la posición 13 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. Por ejemplo, R<sup>13</sup> y R<sup>14</sup> cada uno puede comprender un grupo alquilo o un grupo alcoxi; o puede comprender dos grupos metilo o un grupo etilo y un grupo metoxi.

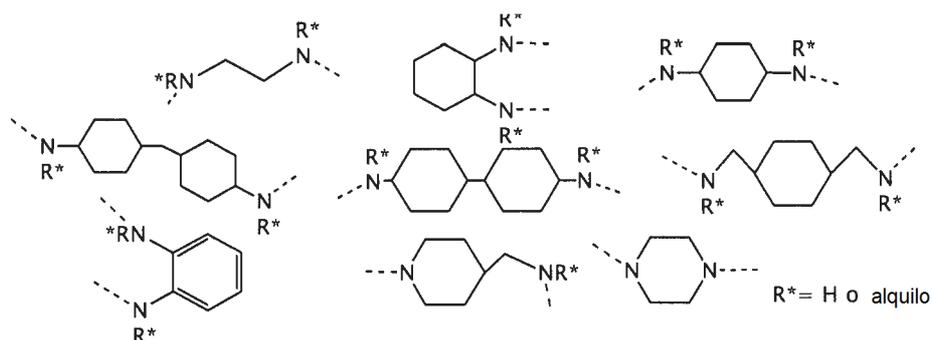
15 Tal como se ha indicado anteriormente y se analiza en más detalle a continuación, los materiales fotocromicos de acuerdo con distintas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender un sustituyente de compatibilización. Como se usa en el presente documento, el término "sustituyente de compatibilización" se refiere a una disposición de átomos que puede facilitar la integración del material fotocromico en otro material o disolvente. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el sustituyente de compatibilización puede facilitar la integración del material fotocromico en un material hidrófilo aumentando la miscibilidad del material fotocromico en agua o un material polimérico hidrófilo, oligomérico o monomérico. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el sustituyente de compatibilización puede facilitar la integración del material fotocromico en un material lipofílico. Aunque sin limitarse al presente documento, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento que facilitan la integración en un material hidrófilo pueden ser miscibles en material hidrófilo al menos hasta la medida de un gramo por litro. Ejemplos no limitantes de sustituyentes de compatibilización incluyen aquellos sustituyentes que comprenden un grupo -J, en donde -J representa el grupo -K (analizado a continuación) o hidrógeno.

25 Ejemplos no limitantes de sustituyentes de compatibilización que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden representarse por:



30 Haciendo referencia a (v)-(xiii) anteriores, ejemplos no limitantes de grupos que -A- puede representar de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen -O-, -C(=O)-, -CH<sub>2</sub>-, -OC(=O)- y -NHC(=O)-, siempre y cuando si -A- representa -O-, -A- forma al menos un enlace con -J. Ejemplos no limitantes de grupos que -D- puede representar de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes incluyen: (a) un resto de diamina o un derivado del mismo, en donde un primer nitrógeno amino de dicho resto de diamina puede formar un enlace con -A-, o un sustituyente o una posición disponible sobre el naftopirano indenofusionado y un segundo nitrógeno amino de dicho resto de diamina puede formar un enlace con -E-, -G- o -J; y (b) un resto de alcohol amino o un derivado del mismo, en donde un nitrógeno amino de dicho resto de alcohol amino puede formar un enlace con -A-, o un sustituyente o una posición disponible sobre el naftopirano indenofusionado y un oxígeno de alcohol de dicho alcohol amino puede formar un enlace con -E-, -G- o -J. De modo alternativo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento el nitrógeno amino e dicho resto de alcohol amino puede formar un enlace con -E-, -G- o -J, y dicho oxígeno de alcohol de dicho resto de alcohol amino puede formar un enlace con -A-, o un sustituyente o una posición disponible en el naftopirano indenofusionado.

45 Ejemplos no limitantes de restos de diamina adecuados que -D- puede representar incluyen un resto de diamina alifática, un resto de diamina ciclo alifática, un resto diazacicloalcano, un resto de amina azaciclo alifática, un resto éster de diazacorona o un resto de diamina aromática. Ejemplos no limitantes específicos de restos de diamina incluyen los siguientes:





como, pero sin limitación, los que se describen en la Patente de EE.UU. n.º 6.555.028 en la col. 6, líneas 43 a col. 7, línea 40; (i) polioles de policarbonato, tales como, pero sin limitación, los que se describen en la Patente de EE.UU. n.º 6.555.028 en la col. 7, líneas 41-55; y (j) mezclas de tales polioles.

5 Haciendo referencia de nuevo a (v)-(xiii) anteriores, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento -J puede representar un grupo -K, en donde -K representa un grupo, tal como, pero sin limitación,  $-\text{CH}_2\text{COOH}$ ,  $-\text{CH}(\text{CH}_3)\text{COOH}$ ,  $-\text{C}(\text{O})(\text{CH}_2)_w\text{COOH}$ ,  $-\text{C}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}_5\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ ,  $-\text{C}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$  y  $-\text{SO}_3\text{H}$ , en donde  $w$  representa un número entero comprendido de 1 a 18. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, -J puede representar un hidrógeno que forma un enlace con un oxígeno o un nitrógeno de un grupo de unión para formar un resto reactivo, tal como, -OH o -NH. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, -J puede representar un hidrógeno, siempre y cuando si -J representa hidrógeno, -J está enlazado a un oxígeno de -D- o -G-, o un nitrógeno de -D-.

15 Como se ha analizado anteriormente, -G- puede representar un resto de un poliol, que se define en el presente documento para incluir hidratos de carbono que contienen hidroxilo, tales como, los que se describen en la Patente de EE.UU. n.º 6.555.028 en la col. 7, línea 56 a la col. 8, línea 17. El resto de poliol puede formarse, por ejemplo, y sin limitación en el presente documento, mediante la reacción de uno o más de los grupos de hidroxilo de poliol con un precursor de -A-, tales como, un ácido carboxílico o un haluro de metileno, un precursor de grupo polialcoxilado, tal como, polialquilenglicol o un sustituyente de hidroxilo del naftopirano indenofusionado. El poliol puede representarse por  $\text{R}'-(\text{OH})_g$  y el resto del poliol puede representarse por la fórmula  $-\text{O}-\text{R}'-(\text{OH})_{g-1}$ , en donde  $\text{R}'$  es la estructura principal o cadena principal del compuesto polihidroxilo y  $g$  es al menos 2.

25 Además, tal como se ha tratado anteriormente, uno o más de los oxígenos de poliol de -G- puede formar un enlace con -J (es decir, formar el grupo -G-J). Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, en donde el sustituyente de compatibilización comprende el grupo -G-J, si -G- representa un resto de poliol y -J representa un grupo -K que contiene un grupo de terminación carboxilo, -G-J puede producirse haciendo reaccionar uno o más grupos hidroxilo de poliol para formar el grupo -K (por ejemplo, tal como se ha analizado con respecto a las Reacciones B y C y col. 13, línea 22 a la col. 16, línea 15 de la patente de Estados Unidos n.º 6.555.028) para producir un resto de poliol carboxilado. Como alternativa, si -J representa un grupo -K que contiene un grupo de terminación sulfo o sulfono, aunque de manera no limitante en el presente documento, -G-J puede producirse por la condensación ácida de uno o más de los grupos hidroxilo de poliol con  $\text{HOC}_6\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{HOC}_5\text{H}_{10}\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{HOC}_4\text{H}_8\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{HOC}_3\text{H}_6\text{SO}_3\text{H}$ ;  $\text{HOC}_2\text{H}_4\text{SO}_3\text{H}$ ; o  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , respectivamente.

35 Los materiales fotocrómicos de la presente invención hacen una transición rápida de su estado ópticamente incoloro su estado coloreado y/o de su estado coloreado a su estado ópticamente incoloro, es decir, un material fotocrómico que tiene una "rápida" activación y/o velocidades de desvanecimiento. En toda la presente divulgación, el término "velocidad de desvanecimiento" representa un valor de velocidad cinética que puede expresarse por el valor  $T_{1/2}$  del material fotocrómico. "Velocidad de desvanecimiento" es una medición de la velocidad en la que el material fotocrómico se transforma desde la forma coloreada, de estado activado a la forma ópticamente transparente, de estado básico. La velocidad de desvanecimiento de un material fotocrómico puede medirse, por ejemplo, activando un material fotocrómico a saturación en condiciones controladas en una matriz dada, midiendo su absorbancia de estado estable de activación (es decir, su densidad óptica saturada) y a continuación determinando la longitud tiempo que lleva a la absorbancia del material fotocrómico en disminuir a la mitad del valor de absorbancia de estado estable activado. Según se mide de este modo, la velocidad de desvanecimiento puede designarse por  $T_{1/2}$ , con unidades de segundos. Por tanto, cuando la velocidad de desvanecimiento se dice que es rápida o más rápida, el material fotocrómico cambia desde el estado coloreado al estado ópticamente incoloro a una velocidad más rápida. La velocidad de desvanecimiento más rápida puede indicarse, por ejemplo, mediante un valor  $T_{1/2}$  inferior para el material fotocrómico. Es decir, según la velocidad de desvanecimiento se vuelve más rápida, la longitud de tiempo de la absorbancia en disminuir a la mitad del valor de absorbancia activado inicial se volverá más corta.

50 Se apreciará por los expertos en la técnica que la velocidad de desvanecimiento del material fotocrómico puede depender de algún modo sobre el medio sobre el cual se incorpora el material fotocrómico. Tal como se usa en relación con un material fotocrómico en un medio, el término "incorporado" significa física y/o químicamente combinado con. En la presente divulgación, todos los datos de rendimiento fotocrómico, incluidos valores de velocidad de desvanecimiento como se denota por los valores  $T_{1/2}$  y valores de desplazamiento batocrómico, desvelados en el presente documento se miden usando un protocolo estándar que implica la incorporación del material fotocrómico en un chip de ensayo de polímero que comprende un polímero de metacrilato, a menos que se indique específicamente lo contrario. Un experto en la técnica reconocerá que aunque valores exactos para velocidades de desvanecimiento y otros datos de rendimiento fotocrómico, tal como, por ejemplo, datos de desplazamiento batocrómico, pueden variar dependiendo del medio sobre el cual se incorpora el material fotocrómico, los datos de rendimiento fotocrómico presentados en el presente documento pueden ser ilustrativos de tasas y desplazamientos relativos que pueden esperar para el material fotocrómico cuando se incorpora en otro medio.

65 Los materiales fotocrómicos de la presente invención que comprenden el indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano y un grupo aceptor de electrones, no conjugante unido en la posición 11 del naftopirano indenofusionado normalmente demuestra una velocidad de desvanecimiento más rápida en comparación con un naftopirano indenofusionado comparable sin

un grupo aceptor de electrones, no conjugante unido en la posición 11 del mismo.

Los materiales fotocromicos de la presente invención se pueden seleccionar entre:

- 5 a) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 b) 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 c) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 10 d) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 e) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 f) 3-(4-morfolinofenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 15 g) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 h) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 20 i) 3,3-di-(4-(2-metoxietoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 j) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-etoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 k) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;  
 25 l) 3,3-di-(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13-butil-13-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y  
 m) mezclas de los mismos.

- 30 Los materiales fotocromicos de la presente invención tienen normalmente un espectro de absorción de forma cerrada para la radiación electromagnética que esta batocromicamente desplazado, en comparación con un espectro de absorción de forma cerrada para radiación electromagnética de materiales fotocromicos que comprenden un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano comparable sin el grupo aceptor de electrones, no conjugante en la posición 11 del mismo. Por "desplazado batocromicamente" significa que tales materiales fotocromicos tienen un espectro de absorción de forma cerrada para la radiación electromagnética que está desplazado a valores de longitud de onda más larga. Tal como se usa en el presente documento el término "espectro de absorción de forma cerrada" se refiere al espectro de absorción del material fotocromico en la forma cerrada o estado inactivado. En determinadas aplicaciones, el espectro de absorción de forma cerrada del material fotocromico puede desplazarse de modo que el material fotocromico puede absorber suficiente radiación electromagnética que tiene una longitud de onda superior a  
 35 390 nm para permitir que el material fotocromico se transforme desde la forma cerrada a una forma abierta. Tal desplazamiento batocromico permite una dependencia direccional inferior.

- Los materiales fotocromicos de acuerdo con la presente invención pueden comprender adicionalmente un material orgánico en el cual se incorpora el indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano. Los materiales orgánicos adecuados incluyen,  
 45 por ejemplo, un material polimérico, oligomérico o monomérico. Estos materiales fotocromicos pueden entonces usarse, por ejemplo y sin limitación, para formar artículos fotocromicos, tales como, elementos ópticos y composiciones de recubrimiento que pueden aplicarse a diversos sustratos. Como se usa en el presente documento, los términos "polímero" y "material polimérico" se refiere a homopolímero y copolímeros (por ejemplo, copolímeros al azar, copolímeros en bloque y copolímeros alternantes), así como mezclas y otras combinaciones de los mismos. Como se usa en el presente documento, los términos "oligómeros" y "material oligomérico" se refiere a una combinación de dos o más unidades de monómero que son capaces de reaccionar con unidad(es) de monómero adicional(es). Como se usa en el presente documento, el término "incorporado en" significa física y/o químicamente combinado con. Por ejemplo, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden combinarse físicamente con al menos una porción de un material orgánico, por ejemplo y sin limitación, mezclando o embebiendo el material fotocromico en el material orgánico; y/o químicamente combinado con al menos una porción de un material orgánico, por ejemplo y sin limitación, mediante copolimerización o, de otro modo, enlazando el material fotocromico al material orgánico.  
 50 55

- Además, se contempla que los materiales fotocromicos de acuerdo con la presente invención pueden usarse cada uno solo en los artículos fotocromicos desvelados en el presente documento o pueden usarse en combinación con otros materiales fotocromicos. Por ejemplo, los materiales fotocromicos de la presente invención pueden usarse junto con materiales fotocromicos convencionales que tienen la absorción máxima en forma de estado activada dentro del intervalo de 300 a 1.000 nanómetros, por ejemplo, de 400 a 800 nanómetros. Además, los materiales fotocromicos de acuerdo con la presente invención se pueden usar junto con un material fotocromico convencional complementario polimerizable o compatibilizado, tal como, por ejemplo, los que se desvelan en los documentos de Patente de Estados Unidos con números 6.113.814 (de la col. 2, línea 39 a la col. 8, línea 41), y 6.555.028 (de la col. 2, línea 65 a la col.  
 60 65

12, línea 56).

Tal como se ha analizado anteriormente, los materiales fotocromicos pueden contener una mezcla de compuestos fotocromicos. Por ejemplo, se pueden usar mezclas de materiales fotocromicos para conseguir determinados colores activados, tales como, tales como un color gris casi neutro o un color pardo casi neutro. la patente de EE.UU. n.º 5.645.767, col. 12, línea 66 a col. 13, línea 19, que describe los parámetros que definen los colores gris y pardo neutro.

El material fotocromico puede incorporarse en una porción del material orgánico mezclando y/o uniendo el material fotocromico con el material orgánico o un precursor del mismo. Tal como se usa en el presente documento haciendo referencia a la incorporación de materiales fotocromicos en un material orgánico, los términos "mezcla" y "mezclado" significan que el material fotocromico se entremezcla o entrelaza con al menos una porción del material orgánico, pero no se une al material orgánico. Además, tal como se usa en el presente documento haciendo referencia a la incorporación de materiales fotocromicos en un material orgánico, los términos "unión" o "unido" significan que el material fotocromico se une a una parte del material orgánico o un precursor del mismo.

Cuando el material fotocromico comprende adicionalmente un material polimérico, ejemplos de materiales poliméricos que pueden usarse en el mismo incluyen, aunque de forma no limitativa: polímeros de monómeros de bis(carbonato de alilo); monómeros de dimetacrilato de dietilenglicol; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilenglicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol); monómeros de bismetacrilato de fenol etoxilado; monómeros de acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado, tal como, monómeros de triacrilato de propano trimetilol etoxilado; monómeros de acrilato de uretano; monómeros de vinilbenceno; y estireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polímeros monómeros polifuncionales, por ejemplo, mono-, di- o multi-funcionales, de acrilato y/o metacrilato; poli(metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), tal como, metacrilato de poli(metilo); poli(oxialquilen)dimetacrilato; poli(metacrilatos de fenol alcoxilado); acetato de celulosa; triacetato de celulosa; acetato propionato de celulosa; acetato butirato de celulosa; poli(acetato de vinilo); poli(alcohol de vinilo); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinilideno); poliuretanos; poliuretanos; policarbonatos termoplásticos; poliésteres; tereftalato de poli(etileno); poliestireno; poli(α-metilestireno); copolímeros de estireno y metacrilato de metilo; copolímeros de estireno y acrilonitrilo; polivinilbutiral; y polímeros de dialilideno pentaeritritol, particularmente copolímeros con monómeros de polioliol (carbonato de alilo), por ejemplo, dietilenglicol bis(carbonato de alilo), y monómeros de acrilato, por ejemplo, acrilato de etilo y acrilato de butilo. También se contemplan copolímeros de los monómeros mencionados anteriormente, combinaciones, y mezclas de los polímeros mencionados anteriormente y copolímeros con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos de red interpenetrantes.

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

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

Además, se apreciará por los expertos en la técnica que los materiales fotocromicos desvelados en el presente documento pueden comprender adicionalmente otros aditivos que ayudan en el procesamiento y/o rendimiento de la

composición o un recubrimiento o artículo derivado de esta. Ejemplos no limitantes de tales aditivos incluyen inhibidores de la polimerización, disolventes, estabilizadores de luz (tal como, pero sin limitación, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizadores de la luz, tales como, estabilizadores de luz de amina impedida (HALS)), estabilizadores térmicos, agentes de desmoldeo, agentes de control de reología, agentes de nivelación (tales como, pero sin limitación a, tensioactivos), eliminadores de radicales libres, promotores de la adhesión (tales como diacrilato de hexanodiol y agentes de acoplamiento) y combinaciones, y mezclas de los mismos.

Como se ha analizado anteriormente, la presente invención contempla adicionalmente artículo fotocromicos, tales como elementos ópticos, que comprenden un sustrato y cualquiera de los materiales fotocromicos que se desvelan en el presente documento, en contacto con al menos una porción del sustrato. Como se usa en el presente documento, el término "en contacto con" significa asociado con, bien directa o bien indirectamente a través de otro material o estructura. Además, como se usa en el contexto de un recubrimiento que está "sobre" una superficie u objeto, el término "sobre" significa que el recubrimiento objeto está conectado a la superficie u objeto de modo que el recubrimiento objeto está apoyado o soportado por la superficie y objeto. Por ejemplo, un recubrimiento que se encuentra "sobre" una superficie puede aplicarse directamente sobre la superficie o puede aplicarse sobre uno o más recubrimientos, al menos uno de los cuales se aplica directamente sobre la superficie.

Como se usa en el presente documento, el término "óptico" significa que pertenece o está asociado con la luz y/o la visión. Los elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden incluir, sin limitación, elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas, espejos y elementos de células de cristal líquidas. Como se usa en el presente documento, el término "oftálmico" significa que pertenece o está asociado con el ojo y la visión. Los ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctivas y no correctivas, incluyendo las lentes de visión sencilla o de visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas o no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger o mejorar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo sin limitación, lentes de contacto y otros elementos intraoculares, lentes de aumento, lentes protectoras, visores, gafas, así como, lentes para instrumentos ópticos (por ejemplo, cámaras y telescopios). Como se usa en el presente documento, el término "visualización" significa la representación visible o legible por máquinas de la información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Los ejemplos no limitantes de elementos y dispositivos de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, tales como, marcas de seguridad. Como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias para automóviles y para aeronaves, parabrisas, filtros, obturadores, e interruptores ópticos. Como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja de forma especular una gran fracción de luz incidente. Como se usa en el presente documento, la expresión "célula de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que puede ordenarse. Un ejemplo no limitante de un elemento de celda de cristal líquido es una pantalla de cristal líquido.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento el sustrato del artículo fotocromico comprende un material polimérico, el material polimérico puede estar en contacto con al menos una porción del sustrato incorporando el material fotocromico en al menos una porción del material polimérico del sustrato o incorporando el material fotocromico en al menos una porción del material oligomérico o monomérico a partir del cual el sustrato está formado. Por ejemplo, el artículo fotocromico puede estar formado a partir de un material fotocromico, tal como aquellos analizados anteriormente, mediante el método de moldeado in situ en donde el material polimérico se incorpora en al menos una porción del material polimérico del sustrato mezclando y/o enlazando el material fotocromico con al menos una porción del material polimérico antes de formar el sustrato o incorporando el material fotocromico en al menos una porción del material oligomérico o monomérico a partir del cual el material polimérico del sustrato se forma antes de formar el sustrato. El material fotocromico puede incorporarse de forma alternativa en el material polimérico del sustrato mediante imbibición. La imbibición y el método de moldeado in situ se analizan a continuación en más detalle.

El material fotocromico también puede estar en contacto con al menos una porción del sustrato del artículo fotocromico como parte de un recubrimiento que se aplica al menos a una porción del sustrato. Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento" se refiere a una estructura que comprende una o más capas completas o parciales (que pueden o pueden no tener una composición uniforme y/o espesor de secciona transversal) derivadas de composiciones fluidas. Las composiciones fluidas a partir de las cuales se pueden formar recubrimientos incluyen, por ejemplo, composiciones líquidas o en polvo, que pueden aplicarse al sustrato usando métodos tales como los que se analizan en el presente documento a continuación. En estos métodos de preparación, el sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero sin limitación, un sustrato de vidrio). Ejemplos de monómero y polímeros que pueden usarse para formar los sustratos poliméricos incluyen, aunque no de forma limitativa, a aquellos monómeros y polímeros analizados anteriormente que pueden ser útiles en la formación de composiciones fotocromicas que se desvelan en el presente documento.

El sustrato puede ser un sustrato oftálmico. Como se usa en el presente documento, el término "sustrato oftálmico" se refiere a lentes, lentes parcialmente formadas y preformas de lentes. Ejemplos no limitantes de materiales orgánicos a partir de los cuales pueden formarse sustratos oftálmicos incluyen, aunque no de forma limitativa, polímeros

reconocidos en la técnica que son útiles en la formación de moldeados transparentes u ópticamente claros para aplicaciones ópticas (tales como los que se han descrito previamente).

5 Otros ejemplos no limitantes de materiales orgánicos adecuados para su uso en la formación de sustratos incluyen tanto materiales orgánicos sintéticos como naturales, incluyendo sin limitación: materiales poliméricos opacos o translúcidos, tejidos naturales y sintéticos y materiales celulósicos. Ejemplos no limitantes de materiales inorgánicos adecuados para su uso en la formación de sustratos incluyen vidrio a base de óxido inorgánico, minerales, cerámica y metales. Por ejemplo, el sustrato puede ser una cerámica, metal o sustrato mineral que se ha pulido para formar una superficie reflectiva. En otras realizaciones no limitantes, puede depositarse un recubrimiento o capa reflectiva o de otro modo aplicarse a una superficie de un sustrato inorgánico y orgánico para hacerlo reflectante o aumentar su reflectividad.

15 El sustrato puede comprender un recubrimiento protector sobre la menos una porción de su superficie. Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento protector" se refiere a recubrimientos o películas que pueden prevenir el desgaste o abrasión, proporcionar una transición en propiedades desde un recubrimiento o película a otro, proteger frente a los efectos de químicos de reacción de polimerización y/o proteger frente al deterioro debido a condiciones medioambientales, tal como, humedad, calor, luz ultravioleta, oxígeno, etc. Por ejemplo, sustratos de lentes oftálmicas de policarbonato termoplástico disponibles en el mercado se venden a menudo con un recubrimiento resistente a la abrasión ya aplicado sobre sus superficies debido a que estas superficies tienden a arañarse, desgastarse o rayarse rápidamente. Un ejemplo de tal sustrato de lentes de policarbonato se vende con el nombre comercial de GENTEX (por Gentex Optics). Ejemplos no limitantes de recubrimientos resistentes a la abrasión incluyen, recubrimientos resistentes a la abrasión que comprenden silanos, recubrimientos resistentes a la abrasión que comprenden finas películas a base de acrilato curadas por radiación, recubrimientos resistentes a la abrasión basados en materiales inorgánicos, tal como, sílice, titanio y/o zirconio y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el recubrimiento protector puede comprender un primer recubrimiento de una fina película a base de acrilato curada por radiación y un segundo recubrimiento que comprende un silano. Ejemplos no limitantes de productos d recubrimientos protectores comerciales incluyen recubrimientos de SILVUE® 124 y HI-GARD®, disponibles en el mercado en SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, Inc., respectivamente.

30 El material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la presente invención se analizado anteriormente puede incorporarse en al menos una porción de una composición de recubrimiento antes de la aplicación de la composición de recubrimiento al sustrato o, como alternativa, se puede aplicar una composición de recubrimiento al sustrato, al menos parcialmente endurecido, y posteriormente el material fotocromático se puede embeber en al menos una porción del recubrimiento. Como se usa en el presente documento en referencia a recubrimientos, composiciones de recubrimiento o componentes de los mismos, los términos "fijar" y "fijación" están previstos para incluir procesos, tales como, pero sin limitación, curado, polimerización, reticulación, enfriamiento, y secado.

40 Ejemplos no limitantes de composiciones de recubrimiento en las que se pueden incorporar los materiales fotocromáticos incluyen, aunque no de forma limitativa, aquellas composiciones conocidas en la técnica por su uso en conexión con materiales fotocromáticos. Ejemplos no limitantes de composiciones de recubrimiento en las que se pueden incorporar materiales fotocromáticos incluyen las composiciones de recubrimiento que contienen monoisocianato desveladas en la patente de Estados Unidos n.º 6.916.537 ("la patente '537) y col. 3, líneas 1 a 12, que comprende (además de un material fotocromático) un producto de reacción (ejemplos no limitantes que se establecen en la Patente '537 t col. 7, líneas 4-37) de un poliol que comprende al menos un grupo carbonato (ejemplos no limitantes de los cuales se establecen en la Patente '537 en col. 7, línea 38 a la col. 8, línea 49) y un isocianato que comprende al menos un grupo isocianato reactivo y al menos un enlace doble polimerizable (ejemplos no limitantes de los cuales se establecen en la Patente '537 en la col. 8, línea 50 a col. 9, línea 44) y que comprende adicionalmente un monómero copolimerizable de adición (ejemplos no limitantes de los cuales se establecen en la Patente '537 en col. 11, línea 47 a la col. 20, línea 43).

50 Otros ejemplos no limitantes de composiciones de recubrimiento en las que se pueden incorporarse materiales fotocromáticos incluyen las composiciones de poli(urea-uretano) desveladas en la Patente de los Estados Unidos n.º 6.531.076, en col. 3, línea 4 a la col. 10, línea 49. Aún en otros ejemplos no limitantes de composiciones de recubrimiento en las que se pueden incorporarse materiales fotocromáticos incluyen las composiciones de poliuretano desveladas en la Patente de los Estados Unidos n.º 6.187.444, en col. 2, línea 52 a la col. 12, línea 15.

60 Aún otros ejemplos no limitantes de composiciones de recubrimiento en las que se pueden incorporarse materiales fotocromáticos incluyen las composiciones de recubrimiento poli(met)acrílico descritas en la Patente de los Estados Unidos n.º 6.602.603, en col. 2, línea 60 a col. 7, línea 50; las composiciones de recubrimiento de resina de aminoplast descritas en la patente de Estados Unidos N.º 6.506.488, en col. 2, línea 43 a col. 12, línea 23 y la Patente de Estados Unidos N.º 6.432.544, en col. 2, línea 32 a col. 14, línea 5; las composiciones de recubrimiento de polianhídrido descritas en la patente de Estados Unidos N.º 6.436.525, en col. 2, línea 15 a col. 11, línea 60; las composiciones de recubrimiento de resina de epoxi descritas en la patente de Estados Unidos N.º 6.268.055, en col. 2, línea 63 a col. 17, línea 3; y las composiciones de recubrimiento de alcoxiacrilamida descritas en la patente de Estados Unidos N.º 6.060.001, en col. 2, línea 6 a col. 5, línea 39.

Además, se apreciará por los expertos en la técnica que las composiciones de recubrimiento fotocromico pueden comprender adicionalmente otros aditivos que ayudan en el procesamiento y/o rendimiento de la composición o recubrimiento derivado de esta. Ejemplos no limitantes de tales aditivos incluyen fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de la polimerización, disolventes, estabilizadores de luz (tal como, pero sin limitación, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizadores de la luz, tales como, estabilizadores de luz de amina impedida (HALS)), estabilizadores térmicos, agentes de desmoldeo, agentes de control de reología, agentes de nivelación (tales como, pero sin limitación a, tensioactivos), eliminadores de radicales libres, promotores de la adhesión (tales como diacrilato de hexanodiol y agentes de acoplamiento) y combinaciones, y mezclas de los mismos.

5 UN al menos recubrimiento parcial que comprende el material fotocromico puede estar en contacto con al menos una porción de un sustrato de un artículo fotocromico, por ejemplo, aplicando una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromico a al menos una porción de una superficie del sustrato y al menos parcialmente estableciendo la composición de recubrimiento. Además, o como alternativa, el al menos recubrimiento parcial que comprende el material fotocromico puede conectarse al sustrato, por ejemplo, a través de uno o más recubrimientos al menos parciales. Por ejemplo, sin limitarse al presente documento, puede aplicarse una composición de recubrimiento parcial a una porción de la superficie del sustrato, al menos parcialmente endurecido y, posteriormente una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromico puede aplicarse sobre el recubrimiento adicional y al menos parcialmente endurecido. Métodos no limitantes de aplicación de composiciones de recubrimiento a sustratos se analizan en el presente documento a continuación.

10 Ejemplos no limitantes de recubrimientos adicionales y películas que pueden usarse junto con los artículos fotocromicos desvelados en el presente documento incluir recubrimientos de imprimación o de compatibilización; recubrimientos protectores, incluidos recubrimientos de transición, recubrimiento resistentes a la abrasión y otros recubrimientos que protegen frente a los efectos de químicos de reacción de polimerización y/o proteger frente al deterioro debido a condiciones medioambientales, tales como, humedad, calor, luz ultravioleta y/o oxígeno (por ejemplo, recubrimientos para escudar los UV y recubrimientos barrera de oxígeno); recubrimientos antirreflectantes; recubrimiento fotocromico convencional; recubrimientos polarizantes y películas extendidas polarizantes; y combinaciones de los mismos.

20 Ejemplos no limitantes de recubrimientos de imprimación o de compatibilización que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen recubrimientos que comprenden agentes de acoplamiento, al menos hidrolisatos parciales de agentes de acoplamiento y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, el término "agente de acoplamiento" se refiere a un material que tiene un grupo capaz de reaccionar, unirse y/o asociarse con un grupo sobre una superficie. Los agentes de acoplamiento de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden incluir organometálicos, tales como, silanos, titanatos, circonatos, aluminatos, aluminatos de circonio, hidrolisatos de los mismos y mezclas de los mismos. Como se usa en el presente documento, la frase "al menos hidrolisatos parciales de agentes de acoplamiento" se refiere que de algunos a todos de los grupos hidrolizables sobre el agente de acoplamiento están hidrolizados. Otros ejemplos no limitantes de recubrimientos de imprimación que son adecuados para su uso junto con las diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen aquellos recubrimientos de imprimación descritos en la patente de Estados Unidos n.º 6.025.026 y col. 3, línea 3 a col. 11, línea 40 y en la patente de Estados Unidos N.º 6.150.430 en la col. 2, línea 39 a la col. 7, línea 58.

30 Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento de transición" se refiere a un recubrimiento que ayuda en la creación de un gradiente en propiedades entre dos recubrimientos. Por ejemplo, aunque de manera no limitante en el presente documento, un recubrimiento de transición puede ayudar en la creación de un gradiente en dureza entre un recubrimiento relativamente duro (tal como, un recubrimiento resistente a la abrasión) y un recubrimiento relativamente blanco (tal como, un recubrimiento fotocromico). Ejemplos no limitantes de recubrimientos de transición incluyen finas películas a base de acrilato curadas por radiación tal como se describe en la Publicación de los EE.UU. n.º 2003/0165686 en los párrafos [0079]-[0173].

40 Como se usa en el presente documento, el término "recubrimiento resistente a la abrasión" se refiere a un material polimérico protector que demuestra una resistencia a la abrasión, por ejemplo, un polímero fabricado de monómero CR-39® disponible en PPG Industries, Inc, según se ha sometido a ensayo en un método comparable al Método de Ensayo Estándar ASTM F-735 para la Resistencia a la Abrasión de Plásticos Transparentes y Recubrimientos que Usan el Método de Arena Oscilante. Algunos ejemplos no limitantes de recubrimientos resistentes a la abrasión incluyen recubrimientos resistentes a la abrasión que comprenden organosilanos, organosiloxanos, recubrimientos resistentes a la abrasión basados en materiales inorgánicos, tales como, sílice, titanio y/o dióxido de circonio, y recubrimientos resistentes a la abrasión orgánicos del tipo que se pueden curar con luz ultravioleta.

50 Ejemplos no limitantes de recubrimiento antirreflectantes incluyen un recubrimiento monocapa o recubrimientos de múltiples capas de óxidos metálicos, fluoruros metálicos, u otros materiales tales, que se pueden depositar sobre los artículos que se desvelan en el presente documento (o sobre películas de autosoporte que se aplican a los artículos), por ejemplo, a través de deposición al vacío, pulverización por bombardeo, etc.

60 Ejemplos no limitantes de recubrimientos polarizantes y películas extendidas polarizantes incluyen, aunque no de

forma limitativa, a recubrimientos polarizantes (tales como los que se describen en el documento de Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos nº 2005/0151926), en los párrafos [0029]-[0116], y películas extendidas que comprenden compuestos dicróicos que se conocen en la técnica.

5 Tal como se ha analizado anteriormente, se puede formar un recubrimiento o película al menos parcial adicional sobre el sustrato antes de la formación del recubrimiento que comprende el material fotocromático sobre el sustrato. Por ejemplo, se puede formar un recubrimiento de imprimación o compatibilización sobre el sustrato antes de aplicar la composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático. Además, o como alternativa, se puede formar uno o más recubrimiento(s) al menos parcial adicional(es) sobre el sustrato después de formar el recubrimiento que  
10 comprende el material fotocromático sobre el sustrato, por ejemplo, como un recubrimiento superior sobre el recubrimiento fotocromático. Por ejemplo, se puede formar un recubrimiento de transición sobre el recubrimiento que comprende el material fotocromático y, a continuación, se puede formar un recubrimiento resistente a la abrasión sobre el recubrimiento de transición.

15 Por ejemplo, se proporciona un artículo fotocromático que comprende un sustrato (tal como, pero no limitado a, un sustrato de lente oftálmica planocóncava o planoconvexa), que comprende un recubrimiento resistente a la abrasión sobre al menos una porción de una superficie del mismo; un recubrimiento de imprimación o compatibilización sobre al menos una porción del recubrimiento resistente a la abrasión; un recubrimiento fotocromático que comprende un material fotocromático, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, sobre  
20 al menos una porción del recubrimiento de imprimación o compatibilización; un recubrimiento de transición sobre al menos una porción del recubrimiento fotocromático; y un recubrimiento resistente a la abrasión sobre al menos una porción del recubrimiento de transición. Además, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el artículo fotocromático también puede comprender, por ejemplo, un recubrimiento antirreflectante que se conecta a una superficie del sustrato y/o un recubrimiento o película polarizante que se conecta a una superficie del sustrato.

25 Cuando el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocromático puede conectarse a al menos una porción de un sustrato mediante fundido en molde. De acuerdo con esta realización, una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático, que puede ser una composición de recubrimiento líquida o una composición de recubrimiento en polvo, puede aplicarse a la superficie de un molde y se fija al menos parcialmente. Posteriormente,  
30 se puede fundir una solución o fundido de polímero, o una solución o mezcla oligomérica o monomérica, sobre el recubrimiento y se fija al menos parcialmente. Después de la fijación, el sustrato recubierto se retira del molde. Ejemplos no limitantes de recubrimientos en polvo en los que se pueden emplear los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes que se desvelan en el presente documento se exponen en el documento de Patente de Estados Unidos nº 6.068.797 de la col. 7, línea 50 a col. 19, línea 42.

35 Cuando el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico, tal como, por ejemplo, vidrio, el material fotocromático se puede conectar al menos a una porción de un sustrato mediante un proceso de recubrimiento. Ejemplos no limitantes de procesos de recubrimiento adecuados incluyen recubrimiento por rotación, recubrimiento por pulverización (por ejemplo, usando composiciones de recubrimiento líquido o en polvo), recubrimiento con cortina,  
40 recubrimiento con rodillo, recubrimiento mediante rotación y pulverización, recubrimiento por inmersión, sobremoldeado y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el material fotocromático se puede conectar al sustrato mediante sobremoldeado. En este caso, una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático (cuyos ejemplos de recubrimientos se analizan anteriormente) se puede aplicar a un molde y a continuación se puede colocar el sustrato del molde de modo que el sustrato entre en contacto con el recubrimiento haciendo que se extienda  
45 sobre al menos una porción de la superficie del sustrato. Posteriormente, la composición de recubrimiento se puede fijar al menos parcialmente y el sustrato recubierto se puede retirar del molde. Como alternativa, el proceso de sobremoldeado puede comprender la colocación del sustrato en un molde de modo que se defina una región abierta entre el sustrato y en molde, y a continuación, mediante la inyección de una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático en la región abierta. Posteriormente, la composición de recubrimiento se puede  
50 fijar al menos parcialmente y el sustrato recubierto se puede retirar del molde. El material fotocromático también se puede conectar a un sustrato mediante recubrimiento por rotación de una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromático sobre el sustrato, por ejemplo, girando el sustrato y aplicando la composición de recubrimiento al sustrato mientras que está girando y/o aplicando la composición de recubrimiento al sustrato y, posteriormente, girando el sustrato.

55 Además, o como alternativa, una composición de recubrimiento (con o sin un material fotocromático) puede aplicarse a un sustrato (por ejemplo, mediante cualquiera de los procesos de recubrimiento anteriores), la composición de recubrimiento puede fijarse al menos parcialmente y, a continuación, puede embeber un material fotocromático (como se ha descrito previamente) en el recubrimiento.

60 Tal como se ha analizado anteriormente, después de formar el recubrimiento fotocromático, al menos una porción del recubrimiento al menos parcial puede estar al menos parcialmente configurado. Por ejemplo, al menos parcialmente fijar al menos una porción del recubrimiento fotocromático puede comprender exponer el recubrimiento fotocromático a al menos una de radiación electromagnética y radiación térmica para al menos parcialmente secar, polimerizar y/o  
65 reticular uno o más componentes de la composición de recubrimiento.

5 Cuando el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico, tal como, por ejemplo, vidrio, el material fotocromico se puede aplicar al menos a una porción de un sustrato mediante laminación. Una película o lámina autoportante que comprende el material fotocromico puede adherirse o, de otro modo, conectarse a una porción del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. Opcionalmente, a continuación, puede aplicarse un recubrimiento protector sobre la película; o se puede aplicar un segundo sustrato sobre el primer sustrato y los dos sustratos se pueden laminar juntos (es decir, mediante aplicación de calor y presión) para formar un elemento en el que la película que comprende el material fotocromico se interpone entre los dos sustratos. Los métodos de formación de películas que comprenden un material fotocromico pueden incluir, por ejemplo y sin limitación, combinar un material fotocromico con una solución polimérica o solución o mezcla oligomérica, colar o extruir una película de la misma y, si es necesario, endurecer al menos parcialmente la película. Además, o como alternativa, se puede formar una película (con o sin un material fotocromico) y embeberse con el material fotocromico (tal como se ha analizado anteriormente).

15 Además, antes de conectar el material fotocromico a al menos una porción del sustrato mediante recubrimiento o laminación, un recubrimiento de imprimación o compatibilización (tales como los descritos anteriormente) puede formarse sobre al menos una porción de la superficie del sustrato para potenciar uno o más de la humectación, adhesión y/o compatibilidad química del recubrimiento fotocromico con el sustrato. Ejemplos no limitantes de recubrimientos de imprimación o de compatibilización y métodos de fabricación de los mismos se desvelan anteriormente. Aún adicionalmente, tal como se ha analizado anteriormente de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el sustrato puede comprender un recubrimiento resistente a la abrasión sobre la menos una porción de su superficie.

25 Antes de aplicar cualquier recubrimiento o película al sustrato, por ejemplo, antes de aplicar el material fotocromico a al menos una porción de la superficie del sustrato mediante recubrimiento y/o laminación o antes de aplicar un recubrimiento de imprimación o de compatibilización al sustrato, la superficie puede limpiarse y/o tratarse para proporcionar una superficie limpia y/o una superficie que puede potenciar la adhesión del recubrimiento fotocromico al sustrato. Limpieza y tratamientos eficaces pueden incluir, aunque no de forma limitativa, lavado ultrasónico con solución de jabón/detergente acuoso; limpieza con una mezcla acuosa de disolvente orgánico, por ejemplo, una mezcla 50:50 de isopropanol:agua o etanol:agua; tratamiento UV; tratamiento de gas activado, por ejemplo, tratamiento con plasma de baja temperatura o descarga de corona; y tratamiento químico que da como resultado hidroxilación de la superficie del sustrato, por ejemplo, atacar químicamente la superficie con una solución acuosa de hidróxido de metal alcalino, por ejemplo, hidróxido sódico o potásico, cuya solución también pueden contener un tensoactivo fluorado. En general, la solución de hidróxido de metal alcalino es una solución acuosa diluida, por ejemplo, del 5 al 40 por ciento en peso, más normalmente del 10 al 15 por ciento en peso, tal como, del 12 por ciento en peso, de hidróxido de metal alcalino. Véanse, por ejemplo, la patente de EE.UU. n.º 3.971.872, columna 3, líneas 13 a 25; la patente de EE.UU. n.º 4.904.525, columna 6, líneas 10 a 48; y la patente de Estados Unidos n.º 5.104.692, columna 13, líneas 10 a 59, que describe tratamientos de superficie de materiales orgánicos poliméricos.

40 El tratamiento de superficie del sustrato puede ser un tratamiento de plasma a baja temperatura. Aunque sin limitarse al presente documento, este método permite el tratamiento de la superficie para potenciar la adhesión de un recubrimiento formado sobre la misma y puede ser un modo limpio y eficaz para alterar la superficie física, por ejemplo, dando rugosidad y/o alterando químicamente la superficie sin afectar el resto del artículo. Gases inertes, tales como, argón y gases reactivos, tales como, oxígeno, pueden usarse como el gas de plasma. Los gases inertes pueden dar rugosidad a la superficie, mientras que los gases reactivos, tales como, oxígeno pueden tanto dar rugosidad como alterar químicamente la superficie expuesta al plasma, por ejemplo, produciendo unidades de hidroxilo o carboxilo sobre la superficie. De acuerdo con una realización no limitante, puede usarse oxígeno como el gas de plasma. Aunque sin limitarse al presente documento, se considera que el oxígeno proporciona una ligera, aunque eficaz, rugosidad física a la superficie junto con una ligera, aunque eficaz, modificación química de la superficie. Como apreciarán los expertos en la materia, el grado de rugosidad de la superficie y/o modificación química será una función del gas de plasma y las condiciones de funcionamiento de la unidad de plasma (incluida la longitud del tiempo de tratamiento).

50 La superficie del sustrato sometido al tratamiento de plasma puede estar a temperatura ambiente o puede precalentarse ligeramente antes o durante el tratamiento de plasma. La temperatura de la superficie a someter al tratamiento de plasma puede mantenerse a una temperatura por debajo de la temperatura en la que la superficie se vería afectada negativamente por el plasma (distinta del aumento previsto en el área superficie por la rugosidad y ligera modificación química). Un experto en la técnica puede seleccionar fácilmente las condiciones de funcionamiento de la unidad de plasma, *vis-à-vis*, el sustrato plástico tratado, para conseguir una mejora en la adhesión de una película/recubrimiento superpuesta sobre la superficie tratada con plasma.

60 Diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento contemplan adicionalmente el uso de diversas combinaciones de los métodos anteriores para formar artículos fotocromicos. Por ejemplo, un material fotocromico puede estar en contacto con un sustrato mediante la incorporación en un material orgánico a partir del cual está formado el sustrato (por ejemplo, usando el método de moldeado in situ y/o embebido), y posteriormente, un material fotocromico (que puede ser el mismo o distinto del material fotocromico anteriormente mencionado) puede conectar se a una porción del sustrato usando los métodos de fundido en molde, recubrimiento y/o laminación descritos anteriormente.

Los materiales fotocromicos descritos en el presente documento pueden usarse en cantidades (relaciones) de modo que el material orgánico o sustrato sobre los que se incorporan los materiales fotocromicos o, de otro modo, se conectan muestran propiedades ópticas deseadas. Por ejemplo, la cantidad y tipos de materiales fotocromicos puede seleccionarse de modo que el material orgánico o sustrato puede ser sustancialmente claro o incoloro cuando el material fotocromico se encuentra en la forma de estado básico y puede mostrar un color resultante deseado cuando el material fotocromico se encuentra en la forma de estado activado. La cantidad precisa del material fotocromico a utilizar en las diversas composiciones fotocromicas, recubrimientos fotocromicos y composiciones de recubrimiento, así como artículos fotocromicos descritos en el presente documento no es importante siempre y cuando se use una cantidad suficiente para producir el efecto deseado. Debe apreciarse que la cantidad particular del material fotocromico usado puede depender de varios factores, tales como, pero sin limitación, las características de absorción del material fotocromico, el color y la intensidad del color deseado cuando se activa y el método usado para incorporar o conectar el material fotocromico al sustrato. Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, la cantidad del material fotocromico que puede incorporarse en un material orgánicos puede variar del 0,01 al 40 por ciento en peso basándose en el peso del material orgánico.

La presente invención se entenderá mejor cuando se lea junto con los siguientes ejemplos no limitantes. Los procedimientos expuestos en los Ejemplos a continuación no están previstos para ser limitantes en el presente documento, como los expertos en la técnica apreciarán que modificaciones a los procedimientos establecidos en los Ejemplos, así como otros procedimientos no descritos en los Ejemplos, pueden ser útiles en la preparación de materiales fotocromicos de acuerdo con la presente invención.

### **Ejemplos**

En la Parte 1 de los Ejemplos, los procedimientos de síntesis usados para fabricar materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se establecen en los Ejemplos 1-2 y los procedimientos usados para fabricar materiales fotocromicos comparativos se describen en los Ejemplos comparativos 1-2. En la Parte 2, se describe la preparación de los chips de ensayo y procedimientos de ensayo. En la Parte 3, se describen los resultados del ensayo.

### **30 Parte 1: MATERIALES FOTOCRÓMICOS - SÍNTESIS**

#### **Ejemplo 1**

##### Etapa 1

Se combinó cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo (200 gramos), 1,2-dimetoxibenzeno (128 ml) y diclorometano (1800 ml) en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió cloruro de estaño (IV) (168 ml) a la mezcla de reacción lentamente gota a gota durante más de 45 minutos. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 11 horas. Posteriormente se enfrió a temperatura ambiente y se vertió lentamente en una mezcla de 200 ml de ácido clorhídrico y 1.800 ml de agua con hielo. Las capas se separaron en fases. La capa orgánica se lavó con 4 porciones de agua (1 l cada una) y a continuación con 1,5 l del 20 % de hidróxido sódico acuoso saturado (p/v). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y, a continuación, se concentró por evaporación rotatoria. El residuo se recrystalizó en 1 l de acetato de etilo al 15 % / 85 % de hexanos. El sólido cristalino se recogió mediante filtración al vacío proporcionando 132 gramos de 3,4-dimetoxi-4'-trifluorometilbenzofenona. Este material no se purificó más y se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 2

Se combinó 3,4-dimetoxi-4'-trifluorometilbenzofenona de la Etapa 1 (129 gramos), *tert*-butóxido de potasio (93,5 gramos), y tolueno (1290 ml) en un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió dimetil succinato (95 ml) a la mezcla de reacción gota a gota durante más de 45 minutos. Después, la mezcla de reacción se calentó a 60 °C durante 3 horas. Después de la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se vertió en agua enfriada con hielo (1500 ml). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se lavó con 2 porciones de éter etílico (1 l cada una). Las capas orgánicas se descartaron y la capa acuosa se acidificó con ácido clorhídrico concentrado a un pH 1. Se añadió acetato de etilo (1 l) mientras que se agitaba y a continuación las capas se separaron en fases. La capa acuosa se extrajo con 2 porciones de acetato de etilo (1 l cada una). Las capas orgánicas se combinaron y secaron sobre sulfato de magnesio y, a continuación, se concentraron posteriormente por evaporación rotatoria. El sólido naranja resultante se suspendió en 1 l de acetato de etilo al 15 % / 85 % de hexanos. Se recogió el sólido mediante filtración al vacío proporcionando 166 gramos de una mezcla de (E y Z) ácido 3-metoxicarbonil-4-(4-trifluorometil)fenil-4-(3,4-dimetoxifenil)-3-butenico. Este material no se purificó más y se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 3

El producto de la Etapa 2 (una mezcla de (E y Z) ácido 3-metoxicarbonil-4-(4-trifluorometil)fenil-4-(3,4-dimetoxifenil)-3-butenico, 84 gramos) y anhídrido acético (252 ml) se combinaron en un matraz de reacción y se calentaron a reflujo durante 5 horas. Después de la refrigeración a temperatura ambiente, la mezcla de reacción se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo se disolvió en acetato de etilo (500 ml) y se vertió posteriormente en una mezcla de bicarbonato de sodio acuoso saturado y hielo (2 l). Las capas se separaron en fases. La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró por evaporación rotatoria. El residuo resultante se recrystalizó en 500 ml de *tert*-butil éter de metilo al 60 % / 40 % de hexanos. El sólido cristalino se recogió mediante filtración al vacío proporcionando 35 gramos de 1-(4-trifluorometilfenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno y 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6-trifluorometilnaftaleno. Este material no se purificó más y se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 4

La mezcla de la Etapa 3 (1-(4-trifluorometilfenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno y 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6-trifluorometilnaftaleno, 64 gramos) se pesó en un matraz de reacción con una atmósfera de nitrógeno y se añadieron 1280 ml de tetrahidrofurano de anhídrido. Se añadió una solución 3,0M de cloruro de metil magnesio en tetrahidrofurano (286 ml) a la mezcla de reacción durante 1 hora. La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 3,5 horas. Después de la refrigeración a temperatura ambiente la mezcla de reacción se vertió lentamente en cloruro de amonio acuoso y hielo (1,5 l) mientras se agitaba. Las capas se separaron en fases y, a continuación, la capa acuosa se extrajo con 2 porciones de acetato de etilo (1 l cada una). Las capas orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato sódico acuoso (1,5 l). La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio y se concentró por evaporación rotatoria a un sólido de color rosa. El sólido se suspendió en 15 % de acetato de etilo / 85 % de hexanos y se recogió mediante filtración al vacío proporcionando 52 gramos de 1-(4-trifluorometilfenil)-2-(dimetilhidroximetil)-4-hidroxi-6,7-dimetoxinaftaleno y 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-(dimetilhidroximetil)-4-hidroxi-6-trifluorometilnaftaleno. Este material no se purificó más y se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 5

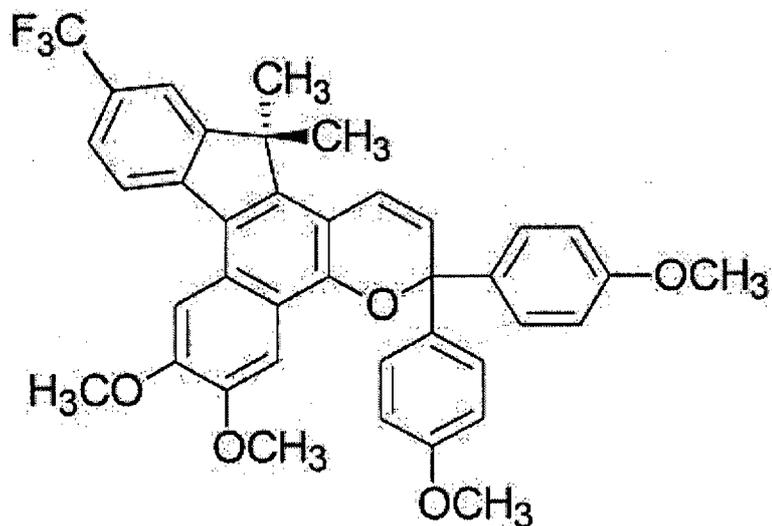
Los productos de la Etapa 4 (1-(4-trifluorometilfenil)-2-(dimetilhidroximetil)-4-hidroxi-6,7-dimetoxinaftaleno y 1-(3,4-dimetoxifenil)-2-(dimetilhidroximetil)-4-hidroxi-6-trifluorometilnaftaleno, 51,7 gramos) se colocaron en un matraz de reacción equipado con una trampa Dean-Stark y se añadieron 775 ml de tolueno. La mezcla de reacción se agitó bajo una atmósfera de nitrógeno y se añadió ácido sulfónico de dodecibenceno (8,3 gramos). La mezcla de reacción se calentó a temperatura de reflujo durante 5 horas. Después de la refrigeración a temperatura ambiente la mezcla de reacción se concentró mediante evaporación rotatoria. El sólido de color pardo resultante se suspendió en 300 ml de acetato de etilo al 15 % / 85 % de hexanos. El sólido se recogió mediante filtración al vacío proporcionando 35,1 gramos de 2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-trifluorometil-7H-benzo[C]fluoren-5-ol. Este material no se purificó más y se usó directamente en la siguiente etapa.

Etapa 6

El producto de la Etapa 6 (2,3-dimetoxi-7,7-dimetil-9-trifluorometil-7H-benzo[C]fluoren-5-ol (8,8 gramos), 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (7,9 gramos) realizados de acuerdo con el procedimiento del Ejemplo 1, Etapa 1 de la Patente de los Estados Unidos 5.458.814 y diclorometano (175 ml) se combinaron en un matraz de reacción, A esto se añadió ácido trifluoroacético (260 mg) y ácido p-toluenosulfónico (215 mg). La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas y a continuación se lavó con 50 % de NaHCO<sub>3</sub> acuoso saturado (200 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de magnesio anhidro y se concentró por evaporación rotatoria. El residuo resultante se purificó por cromatografía en columna sobre gel de sílice (450 gramos) eluyendo con 15 % de hexanos / 85 % de diclorometano. Las fracciones que contenían el producto se combinaron y concentraron por evaporación

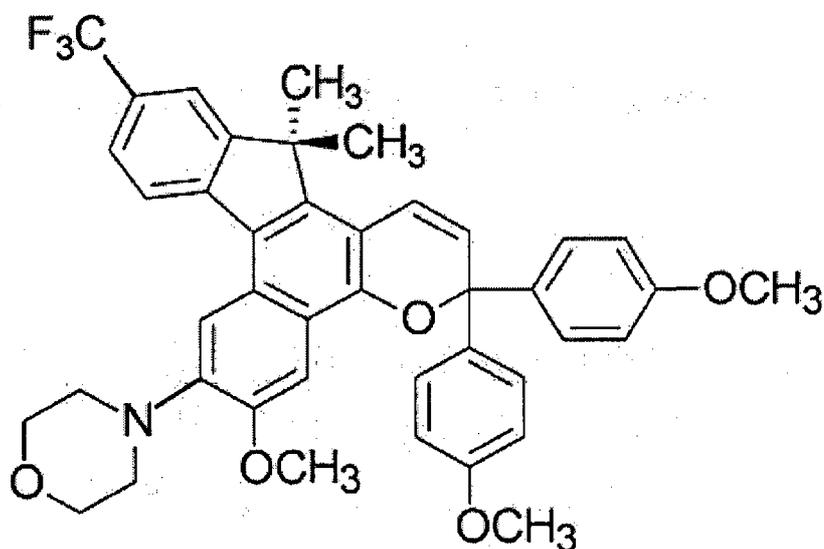
rotatoria. El sólido resultante se suspendió en metanol y se recogió por filtración al vacío proporcionando 10,8 gramos de un sólido de color verde. La espectrometría de masas y análisis RMN muestran que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano tal como se muestra a continuación.

5



### Ejemplo 2

- 10 Se combinó morfolina (1,4 ml) y tetrahidrofurano anhídrido (100 ml) en un matraz de reacción. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente bajo una atmósfera de nitrógeno y se añadió una solución de n-butilio (2,5M en hexanos, 6,2 ml) gota a gota durante 10 minutos. Después de agitar durante 5 minutos, se añadió 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano del Ejemplo 1 Etapa 5 (5 g) al matraz de reacción. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se vertió en una solución de cloruro sódico acuoso saturado y, a continuación, se acidificó con ácido clorhídrico concentrado hasta que resultó ácido. Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con porciones de 100 ml de éter dietílico. Las porciones orgánicas se combinaron y se lavaron con cloruro sódico acuoso saturado (200 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró por evaporación rotatoria. El sólido de color pardo resultante se suspendió en mezcla de éter de dietilo caliente / hexano (1:1), se enfrió a temperatura ambiente, se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con mezcla de éter de dietilo frío / hexano (1:1) proporcionando 4,8 gramos de un sólido de color blanco. La espectrometría de masas y análisis RMN muestran que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano tal como se muestra a continuación.



25

### Ejemplo comparativo 1

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 1 excepto en que se usó cloruro de benzoilo en lugar de cloruro de 4-trifluorometilbenzoilo. La espectrometría de masas y análisis RMN muestran que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H, 13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano

### Ejemplo comparativo 2

Se siguió el procedimiento del Ejemplo 2 excepto en que se usó el Ejemplo comparativo 1 en lugar del Ejemplo 1. La espectrometría de masas y análisis RMN muestran que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

### Parte 2: PREPARACIÓN DE CUADRADO DE ENSAYO FOTOCRÓMICO

Se evaluó el rendimiento fotocromático de los materiales fotocromáticos de los Ejemplos 1-2 y Ejemplos comparativos 1-2 del siguiente modo. Una cantidad del material fotocromático a someter a ensayo, calculada para proporcionar una solución de  $1,5 \times 10^{-3}$  M, se añadió a un matraz que contenía 50 gramos de una mezcla de monómeros de 4 partes de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado (BPA 2EO DMA), 1 parte de dimetacrilato de poli(etilenglicol) 600 y 2,2'-azobis(2-metil propionitrilo) (AIBN) al 0,033 por ciento en peso. El material fotocromático se disolvió en la mezcla monomérica por agitación y calentamiento ligero. Después se obtuvo una solución transparente, se desgasificó al vacío antes de verterse en un molde de lámina plana que tenía una dimensión interior de 2,2 mm x 15,24 cm (6 pulgadas) x 15,24 cm (6 pulgadas). El molde se cerró y se colocó en un horno programable de flujo de aire horizontal, un horno programable 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 y, a continuación, bajarla a 60 °C durante al menos 2 horas. A continuación, se abrió el molde, se cortó la lámina de polímero usando una sierra de hoja de diamante en 5,1 cm (2 pulgadas) de cuadrado de ensayo.

Los cuadrados de ensayo fotocromáticos preparados según se ha descrito anteriormente se sometieron a ensayo para su respuesta fotocromática sobre un banco óptico. Antes del ensayo en el banco óptico, los cuadrados de ensayo fotocromático se expusieron a luz ultravioleta de 365 nm durante aproximadamente 15 minutos para hacer que el material fotocromático se transformara desde la forma de estado básico a una forma de estado activado y, a continuación, se colocó en un horno a 75 °C durante aproximadamente 15 minutos para dejar que el material fotocromático volviera a la forma de estado básico. Los cuadrados de ensayo se enfriaron entonces a temperatura ambiente, se expusieron a luz ambiente fluorescente durante al menos 2 horas y, a continuación, se mantuvieron cubiertos (es decir, en un entorno oscuro) durante al menos 2 horas antes de someterlos a ensayo en un banco óptico mantenido a 23 °C (73 °F). El banco se ajustó con una lámpara de arco de xenón de 300 vatios, un obturador controlado remoto, un filtro de Melles Griot KG2 que modifica las longitudes de onda UV e IR y actúa como un disipador térmico, filtro(s) de densidad neutral y un soporte de muestras, situados dentro de un baño de agua, en el cual el cuadrado a someter a ensayo se insertó. Un haz de luz colimado desde una lámpara de tungsteno se pasó a través del cuadrado en un pequeño ángulo (aproximadamente 30°) normal al cuadrado. Después de pasar a través del cuadrado, la luz desde la lámpara de tungsteno se dirigió a una esfera de recogida, en donde la luz se mezcló en un espectrómetro de Ocean Optics S2000 donde el espectro del haz de medición se recogió y analizó. La  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  es la longitud de onda en el espectro visible al que tiene lugar la absorción máxima de la forma de estado activado del compuesto fotocromático en un cuadrado de ensayo. La longitud de onda  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  se determinó ensayando los cuadrados de ensayo fotocromáticos en un espectrómetro UV-Visible Varian Cary 300; también puede calcularse a partir del espectro obtenido por el espectrómetro S2000 en el banco óptico.

La densidad óptica saturada ("DO Sat") para cada cuadrado de ensayo se determinó abriendo el obturador desde la lámpara de xenón y midiendo la transmitancia después de exponer el chip de ensayo a radiación UV durante 30 minutos. La  $\lambda_{\text{máx-vis}}$  en la DO Sat' se calculó desde los datos activados medidos por el espectrómetro S2000 en el banco óptico. La primera media vida de desvanecimiento (" $T_{1/2}$ ") es el intervalo de tiempo en segundos para la absorbancia de la forma de estado activado del material fotocromático en los cuadrados de ensayo en alcanzar una mitad del valor de absorbancia de DO Sat' a temperatura ambiente (22,7 °C) (73 °F), después de eliminar la fuente de luz de activación.

### Parte 3: ENSAYO Y RESULTADOS

Los resultados de los materiales fotocromáticos sometidos a ensayo se enumeran a continuación en la Tabla 1.

Tabla 1: Datos de ensayo fotocromático

Ejemplo	$\lambda_{\text{max}}$ (nm) Visible	Sat. DO	Blanqueo $T_{1/2}$ (s)
1	455	0,68	107
CE 1	451	1,27	236
2	477	1,08	135
CE2	471	1,68	337

Estos resultados muestran que la velocidad de desvanecimientos es significativamente más rápida en los materiales fotocromicos de la presente invención frente a cada Ejemplos comparativos que no tiene un sustituyente en la posición 11.

5 Mientras que se han descrito anteriormente realizaciones particulares de la presente invención para fines ilustrativos, resultará evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosas variaciones de los detalles de la presente invención sin alejarse de la invención tal como se define en las reivindicaciones adjuntas.

## REIVINDICACIONES

1. Un material fotocromico que está esencialmente libre de grupos polimerizables insaturados, comprendiendo dicho material fotocromico:

a) un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;

b) un grupo aceptor de electrones, no conjugante que comprende un grupo  $\alpha$ -haloalquilo,  $\alpha,\alpha$ -dihaloalquilo, trihalometilo, un grupo perhaloalquilo ( $C_2-C_{10}$ ), un grupo perhaloalcoxi o el grupo  $-O-C(O)-R$ , en donde R es un grupo lineal o ramificado seleccionado entre alquilo  $C_1-C_{10}$ , haloalquilo  $C_1-C_{10}$  o perhaloalquilo  $C_1-C_{10}$  enlazado en la posición 11 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y

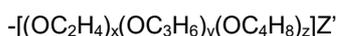
c) dos grupos enlazados en la posición 13 del indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, siempre y cuando dichos grupos no se combinen para formar un grupo espirociclico.

2. El material fotocromico de la reivindicación 1 en donde el grupo aceptor de electrones, no conjugante comprende un grupo trifluorometilo.

3. El material fotocromico de la reivindicación 1 en donde cada uno de los dos grupos enlazados en la posición 13 comprenden independientemente un grupo alquilo ( $C_1-C_6$ ), un grupo alcoxi ( $C_1-C_6$ ), un hidroxialquilo ( $C_1-C_6$ ) o el grupo T polialcoxilatado representado por la fórmula:



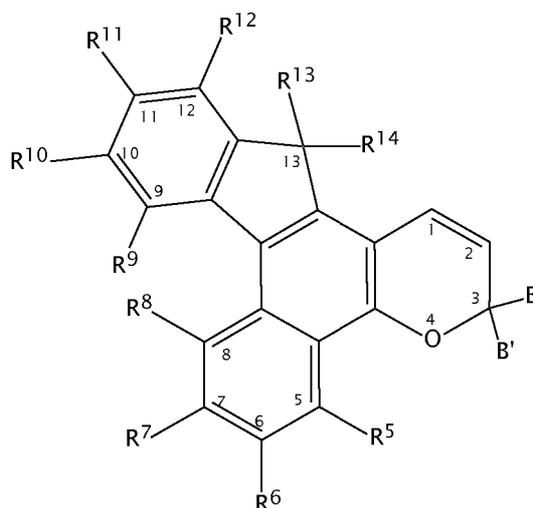
o



en donde -Z es  $-C(O)-$  o  $-CH_2-$  y Z' es hidroxilo, epoxi o alcoxi  $C_1-C_3$  y letras x, y y z son cada uno un número entre 0 y 50 y la suma de x, y y z es entre 2 y 50.

4. El material fotocromico de la reivindicación 1 en donde el material fotocromico tiene un espectro de absorción de forma cerrada para la radiación electromagnética que está batocromicamente desplazado en comparación con un espectro de absorción de forma cerrada para radiación electromagnética de un material fotocromico que comprende un indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano comparable sin el grupo aceptor de electrones, no conjugante en la posición 11 del mismo.

5. El material fotocromico de la reivindicación 1, mediante el cual dicho material fotocromico se representa por:



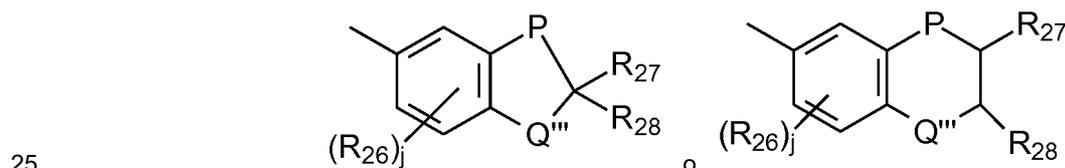
en donde:

cada uno de B y B' es independientemente:

- un grupo metalocenoilo;

- un grupo arilo que está mono-sustituido con un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización; - 9-julolidinilo, un grupo heteroaromático sin sustituir, mono-, di o tri-sustituido seleccionado entre fenilo y naftilo, un grupo heteroaromático sin sustituir, mono- o disustituido seleccionado entre piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo,

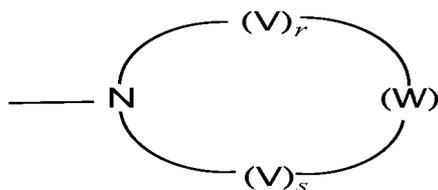
5 benzopiridilo, indolinilo o fluorenilo, en donde los sustituyentes arilo y heteroaromáticos son cada uno independientemente: hidroxilo, arilo, mono- o dialcoxiarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), mono- o dialquilarilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), haloarilo, cicloalquilarilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), arilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), arilalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), ariloxi, ariloxialquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), ariloxialcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>),  
 10 mono- o dialquilaril (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), mono- o dialcoxiaril (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), mono- o dialquilaril (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), mono- o dialcoxiaril (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), amino, mono- o dialquilamino (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidino, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>), halógeno o -C(=O)R<sup>22</sup>, en donde R<sup>22</sup> es -OR<sup>23</sup>, -N(R<sup>24</sup>)R<sup>25</sup>, piperidino o morfolino, en donde R<sup>23</sup> es alilo, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilo, fenilo sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilo sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> alcoxi(C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>)alquilo o haloalquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> y R<sup>24</sup> y R<sup>25</sup> son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub> o un fenilo sustituido o sin sustituir, en donde dichos sustituyentes de fenilo son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;  
 15 - un grupo sin sustituir o mono-sustituido elegido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolidino, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, en donde dichos sustituyentes son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo o halógeno;  
 - un fenilo 4-sustituido, siendo el sustituyente un resto de ácido dicarboxílico o derivado del mismo, un resto de diamina o derivado del mismo, un resto de alcohol amino o derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -(CH<sub>2</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>]<sub>f</sub>-, en donde e es un número entero que varía de 2 a 6 y f es un número entero que varía de 1 a 50 y en donde el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocromático;  
 20 - un grupo representado por:



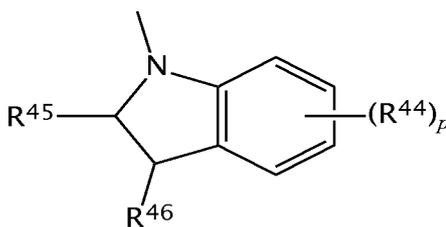
en donde P es -CH<sub>2</sub>- o -O-; Q<sup>'''</sup> es -O- o nitrógeno sustituido, siendo los sustituyentes de nitrógeno hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o acilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, con la condición de que cuando Q<sup>'''</sup> es nitrógeno sustituido, P es -CH<sub>2</sub>-; cada R<sup>26</sup> es independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, hidroxilo o halógeno; R<sup>27</sup> y R<sup>28</sup> son cada uno independientemente hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>; y j es un número entero de 0 a 2; o  
 30 - B y B' tomados juntos forman un fluoren-9-ilideno o un fluoren-9-ilideno mono- o disustituido, en donde dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> o halógeno;

35 R<sup>5</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>12</sup> cada uno independientemente comprende:

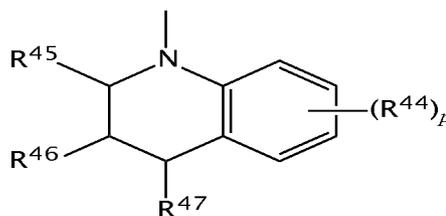
- hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, cloro, flúor, bromo, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> o un fenilo sin sustituir, mono- o disustituido, en donde dichos sustituyentes de fenilo son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;  
 - -OR<sup>40</sup> o -OC(=O)R<sup>40</sup>, en donde R<sup>40</sup> es hidrógeno, amina, alquilenglicol, polialquilenglicol, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), fenilalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>) sustituido con monoalcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>)-alquilo (C<sub>2</sub>-C<sub>4</sub>), cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>7</sub> sustituido con monoalquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>) o un fenilo sin sustituir, mono- o disustituido, en donde dichos sustituyentes de fenilo son cada uno independientemente alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub> o alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>;  
 40 - un sustituyente reactivo o un sustituyente de compatibilización;  
 - un fenilo 4-sustituido, siendo el sustituyente un resto de ácido dicarboxílico o un derivado del mismo, un resto de diamina o un derivado del mismo, un resto de alcohol amino o un derivado del mismo, un resto de poliol o un derivado del mismo, -(CH<sub>2</sub>)-, -(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>- o -[O-(CH<sub>2</sub>)<sub>e</sub>]<sub>f</sub>-, en donde e es un número entero que varía de 2 a 6, y f es un número entero que varía de 1 a 50 y en donde el sustituyente está conectado a un grupo arilo de otro material fotocromático;  
 45 - N(R<sup>41</sup>)R<sup>42</sup>, en donde cada uno de R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> es independientemente hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, fenilo, naftilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo, fluorenilo, alquilarilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>, bicicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>16</sub>, tricicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>20</sub> o alcoxi (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>)-alquilo (C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>), o R<sup>41</sup> y R<sup>42</sup> se unen con el átomo de nitrógeno para formar un anillo hetero-bicicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> o un anillo hetero-tricicloalquilo C<sub>4</sub>-C<sub>20</sub>;  
 50 - un anillo que contiene nitrógeno representado por:  
 55



- 5 en donde cada -V- se elige independientemente para cada aparición de  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{R}^{43})-$ ,  $-\text{C}(\text{R}^{43})_2-$ ,  $-\text{CH}(\text{aril})-$ ,  $-\text{C}(\text{aril})_2-$  y  $-\text{C}(\text{R}^{43})(\text{aril})-$ , en donde cada  $\text{R}^{43}$  es independientemente alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$  y cada arilo es independientemente fenilo o naftilo; -W- es -V-, -O-, -S-,  $-\text{S}(\text{O})-$ ,  $-\text{SO}_2-$ ,  $-\text{NH}-$ ,  $-\text{N}(\text{R}^{43})-$  o  $-\text{N}(\text{aril})-$ ; s es un número entero comprendido de 1 a 3; y r es un número entero comprendido de 0 a 3, con la condición de que si r es 0, entonces -W- es el mismo que -V; - o un grupo representado por:



10 o



- 15 en donde cada  $\text{R}^{44}$  es independientemente alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , alcoxi  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , flúor o cloro; cada uno de  $\text{R}^{45}$ ,  $\text{R}^{46}$  y  $\text{R}^{47}$  es independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , fenilo, o naftilo, o  $\text{R}^{45}$  y  $\text{R}^{46}$  forman juntos un anillo de 5 to 8 átomos de carbono y p es un número entero comprendido de 0 a 3;

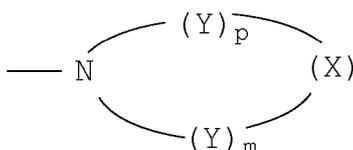
20  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  cada uno comprende independientemente un grupo donador de electrones de moderado a fuerte;  $\text{R}^{10}$  comprende cualquiera de los grupos analizados anteriormente con respecto a  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^8$ ,  $\text{R}^9$  y  $\text{R}^{12}$  o un grupo metalocenilo;

$\text{R}^{11}$  comprende un  $\alpha$ -haloalquilo,  $\alpha,\alpha$ -dihaloalquilo, trihalometilo, un grupo perhaloalquilo ( $\text{C}_2-\text{C}_{10}$ ), un grupo perhaloalcoxi o el grupo  $-\text{O}-\text{C}(\text{O})-\text{R}$ , en donde R es un grupo lineal o ramificado seleccionado entre alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ , haloalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$  o perhaloalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{10}$ ;

25  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  no forman un grupo espirocíclico y cada uno comprende independientemente un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

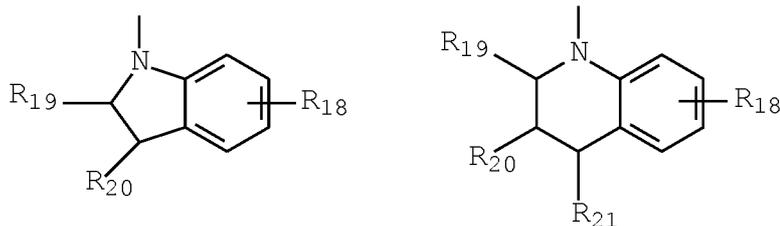
6. El material fotocromico de la reivindicación 5 en donde cada uno de  $\text{R}^6$  y  $\text{R}^7$  independientemente comprende:

- 30 (i) el grupo  $-\text{OR}^8$ , en donde  $\text{R}^8$  es fenilo (alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_3$ ), alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , fenilalquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_3$ ) sustituido con monoalquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), fenilalquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_3$ ) sustituido con monoalcoxi ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ), alcoxi ( $\text{C}_1-\text{C}_6$ ) alquilo ( $\text{C}_2-\text{C}_4$ ), cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_7$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_7$  sustituido con monoalquilo ( $\text{C}_1-\text{C}_4$ ), cloroalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , fluoroalquilo  $\text{C}_1-\text{C}_6$ , alilo o  $\text{R}^8$  es el grupo,  $-\text{CH}(\text{R}^9)\text{Q}''$ , en donde  $\text{R}^9$  es hidrógeno o alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_3$  y  $\text{Q}''$  es  $-\text{CN}$ ,  $-\text{COOH}$ ,  $-\text{COOCH}_3$ , o  $-\text{COOCH}_2\text{CH}_3$ ;
- 35 (ii)  $-\text{N}(\text{R}^{15})\text{R}^{16}$ , en donde  $\text{R}^{15}$  y  $\text{R}^{16}$  comprenden cada uno independientemente hidrógeno, alquilo  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , fenilo, naftilo, los grupos heteroaromáticos furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, benzopiridilo y fluorenilo, alquilarilo  $\text{C}_1-\text{C}_8$ , cicloalquilo  $\text{C}_3-\text{C}_{20}$ , bicicloalquilo  $\text{C}_4-\text{C}_{20}$ , tricicloalquilo  $\text{C}_5-\text{C}_{20}$  y alcoxialquilo  $\text{C}_1-\text{C}_{20}$ , en donde dicho grupo de arilo es fenilo o naftilo;
- (iii) un anillo que contiene nitrógeno representado por la siguiente fórmula gráfica:



en donde Y se selecciona del grupo que consiste en alquilo -CH<sub>2</sub>-, -CH(R<sup>17</sup>)-, -C(R<sup>17</sup>)(R<sup>17</sup>)-, -CH(aril)-, -C(aril)<sub>2</sub>-, y -C(R<sup>17</sup>)(aril)-, y X se selecciona entre el grupo que consiste en -Y-, -O-, -S-, -S(O)-, -S(O)<sub>2</sub>-, -NH-, -NR<sup>17</sup>- y -N-arilo, en donde R<sup>17</sup> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, dicho sustituyente de arilo es fenilo o naftilo, m es el número entero 1, 2 o 3 y p es el número entero 0, 1, 2 o 3, siempre y cuando p es 0, X es Y; o

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



en las que cada uno de R<sub>19</sub>, R<sub>20</sub> y R<sub>21</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>, fenilo, o naftilo, o los grupos R<sub>19</sub> y R<sub>20</sub> pueden juntarse para formar un anillo de 5 a 8 átomos de carbono; y R<sub>18</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, alcoxi C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, fluoro o cloro.

7. Un material fotocromico de la reivindicación 1 seleccionado entre:

- a) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- b) 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- c) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- d) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- e) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- f) 3-(4-morfolinofenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- g) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- h) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- i) 3,3-di-(4-(2-metoxietoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- j) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-etoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- k) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-butoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- l) 3,3-di-(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-morfolino-11-trifluorometil-13-butil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; y
- m) mezclas de los mismos.

8. Un artículo fotocromico que comprende:

- (a) un sustrato; y
- (b) un material fotocromico de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2 en contacto con al menos una porción del sustrato.

9. El artículo fotocromico de la reivindicación 8 en donde cada uno de los dos grupos enlazados en la posición 13 comprende independientemente un grupo alquilo o un grupo alcoxi.

10. El artículo fotocromico de la reivindicación 9 en donde el artículo fotocromico es un elemento óptico, siendo dicho elemento óptico al menos uno de un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo y un

elemento de célula de cristal líquida.

11. El artículo fotocromático de la reivindicación 10 en donde el elemento fotocromático es un elemento oftálmico, siendo dicho elemento oftálmico al menos uno de una lente correctora, una lente no correctora, una lente de aumento, una lente protectora, un visor, gafas de seguridad y una lente para un instrumento óptico.
- 5