

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 731 133**

51 Int. Cl.:

**C09K 9/02** (2006.01)

**C07D 311/78** (2006.01)

**C07D 311/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.02.2005 PCT/US2005/004728**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.03.2006 WO06022825**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2005 E 05713564 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019 EP 1776436**

54 Título: **Materiales fotocromicos**

30 Prioridad:

**30.07.2004 US 903770**

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

**14.11.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WANG, FENG;  
VAN GEMERT, BARRY;  
STEWART, KEVIN J.;  
KNOX, CAROL L.;  
CHOPRA, ANU y  
BROWN, PATRICK M.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 731 133 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Materiales fotocromicos

5 **Antecedentes**

Diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se refieren, en general, a materiales que tienen al menos un segmento flexible enlazado a los mismos y, más en particular, se refieren a materiales fotocromicos que comprenden al menos un monómero cíclico de anillo abierto enlazado a los mismos. Otras realizaciones no limitantes se refieren a composiciones fotocromicas y elementos ópticos, tales como, pero sin limitación, lentes oftálmicas, que incluyen los materiales fotocromicos desvelados.

Los materiales fotocromicos se pueden incorporar en materiales poliméricos para conferir las propiedades ópticas deseadas al material polimérico. Por ejemplo, los materiales fotocromicos se han incorporado con éxito en materiales poliméricos que se usan para formar lentes oftálmicas, así como recubrimientos poliméricos aplicados a las mismas. De manera típica, los materiales poliméricos en los que se incorporan los materiales fotocromicos son relativamente blandos y, por tanto, susceptibles a daños mecánicos, tales como el desgaste superficial y el rayado. Dado que, en general, resulta indeseable que determinados artículos de fabricación, tales como lentes oftálmicas, sean susceptibles a tales daños, a menudo se aplican uno o más "recubrimientos duros" a las superficies de los artículos para potenciar, entre otras cosas, su resistencia a la abrasión. Por ejemplo, Los recubrimientos duros se aplican habitualmente a las superficies de lentes oftálmicas formadas a partir de materiales poliméricos "blandos" para potenciar su resistencia a la abrasión.

Sin embargo, se ha observado que, en determinadas condiciones, los materiales fotocromicos tienen una tendencia a migrar del material polimérico blando al que se incorporan en tales otros recubrimientos duros. Dado que el rendimiento fotocromico de un material fotocromico (es decir, las velocidades de coloración (o activación) y decoloración del material fotocromico) está influenciado por el entorno local que rodea al material fotocromico, la migración puede deteriorar el rendimiento fotocromico. En términos generales, en un material fotocromico orgánico, el tiempo requerido para que se produzca la coloración o la decoloración tiende a aumentar con la dureza del entorno local que rodea al material fotocromico. Por tanto, cuando un material fotocromico migra de un entorno relativamente blando o flexible a un entorno relativamente duro o rígido, el rendimiento fotocromico del material puede deteriorarse. Como consecuencia, la migración puede dar como resultado una disminución de la utilidad de un material fotocromico, así como la de un recubrimiento o un artículo en el que se incorpore.

Un método para la reducción de la migración de un material fotocromico en un material polimérico es enlazar el material fotocromico al material polimérico. Por ejemplo, se han desvelado materiales fotocromicos que tienen segmentos de cadena orgánica relativamente corta que se pueden polimerizar en un material polimérico. Tales materiales fotocromicos tienen una tendencia reducida a migrar en el material polimérico debido a las restricciones físicas proporcionadas por el enlace del material fotocromico al material polimérico. Sin embargo, el enlace del material fotocromico al material polimérico usando tales segmentos de cadena orgánica corta puede tener el efecto de disminuir las velocidades de coloración y decoloración del material fotocromico en comparación con un material fotocromico similar que no está enlazado al material polimérico. De manera adicional, en algunos materiales fotocromicos, se prefiere colocar los segmentos de cadena orgánica corta en localizaciones que estén alejadas de la parte "activa" del material fotocromico, es decir, esa parte del material fotocromico que se somete a una transformación reversible de un estado a otro en la exposición a la radiación actínica. Es decir, en algunos materiales fotocromicos, si los segmentos de cadena se colocan demasiado cerca de la parte activa del material fotocromico, se puede perjudicar la capacidad del material fotocromico para transformarse. Como consecuencia, se puede disminuir el rendimiento fotocromico del material.

Otros métodos para la modificación de las velocidades de decoloración de los materiales fotocromicos se han centrado en la creación de un entorno relativamente "blando" alrededor del material fotocromico, de tal manera que el rendimiento fotocromico del material no se ve relativamente afectado por la dureza del material polimérico en el que se incorpora, en lugar de la reducción de la migración. Por ejemplo, se han desvelado materiales fotocromicos que son aductos de un resto fotocromico y al menos un grupo oligomérico colgante. Sin embargo, ya que tales materiales fotocromicos, en general, no se enlazan a los materiales poliméricos en los que se incorporan, la separación de fases se puede producir si los materiales fotocromicos no son compatibles con el material polimérico. Es decir, los materiales fotocromicos se pueden separar del material polimérico, lo que puede dar como resultado propiedades no deseables, tales como la turbidez y la fluorescencia, que pueden limitar la utilidad de los materiales en muchas aplicaciones en las que la transparencia es importante. El documento WO 2004/041961 desvela un compuesto fotocromico con un resto fotocromico y un grupo oligomero.

El documento WO 03/038009 desvela un material fotocromico que comprende una cantidad fotocromica de al menos un compuesto fotocromico, al menos un material que comprende al menos un grupo carbonato y al menos un grupo hidroxilo y al menos un material que contiene monoisocianato que tiene al menos un grupo insaturado y al menos otro monómero copolimerizable con el mismo.

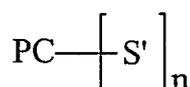
El documento WO 00/07040 desvela una lente con una película que se adhiere a al menos una superficie de dicha lente, comprendiendo dicha película resina de policarbonato, PCL y una cantidad positiva de un colorante fotocromático suficiente para conferir fotocromicidad a dicha lente.

- 5 Por consiguiente, resultaría ventajoso desarrollar materiales fotocromáticos que tengan tanto una tendencia reducida a migrar como velocidades de coloración y/o decoloración favorables que puedan incorporarse en diversos materiales poliméricos.

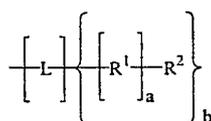
**Breve resumen de la invención**

- 10 Diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se refieren a materiales fotocromáticos. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un material fotocromático que comprende un producto de reacción de (a) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (b) un iniciador fotocromático.

- 15 Otra realización no limitante proporciona un material fotocromático representado por:

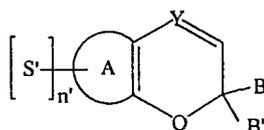


- 20 en el que (a) PC es un grupo fotocromático; (b) n es un número entero elegido de 1 a 8; y (c) cada S' se elige, de manera independiente para cada aparición, de un grupo representado por:

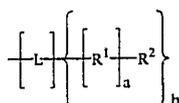


- 25 en el que (1) L es un grupo de unión elegido, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S- o L comprende un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión que se elige, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N-, y -S-; (2) 'a' es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 500; (3) R<sup>1</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de un monómero de éster cíclico de anillo abierto y un monómero de carbonato cíclico de anillo abierto; (4) R<sup>2</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de hidrógeno y un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo; y (5) b es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 20.

- 35 Otra realización no limitante proporciona un material fotocromático representado por:

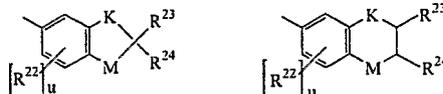


- 40 en el que (a) Y se elige de C y N; (b) A se elige de nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, indenonafto, nafto condensado con heterocíclico y benzo condensado con heterocíclico; (c) n' es un número entero elegido de 0 a 8, con la condición de que si n' es 0, al menos uno de B y B' comprenda el grupo S'; (d) S' está representado por:

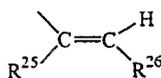


- 45 en el que (1) L es un grupo de unión elegido, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S- o L comprende un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión que se elige, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N-, y -S-; (2) 'a' es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 500; (3) R<sup>1</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de un monómero de éster cíclico de anillo abierto y un monómero de carbonato cíclico de anillo abierto; (4) R<sup>2</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de hidrógeno y un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo, en el que el residuo del al menos un grupo reactivo se elige de un acrilato, un alquilo, un alquil fosfonato, un alquildialcoxisililo, un alquiloilquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un arilo, una aziridina, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un isocianato, un isotiocianato, un epóxido, un éster, un halógeno, un grupo hidroxilo, un metacrilato, un propenil éter, un residuo de un monómero

cíclico de apertura de anillo, un trialcoxisililo, un tiirano, un tiol, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos; (5) b es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 20; y (e) B y B' se eligen, de manera independiente, de: (1) el grupo S'; (2) fenilo sustituido con mono-R<sup>17</sup> en el que R<sup>17</sup> está representado por uno de: -G[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>q</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>r</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>s</sub>]J y -[(OC<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>q</sub>(OC<sub>3</sub>H<sub>6</sub>)<sub>r</sub>(OC<sub>4</sub>H<sub>8</sub>)<sub>s</sub>]J, en el que -G se elige de -C(O)- y -CH<sub>2</sub>-, J se elige de alcoxi C1-C12 y un grupo polimerizable; q, r y s son, cada uno, un número entre 0 y 50 y la suma de q, r y s es entre 2 y 50; (3) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido; (4) 9-julolidinilo, un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido elegido de piridil furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo, cada uno de los sustituyentes de arilo y heteroaromáticos en (3) y (4) se eligen, de manera independiente, de: (i) hidroxilo; (ii) el grupo -C(O)R<sup>18</sup>, en el que R<sup>18</sup> se elige de -OR<sup>19</sup>, -N(R<sup>20</sup>)R<sup>21</sup>, piperidino y morfolino, en el que R<sup>19</sup> se elige de alilo, alquilo C1-C6, fenilo, fenilo sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenilo sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), alcoxi C1-C6 alquilo (C2-C4) y haloalquilo C1-C6; R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup>, cada uno, se eligen de alquilo C1-C6, cicloalquilo C5-C7, fenilo, fenilo mono-sustituido y fenilo di-sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo elegidos de alquilo C1-C6 y alcoxi C1-C6 y siendo dicho sustituyente de halo elegido de cloro y flúor; (iii) arilo, mono-alcoxiarilo (C1-C12), di-alcoxiarilo (C1-C12), mono-alquilarilo (C1-C12), di-alquilarilo (C1-C12), haloarilo, cicloalquilarilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7 alquilo (C1-C12), cicloalquilo C3-C7 alquilo (C1-C12), aril alquilo (C1-C12), aril alcoxi (C1-C12), ariloxi, ariloxi alquilo (C1-C12), ariloxi alcoxi (C1-C12), mono- o di-alquilaril (C1-C12) alquilo (C1-C12), mono- o di-alcoxiaril (C1-C12) alquilo (C1-C12), mono- o di-alquilaril (C1-C12) alcoxi (C1-C12), mono- o di-alcoxiaril (C1-C12) alcoxi (C1-C12), amino, mono-alquilamino (C1-C12), di-alquilamino (C1-C12), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C1-C12), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahydroquinolino, tetrahydroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C1-C12, haloalquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, mono-alcoxi (C1-C12) alquilo (C1-C12), acriloxi, metacriloxi y halógeno; (5) un grupo no sustituido o mono-sustituido elegido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes elegido, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, fenilo y halógeno; (6) un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en el que el sustituyente se elige de -(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>- y -O-(CH<sub>2</sub>)<sub>t</sub>-, en el que t es un número entero elegido de 1, 2, 3, 4, 5 y 6, estando el sustituyente conectado a un grupo arilo en otro material fotocromático; (7) un grupo representado por uno de:



en el que K se elige, de manera independiente, en cada fórmula de metileno y oxígeno y M se elige, de manera independiente, en cada fórmula de oxígeno y nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M sea nitrógeno sustituido, K sea metileno; siendo los sustituyentes de nitrógeno sustituido elegidos de hidrógeno, alquilo C1-C12 y acilo C1-C12; siendo cada R<sup>22</sup> elegido, de manera independiente para cada aparición, en cada fórmula de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, hidroxilo y halógeno; siendo R<sup>23</sup> y R<sup>24</sup>, cada uno, elegido, de manera independiente en cada fórmula de hidrógeno y alquilo C1-C12; y u es un número entero elegido de 0, 1 y 2; (8) alquilo C1-C12, haloalquilo C1-C12, alcoxi C1-C12 alquilo (C1-C12), cicloalquilo C3-C7, mono-alcoxi (C1-C12) cicloalquilo (C3-C7), mono-alquil (C1-C12) cicloalquilo (C3-C7), halo cicloalquilo (C3-C7) y bicicloalquilo C4-C12, con la condición de que tanto B como B' no se elijan de (8); y (9) un grupo representado por:



en el que R<sup>25</sup> se elige de hidrógeno y alquilo C1-C12 y R<sup>26</sup> se elige de un grupo no sustituido, mono- o di-sustituido elegido de naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en el que los sustituyentes se eligen, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12 y halógeno; o (10) B y B', tomados en conjunto, forman un fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono- o di-sustituido o un grupo espirocíclico elegido de anillos de hidrocarburos espiro-monocíclicos C3-C12 saturados, anillos de hidrocarburos espiro-bicíclicos C7-C12 saturados o anillos de hidrocarburos espiro-tricíclicos C7-C12 saturados, con la condición de que dicho grupo espirocíclico no sea norbornilideno o biciclo[3.3.1]9-nonilideno, siendo cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno elegido, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, halógeno o el grupo S'.

55 Otra realización no limitante proporciona un material fotocromático representado por:



- comprendiendo el al menos un material fotocromico (1) un grupo fotocromico y (2) al menos un segmento que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo enlazados al grupo fotocromico, siendo los monómeros cíclicos de apertura de anillo elegidos de ésteres cíclicos, carbonatos cíclicos, éteres cíclicos, siloxanos cíclicos y combinaciones de los mismos, en el que el al menos un segmento tiene un peso molecular numérico medio de al menos 1.000 g/mol; y en el que el material fotocromico, cuando se enlaza al material polimérico, tiene un valor de T1/2 que no es mayor que un valor de T1/2 de un material fotocromico correspondiente que carece de un segmento que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo.
- 5
- 10 Otra realización no limitante más proporciona un método para la inhibición de la migración de un material fotocromico en un material polimérico, comprendiendo el método el enlace del material fotocromico a al menos una parte del material polimérico, en el que el material fotocromico comprende (1) un grupo fotocromico y (2) al menos un segmento que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo enlazados al grupo fotocromico, siendo los monómeros cíclicos de apertura de anillo elegidos de ésteres cíclicos, carbonatos cíclicos, éteres cíclicos, siloxanos cíclicos y combinaciones de los mismos, en el que el al menos un segmento tiene un peso molecular numérico medio de al menos 1.000 g/mol.
- 15

- Otra realización no limitante proporciona un método para la elaboración de un material fotocromico que comprende: iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico, un carbonato cíclico, un éter cíclico y un siloxano cíclico, con un iniciador fotocromico que comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo, siendo el al menos un grupo funcional elegido de un alcohol, una amina, un ácido carboxílico, un silanol, un tiol y combinaciones, sales y complejos de los mismos.
- 20

## 25 **Breve descripción de varias vistas del/de los dibujo/s**

Diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se entenderán mejor cuando se lean junto con los dibujos, en los que:

- 30 las Fig. 1 y 4-6 son representaciones esquemáticas de diversas rutas para la preparación de materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento;
- las Fig. 2 y 3 son representaciones esquemáticas de diversas rutas para la preparación de iniciadores fotocromicos que pueden usarse junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento;
- 35 las Fig. 7(a)-7(c) representan materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

## **Descripción detallada**

- 40 Tal como se usan en la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, los artículos "un", "una" y "el", "la" incluyen referencias en plural, a menos que se limite de manera expresa e inequívoca a una referencia.

- De manera adicional, para los fines de la presente memoria descriptiva, a menos que se indique de otra manera, se debe entender que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otra propiedades o parámetros usados en la memoria descriptiva están modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique de otra manera, se debe entender que los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones. Como mínimo y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, los parámetros numéricos deben leerse teniendo en cuenta el número de dígitos significativos indicados y la aplicación de técnicas de redondeo habituales.
- 45
- 50

- Además, aunque los intervalos y parámetros numéricos que exponen el alcance amplio de la invención son aproximaciones, tal como se ha analizado anteriormente, los valores numéricos expuestos en la sección de Ejemplos se indican con la mayor precisión posible. Sin embargo, se debe entender que tales valores numéricos contienen de manera inherente determinados errores resultantes del equipo de medición y/o de la técnica de medición.
- 55

- Tal como se ha analizado anteriormente, los materiales fotocromicos se incorporan a menudo en materiales poliméricos para conferir las propiedades ópticas deseadas al material polimérico o un artículo de fabricación elaborado a partir del mismo. Además, tal como se ha analizado anteriormente, el rendimiento fotocromico (es decir, las velocidades de coloración y decoloración del material fotocromico) puede estar influenciado por el entorno que rodea al material fotocromico. Por tanto, cuando un material fotocromico orgánico migra de un entorno relativamente "blando" o "flexible" a un ambiente relativamente "duro" o "rígido", el rendimiento fotocromico del material puede verse afectado. Si bien el enlace del material fotocromico al material polimérico puede ayudar a reducir la migración, los intentos previos de hacerlo, en general, han dado como resultado una disminución del rendimiento fotocromico del material fotocromico en comparación con el del material fotocromico no enlazado y no migrado.
- 60
- 65

Aunque sin limitarse al presente documento, los polímeros rígidos o duros tienden a tener temperaturas de transición vítrea superiores a la temperatura ambiente, por ejemplo, de 23 °C; mientras que los polímeros que tienen temperaturas de transición vítrea inferiores a la temperatura ambiente tienden a ser blandos y flexibles. Aquellos expertos en la materia apreciarán que, mediante la selección de los segmentos de polímeros rígidos y/o flexibles adecuados, se pueden preparar polímeros que tengan la dureza o blandura deseada. Los segmentos de polímeros rígidos son segmentos que tienden a formar materiales poliméricos que son rígidos y se someten a poca deformación plástica antes de romperse. Los segmentos de polímeros flexibles son segmentos que tienden a formar materiales poliméricos que son flexibles y capaces de deformarse plásticamente sin romperse. Por ejemplo, los métodos para la preparación de materiales de uretano mediante la elección de los componentes, por ejemplo, isocianatos y polioles, para formar los tipos de segmentos adecuados son conocidos por parte de aquellos expertos en la materia. Véase, por ejemplo, el análisis de los segmentos duros y blandos en la patente estadounidense 6.187.444, de la columna 3, línea 49, a la columna 4, línea 46, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

Tal como se analiza más adelante en el presente documento, los inventores han observado que, cuando los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento están enlazados a materiales poliméricos, se puede reducir la tendencia de los materiales fotocromáticos a migrar en comparación con los materiales fotocromáticos convencionales similares que no están enlazados al material polimérico. Además, se ha observado que, incluso cuando se enlazan al material polimérico, el rendimiento fotocromático de los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede ser equivalente a o mejor que el de materiales fotocromáticos convencionales similares que no están enlazados al material polimérico.

A continuación, se analizarán los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes de la invención. Tal como se usa en el presente documento, el término "fotocromático" significa que tiene un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Además, tal como se usa en el presente documento, la expresión "material fotocromático" significa cualquier sustancia que está adaptada para presentar propiedades fotocromáticas, es decir, adaptada para tener un espectro de absorción para al menos la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Por tanto, tal como se usa en el presente documento, la expresión "materiales fotocromáticos" incluye materiales fotocromáticos orgánicos, materiales fotocromáticos inorgánicos y combinaciones de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "material fotocromático orgánico" significa materiales orgánicos, tales como, pero sin limitación, grupos fotocromáticos, así como polímeros, prepolímeros, monómeros y otros compuestos que comprenden al menos un grupo fotocromático. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo fotocromático" se refiere a una entidad fotocromática orgánica que comprende al menos un resto fotocromático y que puede contener otros grupos o compuestos orgánicos (por ejemplo, grupos funcionales y/o grupos y compuestos alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos, etc.) que están unidos o condensados con el mismo. Tal como se usa en el presente documento, el término "resto fotocromático" se refiere a la parte de un grupo fotocromático que se puede someter a una transformación reversible de un estado a otro en la exposición a la radiación actínica (es decir, la "parte activa" del material fotocromático, tal como se ha analizado anteriormente). Tal como se usa en el presente documento, el término "unido" significa enlazado de manera covalente. Además, tal como se usa en el presente documento, el término "condensado" significa enlazado de manera covalente en al menos dos posiciones.

Además, tal como se usa en el presente documento, los términos "prepolímeros" o "materiales prepoliméricos" se refieren a materiales parcialmente polimerizados, incluyendo, sin limitación, materiales oligoméricos y parcialmente polimerizados. Tal como se usa en el presente documento, los términos "polímeros" y "materiales poliméricos" se refieren a homopolímeros y copolímeros (por ejemplo, copolímeros de bloques, copolímeros aleatorios y copolímeros alternativos), así como mezclas y otras combinaciones de los mismos.

Los ejemplos no limitantes de grupos fotocromáticos que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen piranos fotocromáticos, oxazinas fotocromáticas y fulgidas fotocromáticas. Los ejemplos no limitantes de piranos fotocromáticos que se pueden usar en el presente documento incluyen benzopiranos; naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos; indenonaftopiranos, tales como aquellos desvelados en la patente estadounidense n.º 5.645.767, de la columna 2, línea 16, a la columna 12, línea 57; naftopiranos condensados con heterocíclico, tales como aquellos desvelados en la patente estadounidense n.º 5.723.072, de la columna 2, línea 27, a la columna 15, línea 55; la patente estadounidense n.º 5.698.141, de la columna 2, línea 11, a la columna 19, línea 45, la patente estadounidense n.º 6.153.126, de la columna 2, línea 26, a la columna 8, línea 60, y la patente estadounidense n.º 6.022.497, de la columna 2, línea 21, a la columna 11, línea 46, divulgaciones que se incorporan de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento; espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos; fenantropiranos; quinolinopiranos; fluoroantenopiranos; y espiropiranos, por ejemplo, espiro(bencindolin)naftopiranos, espiro(indolin)benzopiranos, espiro(indolin)naftopiranos y espiro(indolin)piranos. Se describen más ejemplos no limitantes específicos de naftopiranos en la patente estadounidense n.º 5.658.501, de la columna 1, línea 64, a la columna 13, línea 17, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Los espiro(indolin)piranos también se describen en el texto, Techniques in Chemistry, Volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1971, divulgación que también se incorpora de manera

específica a modo de referencia en el presente documento.

Los ejemplos no limitantes de oxazinas fotocromicas que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen benzoxazinas; naftoxazinas; y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolin)naftoxazinas, espiro(indolin)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolin)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolin)naftoxazinas, espiro(indolin)benzoxazinas, espiro(indolin)fluorantenoxazinas y espiro(indolin)quinoxazinas.

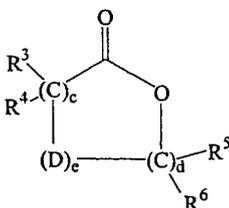
Los ejemplos no limitantes de fulgidas o fulgimidas fotocromicas térmicamente reversibles que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen aquellas fulgidas y fulgimidas que se desvelan en la patente estadounidense n.º 4.685.783, de la columna 1, línea 57, a la columna 5, línea 27, divulgación que se incorpora de manera específica a modo de referencia en el presente documento, y las mezclas de cualquiera de los materiales fotocromicos mencionados anteriormente.

Diversas realizaciones no limitantes proporcionadas en el presente documento se refieren a un material fotocromico que comprende un producto de reacción de: (a) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo y (b) un iniciador fotocromico. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "iniciador/es fotocromico/s" se refiere a material/es fotocromico/s que comprenden al menos un grupo funcional que está adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico. Tal como se ha analizado anteriormente, tal como se usa en el presente documento, la expresión "material fotocromico" significa cualquier sustancia que está adaptada para presentar propiedades fotocromicas. Por consiguiente, los iniciadores fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden ser materiales fotocromicos orgánicos, materiales fotocromicos inorgánicos o combinaciones de los mismos que comprenden al menos un grupo funcional que está adaptado para iniciar una reacción de apertura de anillo. Los materiales fotocromicos orgánicos no limitantes adecuados incluyen grupos fotocromicos, así como polímeros, prepolímeros, monómeros y otros compuestos que comprenden al menos un grupo fotocromico. Los ejemplos no limitantes de grupos fotocromicos que se pueden usar junto con estas y otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se han expuesto anteriormente con detalle.

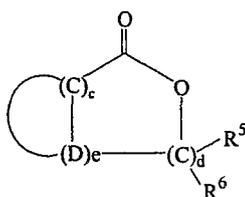
Tal como se usa en el presente documento, la expresión "monómero cíclico de apertura de anillo" se refiere a un monómero que tiene una estructura de anillo que es capaz de someterse a una reacción de apertura de anillo o polimerización de apertura de anillo. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "apertura de anillo" y "reacción de apertura de anillo" se refieren a la conversión de un monómero cíclico en su forma acíclica, de manera típica, en la reacción con un iniciador. Además, tal como se usa en el presente documento, la expresión "polimerización de apertura de anillo" se refiere a la formación de una cadena de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "monómero cíclico de anillo abierto" significa la forma acíclica de un monómero cíclico de apertura de anillo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo" significa lo que permanece después de que un monómero cíclico de apertura de anillo se someta a una reacción de apertura de anillo. Tal como se usa en el presente documento, el término "pluralidad" significa al menos dos.

Los ejemplos de monómeros cíclicos de apertura de anillo que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen, sin limitación, ésteres cíclicos, carbonatos cíclicos, éteres cíclicos y siloxanos cíclicos.

Los ejemplos no limitantes de ésteres cíclicos adecuados incluyen aquellos representados por:

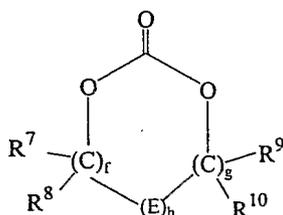


en los que c y d son números enteros que varían de 1 a 8; y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se eligen, de manera independiente, para cada unidad de carbono (es decir, para cada unidad de (C)<sub>c</sub> y (C)<sub>d</sub>) de -H, -CH<sub>3</sub>, alquilo C2-C16, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y HO-CH<sub>2</sub>-; e es 0 o 1; y D se elige de -O- o -O-C(O)-. Como alternativa, c puede ser 1, D puede ser -C(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)- y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> pueden unirse con R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> para formar un grupo arilo condensado, arilo heterocíclico condensado o cicloalifático condensado, por ejemplo, tal como se muestra más adelante.



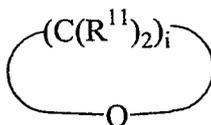
Los ejemplos no limitantes específicos de ésteres cíclicos adecuados incluyen  $\epsilon$ (épsilon)-caprolactona; t-butil caprolactona;  $\zeta$ (zeta)-enantolactona;  $\delta$ (delta)-valerolactona; una monoalquil  $\delta$ -valerolactona, tal como, pero sin limitación, monometil-, monoetil- y monohexil- $\delta$ -valerolactona; las noalquil-, dialquil- y trialquil- $\epsilon$ -caprolactonas, tales como, pero sin limitación, las monometil-, monoetil-, monohexil-, dimetil-, di-n-propil-, di-n-hexil-, trimetil-, trietil- y tri-n- $\epsilon$ -caprolactonas, 5-nonil-oxepan-2-ona, 4,4,6- o 4,6,6-trimetil-oxepan-2-ona, 5-hidroximetil-oxepan-2-ona;  $\beta$ (beta)-lactonas, tales como, pero sin limitación,  $\beta$ -propiolactona,  $\beta$ -butirolactona;  $\gamma$ (gamma)-lactonas, tales como, pero sin limitación,  $\gamma$ -butirolactona y pivalolactona; dilactonas, tales como, pero sin limitación, lactidas, dilactidas, glicolidas (por ejemplo, tetrametil glicolidas); y cetodioxanonas, tales como, pero sin limitación, 1,4-dioxan-2-ona y 1,5-dioxepan-2-ona.

Los ejemplos no limitantes de carbonatos cíclicos adecuados incluyen aquellos representados por:



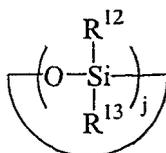
en los que f y g son números enteros que varían de 1 a 3;  $R^7$ ,  $R^8$ ,  $R^9$  y  $R^{10}$  se eligen, de manera independiente, para cada unidad de carbono (es decir, para cada unidad de  $(C)_f$  y  $(C)_g$ ) de -H, - $CH_3$ , alquilo C2-C16,  $C(CH_3)_2$ , HO- $CH_2$ - o - $OC_6H_5$ ; h es 0 o 1; y E es -O-. Los ejemplos específicos de carbonatos cíclicos adecuados incluyen, sin limitación, etilen carbonato, 3-etil-3-hidroxi metil trimetilen carbonato, propilen carbonato, trimetilen carbonato, trimetilolpropano carbonato, 4,6-dimetil-1,3-propilen carbonato, 2,2-dimetil trimetilen carbonato y 1,2-dioxepan-2-ona.

Los ejemplos no limitantes de éteres cíclicos adecuados incluyen aquellos representados por:



en los que 'i' es un número entero que varía de 2 a 5 y cada  $R^{11}$  pueden ser iguales o diferentes y se pueden elegir de hidrógeno; un halógeno, tal como, pero sin limitación, flúor, cloro, bromo y yodo; alquilo C1-C10, tal como, pero sin limitación, metilo lineal o ramificado, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo y decilo; fenilo, que puede estar sustituido o no sustituido; alquilo C1-C10 halogenado, tal como, pero sin limitación, clorometilo, bromometilo, yodometilo, diclorometilo, 2-clorometilo y 3-clorometilo; y alquiloles C1-C6, tales como metilol (por ejemplo, - $CH_2OH$ ). Los ejemplos no limitantes específicos de éteres cíclicos incluyen, por ejemplo, óxido de etileno, óxido de 1,2-propileno, epiclorhidrina, epibromhidrina, óxido de 1,2-butileno, óxido de 2,3-butileno, óxido de isobutileno, oxetano, 3-metiloxetano, 3,3-dimetiloxetano, tetrahidrofurano, 2-metil tetrahidrofurano, 3-metil tetrahidrofurano y tetrahidrofurano.

Los ejemplos no limitantes de siloxanos cíclicos adecuados incluyen aquellos representados por:



en los que  $R^{12}$  y  $R^{13}$  son iguales o diferentes y cada uno se elige, de manera independiente, para cada unidad de siloxano de alquilo C1-C8 lineal o ramificado, arilo, aril alquilo (C1-C6) o alquilarilo (C1-C6) y j es el número de unidades de siloxano y se elige de 3 a 6. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con

una realización no limitante,  $R^{12}$  y  $R^{13}$  pueden ser, cada uno, metilo y j puede ser 3 o 4. Los ejemplos no limitantes de tales siloxanos cíclicos incluyen, sin limitación, hexametilciclotrisiloxano (es decir,  $j=3$ ) y octametilciclotetrasiloxano (es decir,  $j=4$ ).

5 Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con una realización no limitante desvelada en el presente documento, el material fotocromico comprende un producto de reacción de: (a) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (b) un iniciador fotocromico. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con esta realización no limitante, el al menos un monómero cíclico se puede elegir de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona.

10 Tal como se ha mencionado anteriormente, la apertura de anillo de un monómero cíclico de apertura de anillo implica, de manera típica, un iniciador. Aquellos expertos en la materia apreciarán que la elección del iniciador dependerá, en parte, del monómero cíclico implicado. Por ejemplo, se pueden elegir iniciadores adecuados para su uso con los ésteres cíclicos de apertura de anillo de, sin limitación, alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, tioles, así como combinaciones, sales y complejos de los mismos. Además, una vez que el monómero cíclico de apertura de anillo se ha sometido a una reacción de apertura de anillo con un iniciador adecuado, el propio monómero de anillo abierto puede servir para iniciar la apertura de anillo de otro monómero cíclico de apertura de anillo, que a su vez puede servir para iniciar la apertura de anillo de otro monómero cíclico de apertura de anillo más, etc., formando de este modo una cadena de dos (o más) monómeros de anillo abierto. En otras palabras, se puede producir una polimerización de apertura de anillo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo. Dependiendo de los monómeros cíclicos de apertura de anillo empleados, la polimerización de apertura de anillo puede dar como resultado la formación de un homopolímero o un copolímero. Por ejemplo, un homopolímero se puede formar mediante la polimerización de apertura de anillo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo del mismo tipo. Como alternativa, un copolímero se puede formar mediante la polimerización de apertura de anillo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo, al menos uno de estos es diferente del resto.

Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, tal como se representa de manera esquemática en la Fig. 1, un monómero cíclico de apertura de anillo (en general, indicado como **10** en la Fig. 1) puede tener el anillo abierto mediante la reacción del monómero cíclico de apertura de anillo con un iniciador fotocromico (en general, indicado como **12**), formando de este modo un material fotocromico (en general, indicado como **14**) de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Tal como se muestra en la Fig. 1, el monómero cíclico de apertura de anillo es un éster cíclico, tal como se ha expuesto anteriormente, en el que  $e$  es 0. Además, tal como se representa en la Fig. 1, el iniciador fotocromico **12** comprende al menos un grupo funcional (es decir, un grupo hidroxilo (-OH)), tal como se muestra en la Fig. 1) que está adaptado para iniciar la reacción de apertura de anillo. Aunque no es necesario, tal como se representa, además, en la Fig. 1, el material fotocromico **14** puede ser un iniciador fotocromico para uno o más monómeros cíclicos de apertura de anillo adicionales (en general, indicado como **16**), que pueden ser iguales o diferentes del monómero cíclico **10**, para formar un material fotocromico (en general, indicado como **18**) de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Aunque sin limitarse al presente documento, por ejemplo, en la Fig. 1,  $k$  puede ser un número entero que varía de 0 a 499 y el material fotocromico **18** puede comprender el residuo de 1 a 500 monómeros cíclicos de apertura de anillo, cada uno de estos puede ser igual o diferente de los monómeros cíclicos de apertura de anillo restantes.

45 Tal como se ha analizado anteriormente, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender el producto de reacción de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo y al menos un iniciador fotocromico. De manera adicional, tal como se ha analizado anteriormente, los monómeros cíclicos de apertura de anillo pueden ser iguales o diferentes. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, cada uno de la pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo se puede elegir, de manera independiente, de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, uno de los monómeros cíclicos de apertura de anillo puede ser  $\epsilon$ -caprolactona y otro puede ser  $\delta$ -valerolactona. Por tanto, de acuerdo con esta realización no limitante, el material fotocromico puede comprender un segmento de cadena de polímero que es un homopolímero de  $\epsilon$ -caprolactona o  $\delta$ -valerolactona o un copolímero (por ejemplo, un copolímero aleatorio, alternativo o de bloques) de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona,.

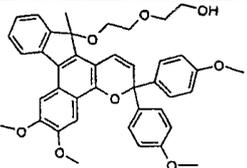
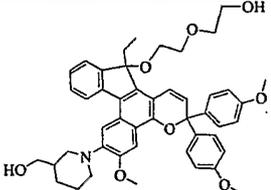
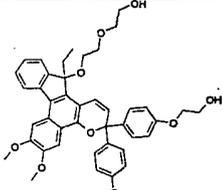
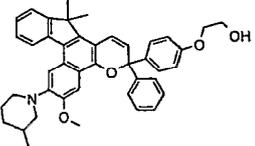
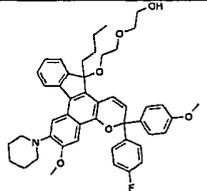
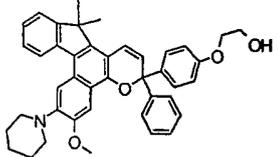
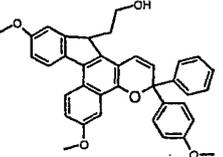
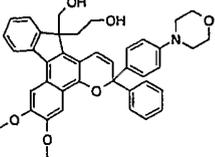
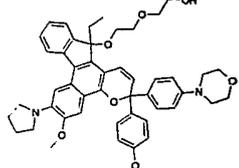
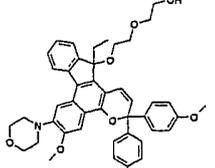
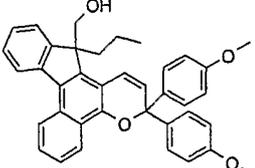
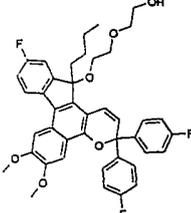
55 Tal como se ha analizado anteriormente, los iniciadores fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento comprenden al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico y pueden adaptarse para iniciar la polimerización de apertura de anillo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo. Los ejemplos de grupos funcionales que son adecuados para su uso junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen, sin limitación, alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, silanoles, tioles y combinaciones, sales y complejos de los mismos. De acuerdo con una realización no limitante, el iniciador fotocromico comprende al menos un grupo funcional elegido de un grupo alcohol primario, un grupo alcohol secundario y sales y complejos de los mismos. Sin embargo, tal como se ha analizado anteriormente, la elección del grupo funcional dependerá, en parte, de los monómeros cíclicos de apertura de anillo.

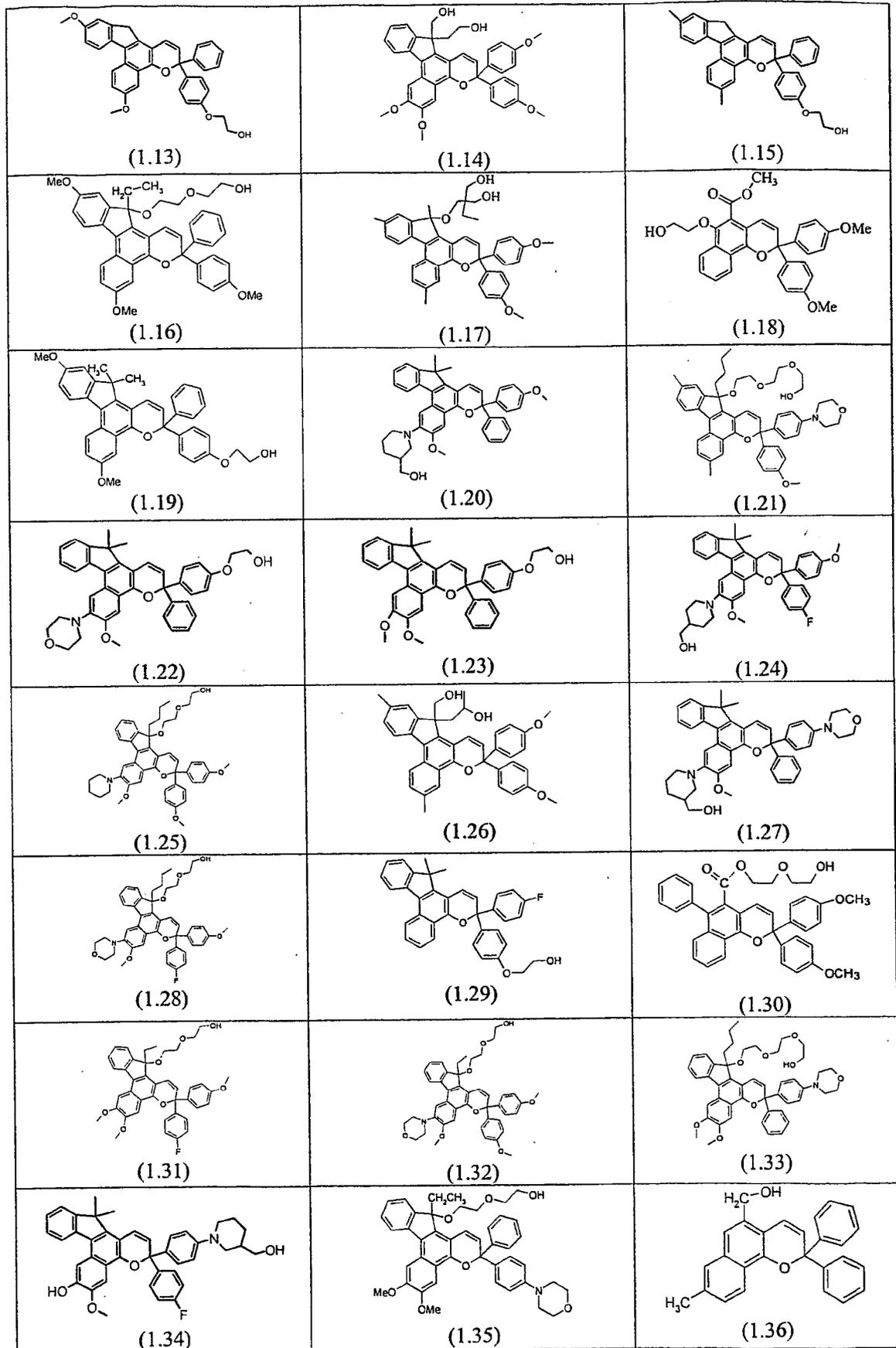
65

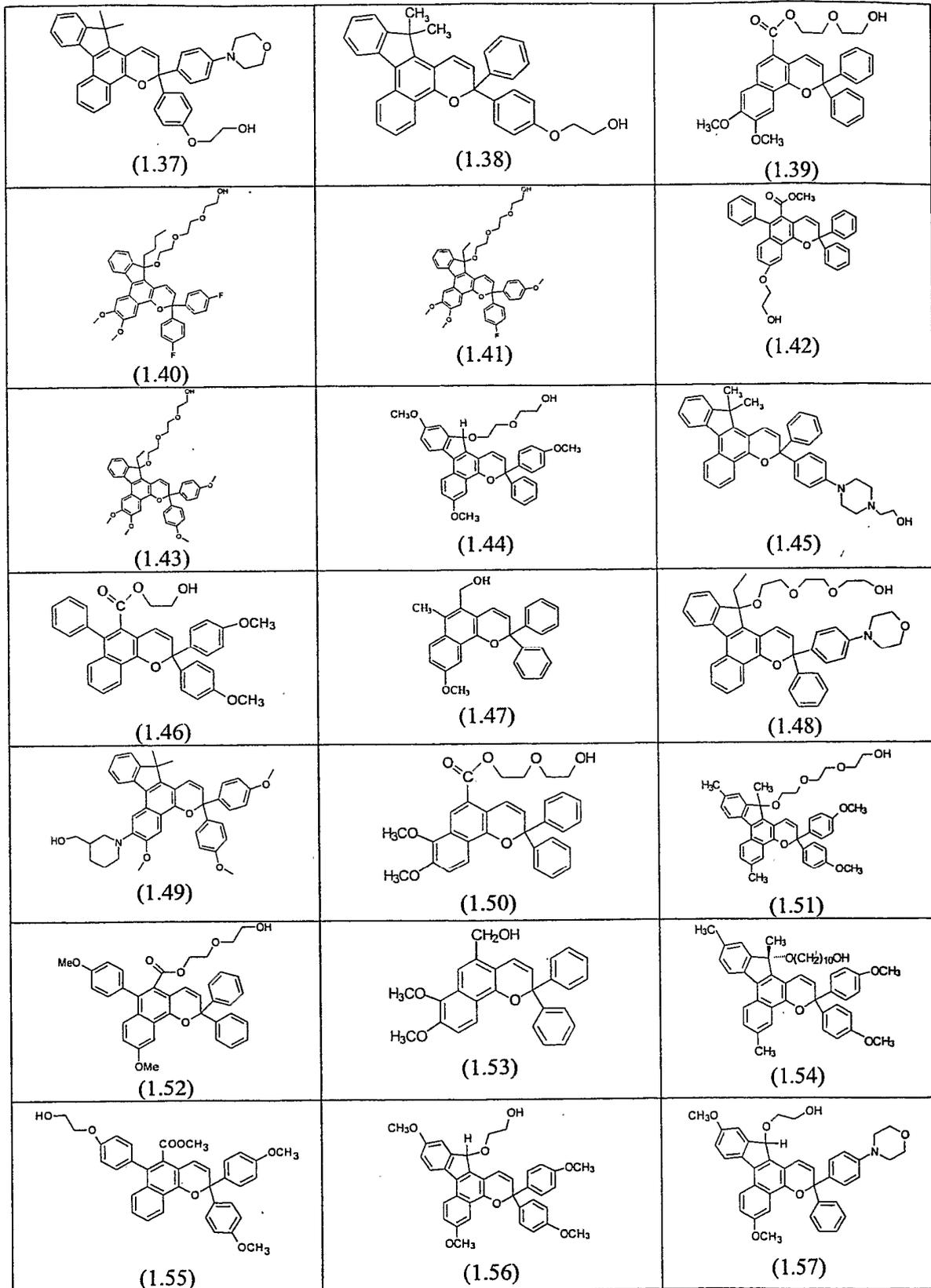
En la Tabla 1, se exponen ejemplos no limitantes específicos de iniciadores fotocromicos que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, a continuación. Se debe apreciar que la Tabla 1 no pretende ser una lista exhaustiva de todos los iniciadores fotocromicos adecuados y se presenta solo con fines ilustrativos.

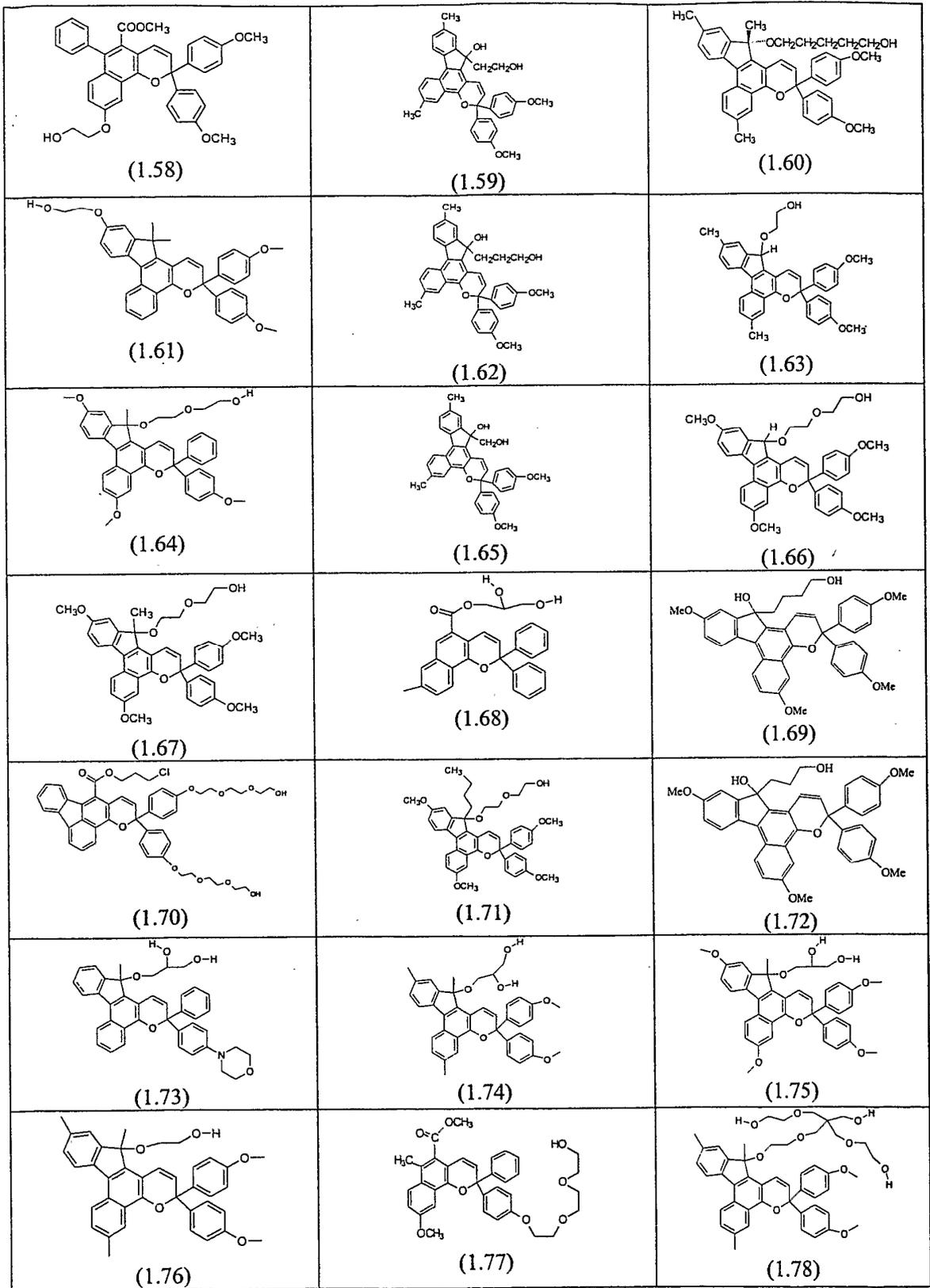
5

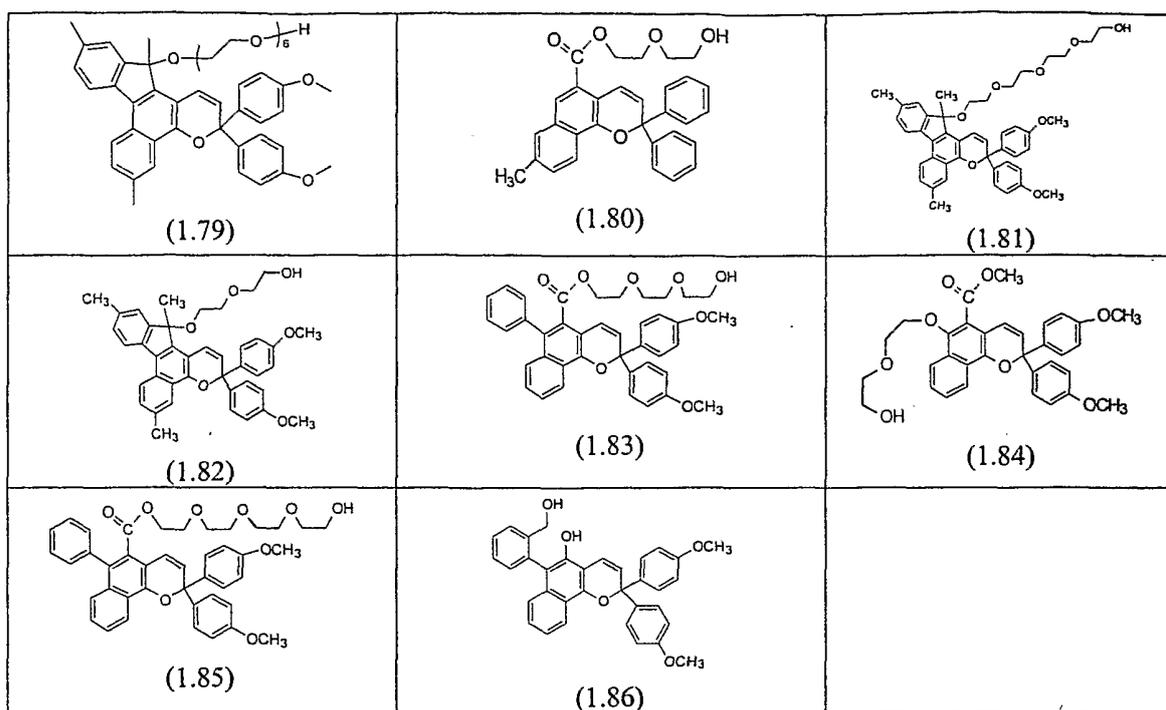
Tabla 1

 <p>(1.1)</p>	 <p>(1.2)</p>	 <p>(1.3)</p>
 <p>(1.4)</p>	 <p>(1.5)</p>	 <p>(1.6)</p>
 <p>(1.7)</p>	 <p>(1.8)</p>	 <p>(1.9)</p>
 <p>(1.10)</p>	 <p>(1.11)</p>	 <p>(1.12)</p>









Aquellos expertos en la materia entenderán fácilmente los métodos para la formación de estos y otros iniciadores fotocromáticos no limitantes en vista de la presente divulgación y los ejemplos. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, un método para la formación de un 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-metoxycarbonil-6-hidroxi-[2H]-nafto[1,2-b]pirano que se puede usar en la preparación de iniciadores fotocromáticos, tales como 1.18 y 1.84 (mostrados anteriormente en la Tabla 1), se puede encontrar en el Ejemplo 1 de la patente estadounidense n.º 5.458.814, en la columna 13, líneas 15-52, ejemplo que se incorpora en el presente documento de manera específica a modo de referencia.

Los esquemas de reacción generales para la formación de iniciadores de piranos fotocromáticos e iniciadores de oxazinas fotocromáticos que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se exponen en las Fig. 2 y 3, respectivamente. Se debe apreciar que los esquemas de reacción generales representados en las Fig. 2 y 3 no pretenden ser limitantes en el presente documento y se entienden solo con fines ilustrativos. Aquellos expertos en la materia reconocerán que, además de los esquemas de reacción generales mostrados en las Fig. 2 y 3 y las modificaciones de los mismos, se pueden usar otros métodos para formar iniciadores fotocromáticos adecuados que se puedan usar de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

La Fig. 2 representa de manera esquemática un esquema de reacción general para la preparación de un pirano fotocromático que comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo. En la Fig. 2, la 4-fluorobenzofenona, que, en general, se indica como **220** en la Fig. 2, se puede hacer reaccionar con nitrógeno en el disolvente anhidro dimetil sulfóxido (DMSO) con un grupo orgánico que comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico ("R<sup>14</sup>"), para formar la cetona sustituida, en general, indicada como **222**. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, R<sup>14</sup> puede ser un grupo lineal o ramificado que comprende un grupo funcional elegido de un alcohol, una amina, un ácido carboxílico, un silanol, un tiol o combinaciones, sales y complejos de los mismos. Aquellos expertos en la materia apreciarán que la 4-fluorobenzofenona puede adquirirse o prepararse mediante los métodos de Friedel-Crafts conocidos en la técnica. Por ejemplo, véase la publicación *Friedel-Crafts and Related Reactions*, George A. Olah, Interscience Publishers, 1964, Vol. 3, Capítulo XXXI (Aromatic Ketone Synthesis) y "Regioselective Friedel-Crafts Acylation of 1,2,3,4-Tetrahydroquinoline and Related Nitrogen Heterocycles: Effect on NH Protective Groups and Ring Size" de Ishihara, Yugi et al., J. Chem. Soc., Perkin Trans. 1, páginas 3401 a 3406, 1992, que se incorporan de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Posteriormente, la cetona sustituida **222** se puede hacer reaccionar con acetiluro de sodio en un disolvente adecuado, tal como, pero sin limitación, tetrahydrofurano (THF) anhidro, para formar el correspondiente alcohol de propargilo (en general, indicado como **224**). El alcohol de propargilo **224** se puede acoplar después con un grupo A' sustituido con hidroxil (en general, indicado como **226**) para formar el iniciador de pirano fotocromático, en general, indicado como **228**. Los ejemplos no limitantes adecuados de grupos A' incluyen nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, indenonafto, nafto condensado con heterocíclico y benzo condensado con heterocíclico. Además, tal como se representa en la Fig. 2, opcionalmente, el grupo A' puede estar sustituido con uno o más grupos R<sup>14</sup> (por ejemplo, m puede ser de 0 al número total de posiciones disponibles) y cada R<sup>14</sup> puede

ser igual o diferente de los grupos R<sup>14</sup> restantes.

La Fig. 3 representa de manera esquemática un esquema de reacción general para la preparación de una oxazina fotocromica que comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico. En la Fig. 3, se muestra un proceso general de nitrosación y acoplamiento en el que un grupo A" hidroxilado, en general, indicado como **330**, se hace reaccionar con nitrito de sodio en presencia de un ácido, tal como, pero sin limitación, ácido acético, para producir el grupo A" sustituido con nitroso, en general, indicado como **332**. Los ejemplos no limitantes adecuados de grupos A" incluyen nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, nafto condensado con indeno, nafto condensado con heterocíclico y benzo condensado con heterocíclico. Opcionalmente, el grupo A" puede estar sustituido con uno o más grupos orgánicos que comprenden un grupo funcional adaptado para iniciar una reacción de apertura de anillo ("R<sup>15m</sup>"). El grupo A" sustituido con nitroso **332** se acopla después con una base de Fischer, en general, indicada como **334**, que también puede comprender uno o más grupos R<sup>15</sup>. El acoplamiento se realiza en un disolvente, tal como, pero sin limitación, etanol absoluto, y se calienta en condiciones de flujo para producir el iniciador de oxazina fotocromico, en general, indicado como **336**. Además, en la Fig. 3, p y p' pueden variar de 0 al número total de posiciones disponibles en la molécula a la que se une el grupo, con la condición de que al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo esté presente, y cada grupo R<sup>15</sup> puede ser igual o diferente de los grupos R<sup>15</sup> restantes.

Tal como se ha analizado anteriormente, una vez que se abre un monómero cíclico de apertura de anillo con un iniciador adecuado, el monómero de anillo abierto puede servir para iniciar la apertura de anillo de otro monómero cíclico de apertura de anillo y así sucesivamente. Por consiguiente, una vez que el iniciador fotocromico inicia la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo, el material fotocromico resultante puede servir como iniciador fotocromico para otro monómero cíclico de apertura de anillo más. De esta manera, un material fotocromico que comprende al menos una cadena de polímero que comprende una pluralidad de monómeros cíclicos de anillo abierto, que pueden ser iguales o diferentes, se puede formar. Por tanto, por ejemplo, cualquiera de los iniciadores fotocromicos desglosados anteriormente en la Tabla 1 se puede hacer reaccionar con uno o más monómeros cíclicos para formar otros iniciadores fotocromicos más que sean adecuados para su uso junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento.

De manera adicional, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se pueden hacer reaccionar, además, con un material orgánico que comprende al menos un grupo reactivo, de tal manera que el material fotocromico resultante comprende, además, un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo reactivo" significa cualquier grupo capaz de hacerse reaccionar con un grupo hidroxilo, con o sin un catalizador. Además, tal como se usa en el presente documento, la expresión "residuo de un grupo reactivo" significa lo que permanece después de que se haya hecho reaccionar un grupo reactivo.

Los ejemplos no limitantes de materiales orgánicos adecuados que comprenden al menos un grupo reactivo que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen aquellos que se exponen en la Tabla 2 más adelante. Los ejemplos no limitantes de reacciones en las que puede intervenir el material orgánico que comprende el al menos un grupo reactivo incluyen reacciones de adición, reacciones de eliminación, reacciones de condensación, reacciones de sustitución y reacciones de polimerización (por ejemplo, polimerización de radicales, polimerización aniónica, polimerización catiónica, polimerización de apertura de anillo, polimerización de condensación, polimerización de adición y tales procesos de polimerización que se describen en la *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, "Polymerization Processes", Vol. 21A, de las páginas 305 a 428, que se incorporan de manera específica a modo de referencia en el presente documento). Otras reacciones no limitantes específicas se exponen más adelante en la Tabla 2. Los ejemplos no limitantes del residuo del al menos un grupo reactivo que se obtiene después de reaccionar el al menos un grupo reactivo también se muestran más adelante en la Tabla 2. Se debe apreciar que la Tabla 2 no pretende ser una lista exhaustiva de todos los materiales orgánicos adecuados que comprenden al menos un grupo reactivo, posibles reacciones y/o residuos y que la Tabla 2 se presenta solo con fines ilustrativos.

Tal como se ha analizado anteriormente, después de la reacción con un material orgánico que comprende al menos un grupo reactivo, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento comprenderán, además, un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo. Los ejemplos no limitantes de residuos de al menos un grupo reactivo, que pueden comprender los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, incluyen acrilatos, grupos alquilo, alquil fosfonatos, grupos alquildialcoxisililo, grupos alquiloaxialquilsililo, alil carbonatos, amidas, aminas, anhídridos, grupos arilo, aziridinas, ácidos carboxílicos, cloroformatos, epóxidos cicloalifáticos, epóxidos, ésteres, halógenos, grupos hidroxilo, isocianatos, isotiocianatos, metacrilatos, propenil éteres, residuos de monómeros cíclicos de apertura de anillo, grupos trialcoxisililo, tiiranos, tioles, vinil carbonatos, vinil éteres, vinilbencil éteres y combinaciones de los mismos. Aquellos expertos en la materia apreciarán que, dependiendo del uso previsto del material fotocromico, el material orgánico que comprende el al menos un grupo reactivo se puede elegir de tal manera que el material orgánico que comprende el residuo del grupo reactivo se pueda hacer reaccionar, además, con otros materiales o grupos, tales como, pero sin limitación, materiales poliméricos, prepoliméricos y monoméricos. Como alternativa, el material orgánico que comprende el al menos un

grupo reactivo se puede elegir de tal manera que el material orgánico que comprende el residuo del grupo reactivo sea esencialmente no reactivo en el uso posterior.

Tabla 2

Material orgánico que comprende grupo/s reactivo/s	Tipo de reacción	Residuo de grupo/s reactivo/s
Metil-3,4-epoxiciclohexanocarboxilato	Transesterificación	Epóxido cicloalifático
Epiclorhidrina	Alquilación	Glicidil éter
Fosgeno	Fosgenación	Cloroformiato
Vinilcloroformiato	Acilación	Vinil carbonato
Alilcloroformiato	Acilación	Alil carbonato
Cloroetilviniléter	Alquilación	Vinil éter
Alilbromuro	Alquilación	Alil éter
4-vinilbencilcloruro	Alquilación	Estirilo (estireno)
Acriloilcloruro	Acilación	Acrilato
Anhídrido metacrílico	Acilación	Metacrilato
2-isocianatoetilmecrilato	Carbamoilación	Metacrilato
Isocianatopropiltrimetoxisilano	Carbamoilación	Trimetoxisililo
((Clorometil)feniletil)metil-dimetoxisilano	Alquilación	Dimetoxisililo
Diisocianato de isofozona	Carbamoilación	Isocianato
3-isopropenil- $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil isocianato	Carbamoilación	Isopropenilfenilo
2-bromoetilisocianato	Carbamoilación	Halógeno
Fenil isocianato	Carbamoilación	Fenil (arilo)
N-butil bromuro	Alquilación	Butil (alquilo)

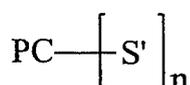
5 Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, tal como se representa de manera esquemática en la Fig. 4, un material fotocromico (en general, indicado como **440**) de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se puede hacer reaccionar, además, con un material orgánico que comprende un grupo reactivo (en general, indicado como **442**) para formar un material fotocromico (en general, indicado como **444**) que comprende un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo. Aunque sin limitarse al presente documento, tal como se muestra en la Fig. 4, el material orgánico que comprende el al menos un grupo reactivo **442** se puede elegir de tal manera que el residuo resultante del al menos un grupo reactivo sea esencialmente no reactivo. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, el material orgánico **442** puede ser un material polimérico o prepolimérico que comprende al menos un grupo reactivo y el material fotocromico se puede enlazar al material polimérico mediante la reacción del grupo reactivo del material polimérico o prepolimérico con un grupo hidroxilo del material fotocromico. Además, aunque sin limitarse al presente documento, en la Fig. 4, k' puede variar de 1 a 500.

20 Como alternativa, tal como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el material orgánico que comprende el al menos un grupo reactivo se puede elegir de tal manera que el material fotocromico resultante comprenda un material orgánico que comprenda el residuo del al menos un grupo reactivo que se puede hacer reaccionar, además, con uno o más materiales o grupos adicionales. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, tal como se representa de manera esquemática en la Fig. 5, el material fotocromico (en general, indicado como **550**) de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se puede hacer reaccionar, además, con un material orgánico que comprende dos grupos reactivos (en general, indicado como **552**) para formar un material fotocromico (en general, indicado como **554**) que comprende un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo y un grupo reactivo no reaccionado. Tal como se muestra en la Fig. 5, el material orgánico **552** es un diisocianato y el material fotocromico **554** resultante comprende un material orgánico que comprende el residuo de un grupo isocianato y un grupo isocianato no reaccionado. Además, aunque no se muestra en la Fig. 5, el grupo isocianato no reaccionado se puede hacer reaccionar, además, con uno o más materiales o grupos adicionales, por ejemplo, para formar un segmento de polímero o para enlazar o unir el material fotocromico a otro material, tal como un material polimérico o una superficie.

Aquellos expertos en la materia apreciarán que se pueden emplear otros métodos para hacer reaccionar los materiales fotocromicos desvelados en el presente documento con materiales orgánicos que comprenden grupos reactivos y/o enlazar un grupo reactivo (u otra funcionalidad) a los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y que los ejemplos mencionados anteriormente se proporcionan solo con fines ilustrativos y no pretenden ser limitantes en el presente documento. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, tal como se muestra en la Fig. 6, un material fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento (en general, indicado como **660**) se puede hacer reaccionar en una reacción de halogenación con un material orgánico que comprende al menos un grupo reactivo (tal como tionilcloruro (SOCl<sub>2</sub>), tal como se muestra en la Fig. 6) para formar un material fotocromico (en general, indicado como **664**) que comprende un material orgánico que comprende el residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, en el que el grupo hidroxilo terminal está sustituido con un grupo reactivo (tal como cloro, tal como se muestra en la Fig. 6).

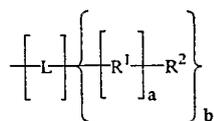
Por tanto, una realización no limitante específica desvelada en el presente documento proporciona una composición fotocromica que comprende un producto de reacción de (a) un material fotocromico que es un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromico; y (b) un material orgánico que comprende al menos un grupo reactivo. Tal como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, se puede elegir el material orgánico que comprende el al menos un grupo reactivo, por ejemplo, para proporcionar al material fotocromico una funcionalidad deseada o para unir o enlazar el material fotocromico a otro grupo o material. Por ejemplo, de acuerdo con esta realización no limitante, el material orgánico que comprende el al menos un grupo reactivo se puede elegir de tal manera que, después de la reacción, la composición fotocromica comprenda un material orgánico que comprenda el residuo de un grupo reactivo enlazado al material fotocromico, en el que el residuo se elige de un acrilato, un grupo alquilo, un alquil fosfonato, un grupo alquildialcoxisililo, un grupo alquiloaxialquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un grupo arilo, una aziridina, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un epóxido, un éster, un halógeno, un grupo hidroxil, un isocianato, un isotiocianato, un metacrilato, un propenil éter, un residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, un grupo trialcóxisililo, un tiirano, un tiol, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos.

Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un material fotocromico representado por:



**Fórmula 1**

en el que PC es un grupo fotocromico, n es un número entero elegido de 1 y 8; y cada S' se elige, de manera independiente para cada aparición, de un grupo representado por:



**Fórmula 2**

en el que (1) L es un grupo de unión elegido, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S- o L comprende un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión que se elige, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N-, y -S-; (2) el grupo R<sup>1</sup> es un monómero cíclico de anillo abierto y (3) el grupo R<sup>2</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de hidrógeno y un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo. Además, en la Fórmula 2, 'a' es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 500 y b es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 20.

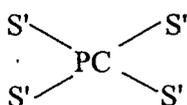
Tal como se ha analizado anteriormente, tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo fotocromico" se refiere a una entidad orgánica que comprende al menos un resto fotocromico y que puede contener otros grupos o compuestos orgánicos (por ejemplo, grupos funcionales y/o grupos y compuestos alifáticos, alicíclicos, aromáticos y heterocíclicos, etc.) que están unidos o condensados con el mismo. Los ejemplos no limitantes de grupos fotocromicos adecuados incluyen aquellos grupos fotocromicos expuestos anteriormente con detalle. Por ejemplo y sin limitación, el grupo fotocromico PC de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se puede elegir de aquellos piranos fotocromicos, oxazinas fotocromicas y fulgidas fotocromicas analizados anteriormente. De acuerdo con una realización no limitante específica, PC es un pirano fotocromico elegido de benzopiranos, naftopiranos, fenantropiranos, quinolinopiranos, fluoroantenopiranos y espiropiranos. De acuerdo con otra realización no limitante, PC es un naftopirano elegido de nafto[1,2-b]piranos,

nafto[2,1-b]piranos, indenonaftopiranos y naftopiranos condensados con heterocíclico. De acuerdo con otra realización no limitante más, PC es un indenonaftopirano.

5 Tal como se ha analizado anteriormente, los intentos anteriores de limitar la migración de materiales fotocromicos en materiales poliméricos han implicado, en general, el enlace de los materiales fotocromicos a los materiales poliméricos con segmentos orgánicos cortos. Sin embargo, el enlace de materiales fotocromicos de esta manera puede dar como resultado un deterioro en el rendimiento fotocromico de los materiales. Además, dependiendo del material fotocromico implicado, la colocación de los segmentos orgánicos en el material fotocromico se puede limitar a localizaciones distantes de la parte activa del material fotocromico.

10 Por el contrario, los inventores han observado que los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden tener un buen rendimiento fotocromico, incluso cuando el grupo S' está localizado cerca de la parte activa del material fotocromico. Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, cada PC puede tener más de un grupo S' (es decir, n puede variar de 1 a 8).

15 Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante específica, n es 4 y el material fotocromico puede tener cuatro grupos S', por ejemplo, tal como se muestra a continuación:



**Fórmula 3**

20 De acuerdo con otra realización no limitante específica, n es 2 y el material fotocromico puede tener dos grupos S', por ejemplo, tal como se muestra a continuación:



**Fórmula 4**

25 Aunque sin limitarse al presente documento, un ejemplo específico no limitante de un material fotocromico, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y que tiene dos grupos S', se expone más adelante en el Ejemplo 5.

30 De acuerdo con otra realización no limitante específica más, n es 1 y el material fotocromico puede tener 1 grupo S', por ejemplo, tal como se muestra a continuación:



**Fórmula 5**

35 Aunque sin limitarse al presente documento, los ejemplos no limitantes de diversos materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento y que tienen un grupo S' se exponen más adelante en los Ejemplos.

40 Tal como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, L puede ser un grupo de unión elegido, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S- o L puede comprender un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión que se elige, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S-. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "grupo de unión" se refiere a un grupo que forma al menos un enlace covalente a un grupo R<sup>1</sup>. Tal como se ha analizado anteriormente, tal como se usa en el presente documento, el término "unido" significa enlazado de manera covalente. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, tal como se representa de manera esquemática en la Fig. 7(a), L comprende un grupo puente orgánico que tiene un solo grupo -O- de unión unido a un grupo R<sup>1</sup>.

50 Además, tal como se ha indicado anteriormente, L puede comprender un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende más de un grupo de unión. Por ejemplo, y tal como se representa de manera esquemática en la Fig. 7(b), una realización no limitante desvelada en el presente documento proporciona un material fotocromico representado por las Fórmulas 1 y 2 anteriores, en el que b es 2 y L es un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende dos grupos de unión. De manera más específica y sin limitación en el presente documento, tal como se representa en la Fig. 7(b), L puede comprender un grupo puente orgánico que tiene dos grupos -O- de unión, cada uno de estos está unido a un grupo R<sup>1</sup>. Además, tal como se representa de manera esquemática en la Fig. 7(c), b es 3 y L es un grupo puente orgánico ramificado que tiene tres grupos -O- de unión, cada uno de estos está unido a un grupo R<sup>1</sup>. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, el grupo L puede ser un grupo puente que comprende más de 3 grupos de unión. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, tal como se ha analizado anteriormente, b puede variar de 1 a 20 y L puede ser un grupo puente orgánico que comprende de 1 a 20 grupos de unión. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, b puede variar de 1 a 16, de 1 a 10 o de 1 a 3.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en las que L es un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión, L se puede elegir de: alquiloxi C1-C10, alquilamino C1-C10, alquiltio C1-C10, beta-oxipoli(etoxi) C2-C20, beta-oxipoli(propoxi) C3-C30, beta-oxipoli(butoxi) C4-C40, beta-aminopoli(etoxi) C2-C20, beta-aminopoli(propoxi) C3-C30, beta-aminopoli(butoxi) C4-C40, beta-tiopoli(etoxi) C2-C20, beta-tiopoli(propoxi) C3-C30, beta-tiopoli(butoxi) C4-C40, aril alquiloxi C1-C10, aril alquilamino C1-C10, aril alquiltio C1-C10, aril C2-C20 beta-oxipoli(etoxi), aril C3-C30 beta-oxipoli(propoxi), aril C4-C40 beta-oxipoli(butoxi), aril C2-C20 beta-aminopoli(etoxi), aril C3-C30 beta-aminopoli(propoxi), aril C4-C40 beta-aminopoli(butoxi), aril C2-C20 beta-tiopoli(etoxi), aril C3-C30 beta-tiopoli(propoxi), aril C4-C40 beta-tiopoli(butoxi), alquiloxi C1-C10 heterocíclico, alquilamino C1-C10 heterocíclico, alquiltio C1-C10 heterocíclico, beta-oxipoli(etoxi) C2-C20 heterocíclico, beta-oxipoli(propoxi) C3-C30 heterocíclico, beta-oxipoli(butoxi) C4-C40 heterocíclico, beta-aminopoli(etoxi) C2-C20 heterocíclico, beta-aminopoli(propoxi) C3-C30 heterocíclico, beta-aminopoli(butoxi) C4-C40 heterocíclico, beta-tiopoli(etoxi) C2-C20 heterocíclico, beta-tiopoli(propoxi) C3-C30 heterocíclico, beta-tiopoli(butoxi) C4-C40 heterocíclico y combinaciones de los mismos.

Tal como se usa en el presente documento, el término "heterocíclico" significa un compuesto que tiene un anillo de átomos, en el que al menos un átomo que forma el anillo es diferente de los otros átomos que forman el anillo. Los ejemplos no limitantes de grupos heterocíclicos adecuados incluyen: azaindolilo, dibenzofuro, dibenzotieno, benzofuro, benzotieno, tieno, furo, dioxano, dioxolano, carbazolilo, benzoxazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, imidazolilo, indazolilo, isobenzoxazolilo, isooxazolilo, isoindolilo, isooxazolilo, isoquinolinilo, isotiazolilo, morfolino, oxadiazolilo, oxatiazolilo, piperidino, purinilo, fenazinilo, piperazino, pirazinilo, pirazolilo, piridilo, pirimidinilo, pirrolidinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, tiazolilo, triazinilo, tiomorfolino, tiadiazolilo, tetrahidroquinolinilo y tetrahidroisoquinolinilo.

Los ejemplos no limitantes de grupo arilo se eligen de fenilo y naftilo.

Los ejemplos no limitantes específicos de grupos puente adecuados que comprenden al menos un grupo de unión del que se puede elegir L incluyen aquellos grupos orgánicos que comprenden al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico expuesto en la Tabla 1 anterior, después de la reacción del grupo funcional con un monómero cíclico. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, L puede comprender el grupo orgánico que comprende el grupo hidroxilo o alcohol mostrado en la estructura 1.4 (es decir, el grupo 4-(2-hidroxietoxi)fenilo), después de la reacción del grupo funcional con un monómero cíclico de apertura de anillo. Es decir, L puede ser un grupo 4-(2-oxoetoxifenilo).

Tal como se ha analizado anteriormente,  $R^1$  es un monómero cíclico de anillo abierto. Además, tal como se ha analizado anteriormente, tal como se usa en el presente documento, la expresión "monómero cíclico de anillo abierto" significa la forma acíclica de un monómero cíclico de apertura de anillo. Los ejemplos no limitantes de monómeros cíclicos de apertura de anillo adecuados se han expuesto anteriormente con detalle. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante,  $R^1$  se puede elegir de un monómero de éster cíclico de anillo abierto, un monómero de carbonato cíclico de anillo abierto, un monómero de éter cíclico de anillo abierto y un monómero de siloxano cíclico de anillo abierto. De acuerdo con otra realización no limitante,  $R^1$  se puede elegir de un monómero de éster cíclico de anillo abierto y un monómero de carbonato cíclico de anillo abierto. De acuerdo con otra realización no limitante más,  $R^1$  se puede elegir de un monómero de  $\epsilon$ -caprolactona de anillo abierto y un monómero de  $\delta$ -valerolactona de anillo abierto.

Además, tal como se ha indicado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, los materiales fotocromicos pueden tener de 1 a 8 grupos  $S'$  y cada grupo  $S'$  puede tener un grupo  $R^1$  o una pluralidad de grupos  $R^1$ . Por tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, 'a' en la Fórmula 2 se puede elegir, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 500. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, 'a' puede variar de 1 a 100. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, 'a' puede variar de 1 a 60. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, 'a' puede variar de 20 a 60.

Tal como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el material fotocromico puede comprender un segmento de cadena polimérica que comprende una pluralidad de monómeros cíclicos de anillo abierto. De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el segmento de cadena polimérica es, de manera deseable, un segmento de cadena flexible que tiene una pluralidad de grupos  $R^1$  que permite el enlace flexible del material fotocromico a un material polimérico. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el segmento de cadena polimérica es un segmento de cadena flexible que tiene de 10 a 100 o de 20 a 60 grupos  $R^1$  que permiten el enlace flexible del material fotocromico a un material polimérico. Además y tal como se analiza con más detalle más adelante, de acuerdo con estas realizaciones no limitantes, cada grupo  $R^1$  puede ser igual o diferente de los grupos  $R^1$  restantes (es decir, el segmento de cadena polimérica puede ser un homopolímero o copolímero). Sin pretender quedar ligados a alguna teoría particular, se contempla que los segmentos flexibles conforme a diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden ser beneficiosos al permitir que un material fotocromico se enlace a un material polimérico sin impedir el rendimiento fotocromico del material.

Quando S' comprende una pluralidad de grupos R<sup>1</sup>, los grupos R<sup>1</sup> pueden estar unidos entre sí para formar un segmento de cadena. Asimismo, cada grupo R<sup>1</sup> en la pluralidad de grupos R<sup>1</sup> puede ser igual que o diferente de los grupos R<sup>1</sup> restantes. Por tanto, por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante en la que S' tiene una pluralidad de grupos R<sup>1</sup>, cada grupo R<sup>1</sup> se puede elegir, de manera independiente, de monómeros de ε-caprolactona de anillo abierto y monómeros de δ-valerolactona de anillo abierto. De acuerdo con otra realización no limitante en la que S' comprende una pluralidad de grupos R<sup>1</sup>, al menos un R<sup>1</sup> puede ser un monómero de ε-caprolactona de anillo abierto y al menos un R<sup>1</sup> puede ser un monómero de δ-valerolactona de anillo abierto. Por tanto, de acuerdo con esta realización no limitante, S' comprende un segmento de cadena copolimérica. Por ejemplo, un ejemplo no limitante de un material fotocromático de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en el que el material fotocromático comprende dos grupos S', cada uno de estos comprende una pluralidad de grupos R<sup>1</sup> que entre sí forman un segmento de cadena copolimérica, se expone en el Ejemplo 5 más adelante.

Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, para cada S', cada segmento de -[R<sup>1</sup>]<sub>a</sub>- puede tener un peso molecular numérico medio que varía de 100 a 22.000 gramos por mol ("g/mol"). De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, para cada S', cada segmento de -[R<sup>1</sup>]<sub>a</sub>- puede tener un peso molecular numérico medio que varía de 2.000 a 6.000 g/mol. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, para cada S', cada segmento de -[R<sup>1</sup>]<sub>a</sub>- puede tener un peso molecular numérico medio que varía de 100 a 500 g/mol.

Tal como se ha analizado anteriormente, el grupo R<sup>2</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de hidrógeno y un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo. Tal como se ha analizado anteriormente, tal como se usa en el presente documento, la expresión "residuo de un grupo reactivo" significa lo que permanece después de que se haya hecho reaccionar un grupo reactivo. Además, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en las que R<sup>2</sup> es un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo, el residuo del al menos un grupo reactivo se puede elegir de un acrilato, un alquilo, un alquil fosfonato, un alquildialcoxisililo, un alquiloaxialquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un arilo, una aziridina, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un isocianato, un isotiocianato, un epóxido, un éster, un halógeno, un grupo hidroxilo, un metacrilato, un propenil éter, un residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, un trialcóxilisililo, un tiirano, un tiol, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, R<sup>2</sup> puede ser un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo, en el que el residuo del al menos un grupo reactivo se elige de un acrilato, un alquilo, un alquildialcoxisililo, un alquiloaxialquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un arilo, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un isocianato, un isotiocianato, un epóxido, un halógeno, un grupo hidroxilo, un metacrilato, un tiol, un propenil éter, un residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, un trialcóxilisililo, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos. Además, tal como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo puede comprender, además, al menos un grupo reactivo no reaccionado.

Tal como se ha analizado anteriormente, los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo que no está destinado a un enlace o una reacción adicional. Por tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, R<sup>2</sup> puede ser un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo que no está destinado a un enlace o una reacción adicional. Por ejemplo y sin limitación, el material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo puede tener una terminación de una funcionalidad no reactiva. Aunque sin limitarse al presente documento, por ejemplo, tal como se muestra en el material fotocromático **444** en la Fig. 4, R<sup>2</sup> puede ser un material orgánico que comprende el residuo de un grupo isocianato que no está destinado a un enlace o una reacción adicional.

Como alternativa, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, R<sup>2</sup> puede ser un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo que está destinado a un enlace o una reacción adicional. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, R<sup>2</sup> puede ser un material orgánico que comprende el residuo de un grupo isocianato y un grupo isocianato no reactivo, tal como se muestra en el material fotocromático **554** en la Fig. 5; o, tal como se muestra en el material fotocromático **664** en la Fig. 6, R<sup>2</sup> puede ser un material orgánico que comprende el residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo que comprende, además, un grupo halógeno reactivo.

Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un material fotocromático representado por:

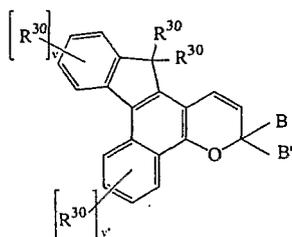


elegido de naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en el que los sustituyentes se eligen, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12 y halógeno.

5 Como alternativa, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, B y B' pueden formar entre sí un fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono- o di-sustituido o un grupo espirocíclico elegido de anillos de hidrocarburos espiro-monocíclicos C3-C12 saturados, anillos de hidrocarburos espiro-bicíclicos C7-C12 saturados o anillos de hidrocarburos espiro-tricíclicos C7-C12 saturados, con la condición de que dicho grupo espirocíclico no sea norbornilideno o biciclo[3.3.1]9-nonilideno, siendo cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno elegido, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, halógeno y el grupo S' (expuesto anteriormente).

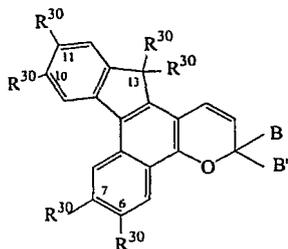
15 Tal como se ha analizado anteriormente, se han descrito materiales fotocromicos que tienen segmentos de cadena orgánica relativamente corta unidos a los mismos y que se pueden polimerizar en un material polimérico. Sin embargo, en determinados materiales fotocromicos, la colocación de tales segmentos de cadena orgánica en el material fotocromico se puede limitar a localizaciones distantes de la parte activa del material fotocromico. Si los segmentos de cadena se colocan demasiado cerca de la parte activa del material fotocromico, se puede perjudicar la capacidad del material fotocromico para transformarse, deteriorando de este modo el rendimiento fotocromico del material. Sin embargo, los inventores han observado que los grupos S' de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en general, no perjudican el rendimiento fotocromico, incluso cuando se colocan cerca de la parte activa de un material fotocromico. Además, tal como se analiza a continuación con más detalle, el rendimiento fotocromico de los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede ser mejor que el de materiales fotocromicos similares que no contienen el grupo S'.

25 Por tanto, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en las que Y en la Fórmula 6 es carbono y A es indenonafto, el material fotocromico es un indenonaftopirano representado por:



Fórmula 10

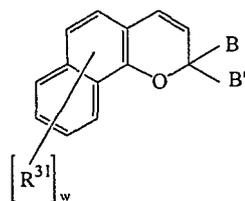
30 en el que v y v' son números enteros elegidos de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que al menos uno de un grupo R<sup>30</sup>, B y B' comprenda el grupo S'. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromico es un indenonaftopirano representado por:



Fórmula 11

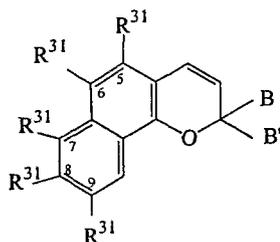
35 y al menos uno de un grupo R<sup>30</sup>, B y B' comprende el grupo S'. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos R<sup>30</sup> en la posición 13 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, en la columna 9, líneas 4 a 42, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos R<sup>30</sup> en las posiciones 6, 7, 10 y 11 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, de la columna 8, línea 62, a la columna 9, línea 4, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir B y B' se han expuesto anteriormente.

45 De acuerdo con otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en las que Y en la Fórmula 6 es carbono y A es nafto derivado de α-naftol, el material fotocromico es un 2H-nafto[1,2-b]pirano representado por:



Fórmula 12

5 en el que  $w$  es un número entero elegido de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que al menos uno de un grupo  $R^{31}$ ,  $B$  y  $B'$  comprenda el grupo  $S$ . Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromático es un 2H-nafto[1,2-b]pirano representado por:

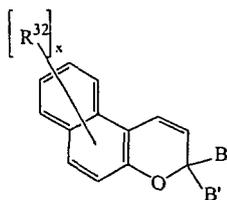


Fórmula 13

10 y al menos uno de un grupo  $R^{31}$ ,  $B$  y  $B'$  comprende el grupo  $S'$ . Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos  $R^{31}$  en las posiciones 7, 8 y 9 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, de la columna 8, línea 62, a la columna 9, línea 4, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos  $R^{31}$  en la posición 5 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, en la columna 8, líneas 40 a 51, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia

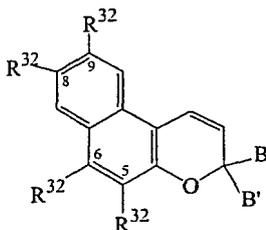
15 en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos  $R^{31}$  en la posición 6 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, en la columna 8, líneas 52 a 61, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir  $B$  y  $B'$  se han expuesto anteriormente.

20 De acuerdo con otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento más, en las que  $Y$  en la Fórmula 6 es carbono y  $A$  es nafto derivado de  $\beta$ -naftol, el material fotocromático es un 3H-nafto[2,1-b]pirano representado por:



Fórmula 14

25 en el que  $x$  es un número entero elegido de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que al menos uno de un grupo  $R^{32}$ ,  $B$  y  $B'$  comprenda el grupo  $S'$ . Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, en una realización no limitante, el material fotocromático es un 3H-nafto[2,1-b]pirano representado por:

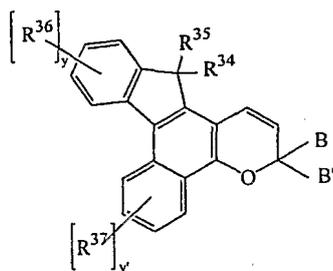


Fórmula 15

30 y al menos uno de un grupo  $R^{32}$ ,  $B$  y  $B'$  comprende el grupo  $S'$ . Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos  $R^{32}$  en las posiciones 5 y 6 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, de la columna 8, línea 62, a la columna 9, línea 4, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente

a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos  $R^{32}$  en la posición 9 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, en la columna 8, líneas 40 a 51, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes de grupos a partir de los que se pueden elegir los grupos  $R^{32}$  en la posición 8 se exponen en la patente estadounidense n.º 6.555.028, en la columna 8, líneas 52 a 61, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un material fotocromático representado por:



Fórmula 16

en el que  $R^{34}$  y  $R^{35}$  se pueden elegir, de manera independiente, del grupo  $S'$  (tal como se ha expuesto anteriormente), hidrógeno, hidroxilo, alquilo C1-C6, cicloalquilo C3-C7, alilo, fenilo, fenilo mono-sustituido, bencilo, bencilo mono-sustituido, cloro, flúor, el grupo  $-C(O)R^{40}$ , en el que  $R^{40}$  es hidroxilo, alquilo C1-C6, alcoxi C1-C6, fenilo, fenilo mono-sustituido, amino, mono-alquilamino (C1-C6) o di-alquilamino (C1-C6).

Como alternativa,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  pueden ser, cada uno, el grupo  $-OR^{41}$ , en el que  $R^{41}$  es alquilo C1-C6, fenil alquilo (C1-C3), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), alcoxi C1-C6 alquilo (C2-C4), cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7 sustituido con mono-alquilo (C1-C4), cloroalquilo C1-C6, fluoroalquilo C1-C6, alilo, el grupo  $-CH(R^{42})R^{43}$ , en el que  $R^{42}$  es hidrógeno o alquilo C1-C3 y  $R^{43}$  es CN,  $CF_3$  o  $COOR^{44}$  y  $R^{44}$  es hidrógeno o alquilo C1-C3; o  $R^{41}$  es el grupo  $-C(O)R^{45}$ , en el que  $R^{45}$  es hidrógeno, alquilo C1-C6, alcoxi C1-C6, los grupos arilo no sustituidos, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi sustituido con mono- o di-alquilo (C1-C6), fenoxi sustituido con mono- o di-alcoxi (C1-C6), amino, mono-alquilamino (C1-C6), di-alquilamino (C1-C6), fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o di-alquilo (C1-C6) o fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxi (C1-C6), siendo cada uno de dichos sustituyentes de grupo fenilo, bencilo y arilo alquilo C1-C6 o alcoxi C1-C6.

Además,  $R^{34}$  y  $R^{35}$  pueden formar entre sí un grupo oxo, un anillo espiro-carbocíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo espiro-heterocíclico que contiene 1 o 2 átomos de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, incluyendo el átomo de espirocarbono, estando dichos grupos espiro-carbocíclicos y espiro-heterocíclicos anillados con 0, 1 o 2 anillos de benceno.

Con referencia continua a la Fórmula 16 anterior, cada  $R^{36}$  y  $R^{37}$  se elige, de manera independiente, del grupo  $S'$  (tal como se ha expuesto anteriormente), hidrógeno, alquilo C1-C6, cicloalquilo C3-C7, fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido y los grupos  $-OR^{50}$  y  $-OC(O)R^{50}$ , en los que  $R^{50}$  es alquilo C1-C6, fenil alquilo (C1-C3), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), alcoxi C1-C6 alquilo (C2-C4), cicloalquilo C3-C7 o cicloalquilo C3-C7 sustituido con mono-alquilo (C1-C4) y siendo el sustituyente de fenilo alquilo C1-C6 o alcoxi C1-C6. Los grupos B y B' son tal como se han expuesto anteriormente con respecto a la Fórmula 6. Además, en la Fórmula 16, y e y' son, cada uno, números enteros que son, de manera independiente, de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que el material fotocromático representado por la Fórmula 16 comprenda al menos un grupo  $S'$ .

Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento contemplan métodos para la elaboración de los materiales fotocromáticos mencionados anteriormente. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un método para la elaboración de un material fotocromático, comprendiendo el método iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico, un carbonato cíclico, un éter cíclico y un siloxano cíclico, con un iniciador fotocromático que comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo del al menos un monómero cíclico de apertura de anillo. Los ejemplos no limitantes adecuados de grupos funcionales que se pueden usar para iniciar la apertura de anillo (y la polimerización de apertura de anillo) de diversos monómeros cíclicos de apertura de anillo incluyen alcoholes, aminas, ácidos carboxílicos, silanoles, tioles y combinaciones, sales y complejos de los mismos. Aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con una realización no limitante, el al menos un grupo funcional se puede elegir de un alcohol primario, un alcohol secundario o una sal o un complejo del mismo.

Tal como se ha analizado anteriormente, mediante la iniciación de la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico con un iniciador fotocromico que comprende al menos un grupo funcional adecuado, resulta posible formar un material fotocromico que comprenda el residuo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo o al menos un monómero cíclico de anillo abierto. Además, tal como se ha analizado anteriormente, una vez que el iniciador fotocromico inicia la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico, el material fotocromico resultante que comprende el residuo del monómero cíclico de apertura de anillo puede iniciar, además, la apertura de anillo de otro monómero de apertura de anillo (es decir, el material fotocromico es un iniciador fotocromico), etc., formando de este modo una cadena polimérica que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo. Además, aunque no es necesario, la iniciación de la reacción de apertura de anillo se puede producir en presencia de al menos un catalizador. Los ejemplos no limitantes de catalizadores adecuados incluyen isopropóxido de aluminio, trietil aluminio, 2-etilhexanoato de estaño(II), ácido trifluoroacético, enzimas, potasio o una sal adecuada del mismo y anhídrido trifluorometanosulfónico. Aquellos expertos en la materia apreciarán fácilmente la elección del catalizador adecuado.

Los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se pueden incorporar en materiales poliméricos, que se pueden usar, por ejemplo y sin limitación, para formar artículos de fabricación, tales como elementos ópticos y recubrimientos. Además, se contempla que los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se pueden usar, cada uno, solo, en combinación con otros materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento o en combinación con uno o más materiales fotocromicos convencionales complementarios adecuados diferentes. Por ejemplo, los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se pueden usar junto con uno o más materiales fotocromicos convencionales diferentes que tengan al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 300 a 1.000 nanómetros. Los materiales fotocromicos convencionales complementarios pueden incluir otros materiales fotocromicos polimerizables o compatibilizados, tales como aquellos desvelados en las patentes estadounidenses n.º 4.719.296; 5.166.345; 5.236.958; 5.252.742; 5.359.085; 5.488.119; y 6.113.814 (de la columna 2, línea 39, a la columna 8, línea 416) y 6.555.028 (de la columna 2, línea 65, a la columna 12, línea 56), divulgaciones que se incorporan de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

Los ejemplos adicionales de materiales fotocromicos convencionales complementarios incluyen otros naftopiranos e indenonaftopiranos, benzopiranos y oxazinas, 2H-fenantro[4,3-b]pirano sustituido y 3H-fenantro[1,2-b]piranos, benzopiranos que tienen sustituyentes en la posición 2 de anillo de pirano y mezclas de tales materiales fotocromicos, tales como aquellos materiales fotocromicos que se describen en las patentes estadounidenses n.º 3.562.172; 3.567.605; 3.578.602; 4.215.010; 4.342.668; 4.816.584; 4.818.096; 4.826.977; 4.880.667; 4.931.219; 5.066.818; 5.238.981; 5.274.132; 5.384.077; 5.405.958; 5.429.774; 5.458.814, 5.466.398; 5.514.817; 5.552.090; 5.552.091; 5.565.147; 5.573.712; 5.578.252; 5.637.262; 5.645.767; 5.656.206; 5.658.500; 5.658.501; 5.674.432 y 5.698.141. Otros materiales fotocromicos complementarios más contemplados son las fulgidas y fulgimidas, por ejemplo, las 3-furil y 3-tienil fulgidas y fulgimidas, que se describen en la patente estadounidense n.º 4.931.220, de la columna 20, línea 5, a la columna 21, línea 38.

De manera adicional, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, las composiciones fotocromicas pueden contener un material fotocromico o una mezcla de dos o más materiales fotocromicos, según se desee. Se pueden usar mezclas de materiales fotocromicos para lograr determinados colores activados, tales como un gris casi neutro o un marrón casi neutro. Véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.645.767, de la columna 12, línea 66, a la columna 13, línea 19, que describe los parámetros que definen los colores gris y marrón neutros y cuya divulgación se incorpora de manera específica a modo de referencia en el presente documento.

Por ejemplo, diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan una composición fotocromica que comprende (a) un material polimérico; y (b) al menos un material fotocromico en contacto con al menos una parte del material polimérico, comprendiendo el al menos un material fotocromico un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromico. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "composición fotocromica" se refiere a al menos un material fotocromico en combinación con al menos otro material, que puede o no ser un material fotocromico. Tal como se usa en el presente documento, el término "contacto" incluye tanto el contacto directo como el indirecto. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, el al menos un material fotocromico puede estar en contacto con al menos una parte del material polimérico mediante mezclado o enlace. Tal como se usa en el presente documento, el término "mezclado" significa que el material fotocromico está entremezclado con la al menos una parte del material polimérico, pero no está enlazado al material polimérico. Además, tal como se usa en el presente documento, el término "enlazado" significa que el material fotocromico está directamente unido a una parte del material polimérico o indirectamente unido a una parte del material polimérico a través de uno o más grupos diferentes.

- Por ejemplo, una realización no limitante proporciona una composición fotocromática que comprende (a) un material polimérico; y (b) al menos un material fotocromático que se mezcla con al menos una parte del material polimérico, comprendiendo el al menos un material fotocromático un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromático.
- 5 no limitante proporciona una composición fotocromática que comprende (a) un material polimérico; y (b) al menos un material fotocromático que se enlaza a al menos una parte del material polimérico, comprendiendo el al menos un material polimérico un producto de reacción de: (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromático.
- 10 Los ejemplos de materiales poliméricos que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen, sin limitación: polímeros de monómeros de bis(alil carbonato); monómeros de dimetacrilato de dietilen glicol; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilen glicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilen glicol); monómeros de bismetacrilato de fenol etoxilado; monómeros de acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado, tales como
- 15 monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monómeros de acrilato de uretano, tales como aquellos descritos en la patente estadounidense n.º 5.373.033; y monómeros de vinilbenceno, tales como aquellos descritos en la patente estadounidense n.º 5.475.074, y estireno. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen polímeros de monómeros de acrilato y/o metacrilato polifuncionales, por ejemplo, mono-, di- o multi-funcionales; poli (alquil C1-C12 metacrilatos), tales como poli(metil metacrilato); poli(oxialquilen)dimetacrilato;
- 20 poli(metacrilatos de fenol alcoxilado); acetato de celulosa; triacetato de celulosa; acetato propionato de celulosa; acetato butirato de celulosa; poli(vinil acetato); poli(vinil alcohol); poli(vinil cloruro); poli(vinilidene cloruro); poliuretanos; poliuretanos; policarbonatos termoplásticos; poliésteres; poli(etilen tereftalato); poliestireno; poli(α-metilestireno); copolímeros de estireno y metil metacrilato; copolímeros de estireno y acrilonitrilo; polivinilbutiral; y polímeros de dialilidene pentaeritritol, en particular, copolímeros con monómeros de poliol (alil carbonato), por ejemplo, dietilen glicol bis(alil carbonato), y monómeros de acrilato, por ejemplo, etil acrilato, butil acrilato. Los
- 25 ejemplos adicionales de materiales poliméricos se desvelan en la patente estadounidense n.º 5.753.146, de la columna 8, línea 62, a la columna 10, línea 34, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Otros ejemplos no limitantes adecuados de materiales poliméricos son aquellos preparados a partir de los monómeros y mezclas de monómeros desvelados en la patente estadounidense n.º 5.962.617, de la columna 2, línea 9, a la columna 5, línea 64; y en la patente estadounidense 5.658.501, de la columna 15, línea 28, a la columna 16, línea 17, divulgaciones que se incorporan de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. También se contemplan los copolímeros de los monómeros mencionados anteriormente y las mezclas de los polímeros mencionados anteriormente y los copolímeros con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos de red interpenetrantes.
- 35 Además, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes en las que se desea la transparencia de la composición fotocromática, el material polimérico puede comprender polímeros transparentes, copolímeros y mezclas de los mismos. Por ejemplo, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el material polimérico puede ser un material polimérico ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástica, tal
- 40 como la resina derivada de bisfenol A y fosgeno, que se comercializa con el nombre comercial LEXAN®; un poliéster, tal como el material comercializado con el nombre comercial MYLAR®; un poli(metil metacrilato), tal como el material comercializado con el nombre comercial PLEXIGLAS®; y materiales polimerizados de un monómero de poliol(alil carbonato), en especial, dietilen glicol bis(alil carbonato), monómero que se comercializa con el nombre comercial CR-39®; y polímeros de poliurea-poliuretano (poliurea uretano), que se preparan, por ejemplo, mediante la
- 45 reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de curación de diamina, comercializándose una composición para uno de tales polímeros con el nombre comercial TRIVEX® de PPG Industries, Inc. Otros ejemplos no limitantes de materiales poliméricos adecuados incluyen materiales polimerizados de copolímeros de un poliol (alil carbonato), por ejemplo, dietilen glicol bis(alil carbonato), con otros materiales monoméricos copolimerizables, tales como, pero
- 50 sin limitación: copolímeros con vinil acetato, por ejemplo, copolímeros del 80-90 por ciento de dietilen glicol bis(alil carbonato) y el 10-20 por ciento de vinil acetato, en particular, el 80-85 por ciento del bis(alil carbonato) y el 15-20 por ciento de vinil acetato; copolímeros con un poliuretano que tiene una funcionalidad diacrilato terminal, tal como se describe en las patentes estadounidenses n.º 4.360.653 y 4.994.208; y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya parte terminal contiene grupos funcionales alilo o acrililo, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 5.200.483. Otros materiales poliméricos adecuados más incluyen, sin limitación, poli(vinil acetato), polivinilbutiral,
- 55 poliuretano, poliuretanos, polímeros elegidos de monómeros de dietilen glicol dimetacrilato, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, monómeros de bismetacrilato de etilen glicol, monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros de bismetacrilato de fenol etoxilado y monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado, acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno y copolímeros de estireno con metil metacrilato, vinil acetato y acrilonitrilo. Aunque sin limitarse al presente documento, los materiales poliméricos ópticamente transparentes
- 60 tienen, de manera típica, un índice de refracción que puede variar de aproximadamente 1,48 a aproximadamente 1,75.
- De acuerdo con una realización no limitante, el material polimérico puede ser una resina óptica comercializada por
- 65 PPG Industries, Inc. con la designación CR, por ejemplo, CR-307, CR-407 y CR-607, o un material polimérico preparado para su uso como lentes de contacto duras o blandas. Los métodos para la producción de ambos tipos de

lentes de contacto se describen en la patente estadounidense n.º 5.166.345, de la columna 11, línea 52, a la columna 12, línea 52, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento. Los materiales poliméricos adicionales que se pueden usar de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen los materiales poliméricos usados para formar lentes de contacto blandas con alto contenido de humedad descritos en la patente estadounidense n.º 5.965.630 y las lentes de contacto de uso prolongado descritas en la patente estadounidense n.º 5.965.631, ambas divulgaciones que se incorporan a modo de referencia en el presente documento.

De acuerdo con una realización no limitante específica, el material polimérico se elige de copolímeros de etileno y vinil acetato; copolímeros de etileno y vinil alcohol; copolímeros de etileno, vinil acetato y vinil alcohol (tales como aquellos que resultan de la saponificación parcial de copolímeros de etileno y vinil acetato); acetato butirato de celulosa; poli(uretano); poli(acrilato); poli(metacrilato); epoxis; polímeros con funcionalidad aminoplástica; poli(anhídrido); poli(urea uretano); polímeros con funcionalidad N-alcoximetil(met)acrilamida; poli(siloxano); y poli(silano).

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se pueden incorporar en micropartículas poliméricas, por ejemplo, mediante el enlace del material fotocromático a una parte de las micropartículas o la encapsulación del material fotocromático en las micropartículas. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, los materiales fotocromáticos se pueden enlazar a las micropartículas mediante el enlace del material fotocromático a al menos un componente de un sistema polimerizable que comprende al menos un material polimérico, prepolimérico o monomérico sustancialmente hidrófobo y al menos un material polimérico, prepolimérico o monomérico sustancialmente hidrófilo, en los que los componentes del sistema polimerizable están adaptados para combinarse y formar micropartículas poliméricas fotocromáticas al menos parcialmente reticuladas. Como alternativa, el material fotocromático se puede encapsular en las micropartículas sin enlace. Por ejemplo, los componentes del sistema polimerizable se pueden autoagrupar en micropartículas al menos parcialmente formadas que encapsulan el material fotocromático durante la formación.

Otra realización no limitante proporciona una composición fotocromática que comprende un material polimérico y al menos un material fotocromático en contacto con al menos una parte del material polimérico, en la que el al menos un material fotocromático está representado por la Fórmula 1, que se ha expuesto con detalle anteriormente.

Tal como se ha analizado anteriormente, los inventores han observado que, cuando se incorporan los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, con o sin enlace, en materiales poliméricos, tales como aquellos descritos anteriormente, el rendimiento fotocromático de los materiales, es decir, las velocidades de activación o coloración y de decoloración de los materiales, puede ser equivalente a o mejor que el rendimiento fotocromático de los materiales fotocromáticos correspondientes. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento (tales como aquellos representados por la Fórmula 1) pueden tener un rendimiento fotocromático equivalente o mejor cuando se incorporan en un material polimérico que un material fotocromático correspondiente representado por PC, pero que carecen de un grupo S'. Además, los materiales fotocromáticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden presentar un rendimiento fotocromático equivalente o mejor que tales materiales fotocromáticos correspondientes, incluso cuando están enlazados al material polimérico y el material fotocromático correspondiente no lo está. Tal como se ha analizado anteriormente, los intentos anteriores de enlazar materiales fotocromáticos a un material polimérico para evitar la migración del material fotocromático han dado como resultado, en general, un deterioro del rendimiento fotocromático.

Además, se ha observado que los materiales fotocromáticos representados por PC-[S']<sub>n</sub> de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, cuando se enlazan a un material polimérico, puede tener una migración equivalente y un rendimiento fotocromático mejorado en comparación con los materiales fotocromáticos correspondientes que tienen un segmento de cadena orgánica corta (tal como un material fotocromático representado por PC-L-H), pero que carecen de un segmento de -[R<sup>1</sup>]<sub>a</sub>-, cuando se enlazan al mismo material polimérico.

Por ejemplo, una realización no limitante desvelada en el presente documento proporciona una composición fotocromática que comprende: (a) un material polimérico; y (b) al menos un material fotocromático en contacto con al menos una parte del material polimérico, comprendiendo el al menos un material fotocromático un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromático, en la que la velocidad de decoloración del al menos un material fotocromático, cuando está enlazado al material polimérico, es igual a o más rápida que la velocidad de decoloración de un material fotocromático correspondiente que carece de un residuo de un monómero cíclico, cuando está enlazado al material polimérico. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el valor de T<sub>1/2</sub> del al menos un material fotocromático, cuando está enlazado al material polimérico, no es mayor que el valor de T<sub>1/2</sub> de un material fotocromático correspondiente que carece de un residuo de un monómero cíclico, cuando está enlazado al material polimérico. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, el valor de T<sub>1/2</sub> del al menos un material fotocromático, cuando

está enlazado al material polimérico, es menor que un valor de T1/2 de un material fotocromico correspondiente que carece de un residuo de un monómero cíclico, cuando está enlazado al material polimérico. Tal como se analiza en los Ejemplos, tal como se usa en el presente documento, la expresión "valor de T1/2" se refiere al intervalo de tiempo en segundos para que la  $\Delta OD$  de la forma activada del material fotocromico en una composición fotocromica alcance la mitad de la  $\Delta OD$  después de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación.

Otra realización no limitante proporciona una composición fotocromica que comprende un material polimérico y al menos un material fotocromico enlazado a al menos una parte del material polimérico, en la que el al menos un material fotocromico está representado por PC-[S']<sub>n</sub>, que se ha expuesto con detalle anteriormente, y en la que la velocidad de decoloración del al menos un material fotocromico representado por PC-[S']<sub>n</sub>, cuando se enlaza al material polimérico, es igual a o más rápida que la velocidad de decoloración de un material fotocromico correspondiente representado por PC (es decir, sin S') en contacto con el material polimérico o la velocidad de decoloración de un material fotocromico correspondiente representado por PC-L-H (es decir, sin el residuo de al menos un monómero cíclico), cuando se enlaza al material polimérico, en el que PC y L son tal como se han expuesto anteriormente. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes, el valor de T1/2 del al menos un material fotocromico representado por PC-[S']<sub>n</sub>, cuando se enlaza al material polimérico, no es mayor que el valor de T1/2 del material fotocromico representado por PC en contacto con el material polimérico o el valor de T1/2 del material fotocromico representado por PC-L-H, cuando se enlaza al material polimérico. De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, el valor de T1/2 del al menos un material fotocromico representado por PC-[S']<sub>n</sub>, cuando se enlaza al material polimérico, es menor que el valor de T1/2 del material fotocromico representado por PC en contacto con el material polimérico o el valor de T1/2 del material fotocromico representado por PC-L-H, cuando se enlaza al material polimérico.

Otra realización no limitante proporciona una composición fotocromica que comprende (a) un material polimérico; y (b) al menos un material fotocromico enlazado a al menos una parte del material polimérico, comprendiendo el al menos un material fotocromico (1) un grupo fotocromico y (2) al menos un segmento que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo enlazados al grupo fotocromico, siendo los monómeros cíclicos de apertura de anillo elegidos de ésteres cíclicos, carbonatos cíclicos, éteres cíclicos, siloxanos cíclicos y combinaciones de los mismos, en la que el al menos un segmento tiene un peso molecular numérico medio de al menos 1.000 g/mol y en la que el material fotocromico, cuando se enlaza al material polimérico, tiene un valor de T1/2 que no es mayor que el valor de T1/2 de un material fotocromico correspondiente que carece de un segmento que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo.

Tal como se ha analizado anteriormente, la presente invención contempla, además, elementos ópticos elaborados usando los materiales y composiciones fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Tal como se usa en el presente documento, el término "óptico/a" significa que pertenece a o está asociado/a a la luz y/o la visión.

Los elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se pueden elegir de elementos oftálmicos, elementos de visualización, ventanas, espejos y elementos de celdas de cristal líquido activo y pasivo. Tal como se usa en el presente documento, el término "oftálmico/a" significa que pertenece a o está asociado/a al ojo y la visión. Los ejemplos no limitantes de elementos oftálmicos incluyen lentes correctivas y no correctivas, incluyendo lentes de visión sencilla o de visión múltiple, que pueden ser lentes de visión múltiple segmentadas o no segmentadas (tales como, pero sin limitación, lentes bifocales, lentes trifocales y lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger o mejorar (cosméticamente o de otro modo) la visión, incluyendo, sin limitación, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento y lentes protectoras o visores. Tal 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 de visualización incluyen pantallas, monitores y elementos de seguridad, tales como marcas de seguridad. Tal como se usa en el presente documento, el término "ventana" significa una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Los ejemplos no limitantes de ventanas incluyen transparencias para automóviles y para aeronaves, filtros, obturadores e interruptores ópticos. Tal como se usa en el presente documento, el término "espejo" significa una superficie que refleja de manera especular una gran fracción de luz incidente. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "celda de cristal líquido" se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es capaz de ordenarse. Las celdas de cristal líquido activo son celdas en las que el material de cristal líquido es capaz de cambiarse entre estados ordenados y desordenados o entre dos estados ordenados mediante la aplicación de una fuerza externa, tal como campos eléctricos o magnéticos. Las celdas de cristal líquido pasivo son celdas en las que el material de cristal líquido mantiene un estado ordenado. Un ejemplo no limitante de un elemento o dispositivo de celda de cristal líquido activo es una pantalla de cristal líquido.

Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un elemento óptico que comprende (a) un sustrato; y (b) al menos un material fotocromico conectado a al menos una parte del sustrato, comprendiendo el al menos un material fotocromico un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromico.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "conectado a" significa en contacto directo con un objeto o en contacto indirecto con un objeto. Por ejemplo y sin limitación, los materiales fotocromicos desvelados en el presente documento pueden estar en contacto directo con una parte del sustrato, tal como mediante el enlace a una parte del material a partir del que está elaborado el sustrato, el mezclado con el material del sustrato o el recubrimiento sobre el sustrato. Como alternativa, estos pueden estar en contacto indirecto con el sustrato, tal como a través de un recubrimiento intermedio, una película o una capa. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el sustrato comprende un material polimérico y el al menos un material fotocromico está enlazado a al menos una parte del material polimérico. De acuerdo con otra realización no limitante, el sustrato comprende un material polimérico y el al menos un material fotocromico se mezcla con al menos una parte del material polimérico. Los ejemplos no limitantes de materiales poliméricos que son útiles en la formación de los sustratos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se han expuesto con detalle anteriormente.

De acuerdo con otras realizaciones no limitantes más, el sustrato puede ser un sustrato polimérico o un sustrato inorgánico (tal como, pero sin limitación, un sustrato de vidrio) y el al menos un material fotocromico puede estar presente como parte de un recubrimiento al menos parcial conectado a al menos una parte del sustrato. Por ejemplo, una realización no limitante proporciona un elemento óptico que comprende (a) un sustrato; y (b) un recubrimiento al menos parcial conectado a al menos una parte del sustrato, comprendiendo el recubrimiento al menos parcial al menos un material fotocromico que comprende el producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromico.

De acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, el recubrimiento al menos parcial que comprende el al menos un material fotocromico se puede conectar directamente a la al menos parte del sustrato, por ejemplo, mediante la aplicación directa de una composición de recubrimiento que comprende el al menos un material fotocromico a al menos una parte de una superficie del sustrato y la solidificación al menos parcial de la composición de recubrimiento. Tal como se usa en el presente documento, el término "solidificación" incluye, sin limitación, curado, polimerización, reticulación, enfriamiento y secado. De manera adicional o como alternativa, el recubrimiento al menos parcial que comprende el al menos un material fotocromico puede estar conectado indirectamente al sustrato, por ejemplo, a través de uno o más recubrimientos adicionales. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, al menos una composición de recubrimiento adicional se puede aplicar a al menos una parte de la superficie del sustrato, solidificarse al menos parcialmente, y, posteriormente, la composición de recubrimiento que comprende el al menos un material fotocromico se puede aplicar al sustrato y solidificarse al menos parcialmente. Los métodos no limitantes para la aplicación de recubrimientos a sustratos se analizan en el presente documento más adelante.

Los ejemplos no limitantes de otros recubrimientos y películas que se pueden usar junto con los elementos ópticos desvelados en el presente documento incluyen recubrimientos de imprimación; recubrimientos protectores, incluyendo recubrimientos de transición y recubrimientos resistentes a la abrasión; recubrimientos antirreflectantes; y recubrimientos y películas de polarización. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento protector" se refiere a los recubrimientos que pueden prevenir el desgaste o la abrasión, proporcionar una transición de las propiedades de un recubrimiento a otro, proteger contra los efectos de los productos químicos de reacción de polimerización y/o proteger contra el deterioro debido a las condiciones medioambientales, tales como la humedad, el calor, la luz ultravioleta, el oxígeno, etc.

Los ejemplos no limitantes de recubrimientos de imprimación que se pueden usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento incluyen recubrimientos que comprenden agentes de acoplamiento, hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "agente de acoplamiento" significa un material que tiene al menos un grupo capaz de reaccionar, enlazarse y/o asociarse a un grupo sobre al menos una superficie. En una realización no limitante, un agente de acoplamiento puede servir como puente molecular en la interfaz de al menos dos superficies que pueden ser similares o diferentes. Los agentes de acoplamiento, en otra realización no limitante, pueden ser monómeros, prepolímeros y/o polímeros. Tales materiales incluyen, pero sin limitación, organometálicos, tales como silanos, titanatos, zirconatos, aluminatos, aluminatos de zirconio, hidrolizados de los mismos y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, la frase "hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento" significa que se hidrolizan al menos algunos de todos los grupos hidrolizables en el agente de acoplamiento. 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 estadounidense 6.025.026, de la columna 3, línea 3, a la columna 11, línea 40, y la patente estadounidense 6.150.430, de la columna 2, línea 39, a la columna 7, línea 58, divulgaciones que se incorporan de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento de transición" significa un recubrimiento que contribuye a crear un gradiente de propiedades entre dos recubrimientos. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, el recubrimiento de transición puede contribuir a crear un gradiente de dureza entre un recubrimiento relativamente duro y un recubrimiento relativamente blando. Los ejemplos no limitantes de

recubrimientos de transición incluyen películas delgadas basadas en acrilato curadas por radiación, tal como se describe en la publicación de solicitud de patente estadounidense 2003/0165686, divulgación de recubrimiento que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

5 Los 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, titanía y/o zirconia, recubrimientos resistentes a la abrasión orgánicos del tipo que son curables con luz ultravioleta, recubrimientos de barrera frente a oxígeno, recubrimientos de protección UV y combinaciones de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "recubrimiento resistente a la abrasión" se refiere a un recubrimiento de un material polimérico protector que demuestra una resistencia a la abrasión que es mayor que un material de referencia convencional, por ejemplo, un polímero elaborado de un monómero CR-39® disponible a través de PPG Industries, Inc., tal como se somete a ensayo en un método comparable al método de ensayo convencional de la ASTM F-735 para la resistencia a la abrasión en plásticos y recubrimientos transparentes usando el método de arena oscilante.

15 Los ejemplos no limitantes de recubrimientos antirreflectantes incluyen una monocapa o multicapa de óxidos de metales, fluoruros de metales u otros materiales de este tipo, que se puede depositar sobre los artículos de la presente invención a través de deposición al vacío, pulverización iónica o algún otro método. Los ejemplos no limitantes de recubrimientos de polarización incluyen, pero sin limitación, recubrimientos que comprenden compuestos dicroicos que son conocidos en la técnica.

25 Tal como se ha analizado anteriormente, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, estos recubrimientos se pueden aplicar al sustrato antes de aplicar el recubrimiento al menos parcial que comprende el al menos un material fotocromático. Como alternativa o de manera adicional, estos recubrimientos se pueden aplicar al sustrato después de aplicar el recubrimiento al menos parcial que comprende el al menos un material fotocromático, por ejemplo, como segundo recubrimiento sobre el recubrimiento al menos parcial que comprende el al menos un material fotocromático. Por ejemplo, aunque sin limitarse al presente documento, de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes, los recubrimientos mencionados anteriormente se pueden conectar a al menos una parte de la misma superficie de un sustrato en el siguiente orden desde la superficie: de imprimación, fotocromático, de transición, resistente a la abrasión, película o recubrimiento de polarización, antirreflectante y resistente a la abrasión; o de imprimación, fotocromático, de transición, resistente a la abrasión y antirreflectante; o fotocromático, de transición y de polarización; o de imprimación, fotocromático y de polarización; o de imprimación, fotocromático y antirreflectante. Además, el recubrimiento mencionado anteriormente se puede aplicar a una o más superficies de un sustrato, por ejemplo, ambas superficies de un sustrato óptico.

35 A continuación, se analizarán las realizaciones no limitantes de los métodos para la elaboración de composiciones fotocromáticas y elementos ópticos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento. Una realización no limitante proporciona un método para la elaboración de una composición fotocromática, comprendiendo el método conectar al menos un material fotocromático a al menos una parte de un sustrato, en el que el al menos un material fotocromático comprende un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromático.

45 Los métodos no limitantes para la conexión de materiales fotocromáticos a un material polimérico incluyen, por ejemplo, mezclar el material fotocromático en una solución o masa fundida de un material polimérico, prepolimérico o monomérico y, posteriormente, solidificar al menos parcialmente el material polimérico, prepolimérico o monomérico. Aquellos expertos en la materia apreciarán que, de acuerdo con esta realización no limitante, en la composición fotocromática resultante, los materiales fotocromáticos se pueden mezclar con el material polimérico (es decir, entremezclarse, pero no enlazarse a) o enlazarse al material polimérico. Por ejemplo, si el material fotocromático contiene una funcionalidad reactiva que sea compatible con el material polimérico, prepolimérico o monomérico, durante la solidificación del material, el material fotocromático se puede hacer reaccionar con al menos una parte del mismo para enlazar el material fotocromático al material polimérico resultante.

55 Otro método para la conexión de un material fotocromático a un material polimérico que se puede usar junto con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento es la imbibición. De acuerdo con este método, se hace que el material fotocromático se difunda en el material polimérico, por ejemplo, mediante la inmersión del material polimérico en una solución que contiene el material fotocromático, con o sin calentamiento. Posteriormente, el material fotocromático se puede enlazar al material polimérico, por ejemplo, si el material fotocromático contiene una funcionalidad reactiva que sea compatible con el material polimérico.

60 Otras realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento proporcionan un método para la elaboración de un elemento óptico que comprende: conectar al menos un material fotocromático a al menos una parte de un sustrato, en el que el al menos un material fotocromático comprende un producto de reacción de (1) al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico y un carbonato cíclico y (2) un iniciador fotocromático. Los métodos no limitantes para la conexión del material fotocromático a al menos una parte del sustrato incluyen: imbibición (que se ha descrito anteriormente), colada *in situ*, colada en molde, recubrimiento y laminación.

De acuerdo con una realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocromico se puede conectar a al menos una parte de un sustrato mediante el método de colada *in situ*. De acuerdo con esta realización no limitante, el material fotocromico se mezcla con una solución o masa fundida polimérica u otra solución o mezcla prepolimérica y/o monomérica, que, posteriormente, se vierte en una moldura que tiene una forma deseada y se solidifica al menos parcialmente para formar el sustrato. De acuerdo con esta realización no limitante, el al menos un material fotocromico se puede enlazar al material polimérico o este se puede mezclar (es decir, entremezclarse, pero no enlazarse) con el material polimérico del sustrato.

De acuerdo con otra realización no limitante, en la que el sustrato comprende un material polimérico, el material fotocromico se puede conectar a al menos una parte de un sustrato mediante colada en molde. De acuerdo con esta realización no limitante, una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromico, que puede ser una composición de recubrimiento líquida o una composición de recubrimiento en polvo, se aplica a la superficie de un molde y se solidifica al menos parcialmente. Posteriormente, una solución o masa fundida de polímero o una solución o mezcla de prepolímero o monómero se vierte sobre el recubrimiento y se solidifica al menos parcialmente. Después de la solidificación, el sustrato con el recubrimiento se retira del molde. Los ejemplos no limitantes de recubrimientos en polvo en los que se pueden emplear los materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento se exponen en la patente estadounidense n.º 6.068.797, de la columna 7, línea 50, a la columna 19, línea 42, divulgación que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

De acuerdo con otra realización no limitante más, en la que el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico, tal como vidrio, el material fotocromico se puede conectar a al menos una parte de un sustrato mediante recubrimiento. Los ejemplos no limitantes de métodos de recubrimiento adecuados incluyen recubrimiento por centrifugado, recubrimiento por pulverización (por ejemplo, usando un recubrimiento líquido o en polvo), recubrimiento con cortina, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por centrifugado y pulverización, colada en molde y sobremoldeo. Por ejemplo, de acuerdo con una realización no limitante, el material fotocromico se puede conectar al sustrato mediante sobremoldeo. De acuerdo con esta realización no limitante, una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromico (que puede ser una composición de recubrimiento líquida o una composición de recubrimiento en polvo, tal como se ha analizado anteriormente) se aplica a un molde y el sustrato se coloca, después, en el molde de tal manera que el sustrato entra en contacto con el recubrimiento haciendo que se extienda sobre al menos una parte de la superficie del sustrato. Posteriormente, la composición de recubrimiento se solidifica al menos parcialmente y el sustrato recubierto se retira del molde. Como alternativa, se puede realizar un sobremoldeo mediante la colocación del sustrato en un molde, de tal manera que se defina una región abierta entre el sustrato y el molde, y, posteriormente, la inyección de una composición de recubrimiento que comprende el material fotocromico en la región abierta. Posteriormente, la composición de recubrimiento se puede solidificar al menos parcialmente y el sustrato recubierto se retira del molde.

De acuerdo con otra realización no limitante más, en la que el sustrato comprende un material polimérico o un material inorgánico, tal como vidrio, el material fotocromico se puede conectar a al menos una parte de un sustrato mediante laminación. De acuerdo con esta realización no limitante, una película que comprende el material fotocromico se puede adherir a una parte del sustrato, con o sin un adhesivo y/o la aplicación de calor y presión. Posteriormente, si se desea, se puede aplicar un segundo sustrato sobre el primer sustrato y los dos sustratos se pueden laminar entre sí (es decir, mediante la 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 para la formación de películas que comprenden un material fotocromico pueden incluir, por ejemplo y sin limitación, combinar un material fotocromico con una solución polimérica o una solución o mezcla de prepolímero, colar o extruir una película de la misma y, si es necesario, solidificar al menos parcialmente la película. De manera adicional 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).

Además, aquellos expertos en la materia apreciarán que las composiciones fotocromicas y las composiciones de recubrimiento fotocromicas de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento pueden comprender, además, otros aditivos que ayudan en el procesamiento y/o el rendimiento de la composición. Por ejemplo y sin limitación, los tales aditivos se pueden elegir de fotoiniciadores, iniciadores térmicos, inhibidores de polimerización, disolventes, estabilizantes de luz (tales como, pero sin limitación, absorbentes de luz ultravioleta y estabilizantes de luz, tales como estabilizantes de luz de amina impedida (HALS en inglés)), estabilizantes térmicos, agentes de liberación de molde, agentes de control de reología, agentes de nivelación (tales como, pero sin limitación, tensioactivos), eliminadores de radicales libres y promotores de adhesión (tales como hexanodiol diacrilato y agentes de acoplamiento).

Tal como se ha analizado anteriormente, los inventores han observado que el material fotocromico de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento puede tener un rendimiento de migración favorable. Por consiguiente, una realización no limitante desvelada en el presente documento proporciona un método para la inhibición de la migración de un material fotocromico en un material polimérico, comprendiendo el método el enlace del material fotocromico a al menos una parte del material polimérico, en el que el material fotocromico comprende (1) un grupo fotocromico y (2) al menos un segmento que comprende el residuo de una

pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo enlazados al grupo fotocromico, siendo los monómeros cíclicos de apertura de anillo elegidos de ésteres cíclicos, carbonatos cíclicos, éteres cíclicos, siloxanos cíclicos y combinaciones de los mismos, en el que el al menos un segmento tiene un peso molecular numérico medio de al menos 1.000 g/mol. Además, de acuerdo con esta realización no limitante, el residuo del al menos un monómero cíclico de apertura de anillo puede tener un peso molecular numérico medio que varía de 2.000 a 6.000 g/mol.

A continuación, se ilustrarán diversas realizaciones no limitantes de la presente invención en los siguientes ejemplos no limitantes.

## 10 Ejemplos

### PREPARACIÓN DE MATERIALES FOTOCRÓMICOS

**Ejemplo 1:** Preparación del material fotocromico "PM-1" de ejemplo

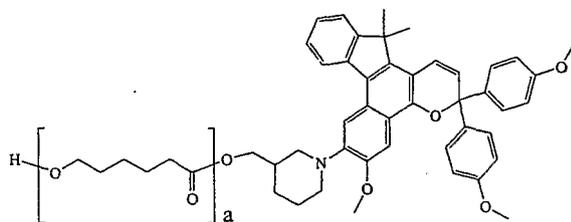
15

PARTE A:

Se preparó un iniciador fotocromico (representado por la estructura 1.49 en la Tabla 1 anterior) de la siguiente manera. A un matraz de reacción secado al horno se le añadió 3-piperidinometanol (5,1 gramos) y tetrahidrofurano anhidro (330 ml). La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo. A esta se añadieron 51 ml de butilitio (2,5 M en hexanos) gota a gota lentamente durante 20 minutos. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y, a continuación, se cargó el producto deseado del Ejemplo 4, Etapa 6, de la patente estadounidense 6.296.785 (3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, 11,0 gramos). La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y, después, se vertió lentamente en agua con hielo (400 ml). Se añadió ácido clorhídrico acuoso (10 % en v/v) hasta que el pH fue 5 y, después, se diluyó con etil acetato (200 ml). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con tres partes de 175 ml de etil acetato. Las capas orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado (200 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (300 gramos) eluyendo con etil acetato al 40 % en hexanos. Las fracciones fotocromicas se combinaron y se concentraron mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se recristalizó en t-butil metil éter produciendo 5,6 gramos de un sólido blanquecino. El análisis de RMN y espectrometría de masas mostró que el producto tenía una estructura y un peso molecular compatibles con 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-piperidinometanol)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

35 PARTE B:

Se preparó el material fotocromico "PM-1" de ejemplo usando el iniciador fotocromico expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 0,8038 g del iniciador fotocromico de la PARTE A anterior, 7,37 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y media gota de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo a aproximadamente 120 °C durante 22 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. Se cree que el producto consiste en una mezcla de materiales fotocromicos que tienen la estructura generalmente representada por la Fórmula 19 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 165. Las estructuras se confirmaron mediante espectroscopía de masas.



Fórmula 17

50 **Ejemplo 2:** Preparación del material fotocromico "PM-2" de ejemplo

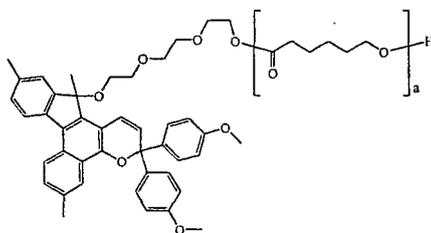
PARTE A:

Se preparó un iniciador fotocromico (representado por la estructura 1.51 en la Tabla 1 anterior) de la siguiente manera. El producto del Ejemplo 5 de la patente estadounidense 5.645.767 (ejemplo que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia) (3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, 200 gramos) se añadió a un matraz de reacción que contenía 700 ml de trietilen glicol y 750 ml de acetonitrilo. La mezcla resultante se agitó en una atmósfera de nitrógeno y se calentó hasta 80 °C.

Posteriormente, se añadieron 2 gramos de ácido sulfónico de *p*-tolueno a la mezcla de reacción. Después de 30 minutos a 80 °C, la reacción se inactivó en 8 l de agua con agitación enérgica hasta que se retiró por precipitación un sólido de color verde. El sólido se filtró, se lavó con agua, se secó al aire y se purificó mediante cromatografía en columna. La posterior cristalización en dietil éter produjo 152 gramos de un sólido de color blanco. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura compatible con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### PARTE B:

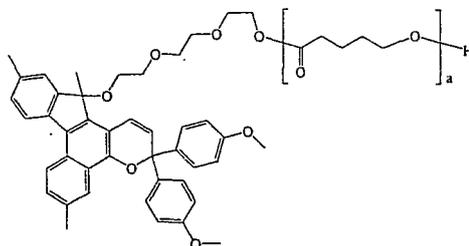
- 10 Se preparó el material fotocromático "PM-2" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 40,3190 g del iniciador fotocromático de la PARTE A (anterior), 120,5558 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,4209 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. La mezcla se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización de la  $\epsilon$ -caprolactona se llevó a cabo a 120 °C durante 5 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto resultante fue un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 3.300 y 4.500 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto consiste en una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura generalmente representada por la Fórmula 19 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 y 307.



Fórmula 18

#### Ejemplo 3: Preparación del material fotocromático "PM-3" de ejemplo

- 25 Se preparó el material fotocromático "PM-3" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,5822 g del iniciador fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior), 4,7089 g de monómero de  $\delta$ -valerolactona y 0,0157 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. El procedimiento de polimerización fue el mismo que se expone en la PARTE B del Ejemplo 2 (anterior). El producto resultante fue un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.800 y 3.500 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto consiste en una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura generalmente representada por la Fórmula 19 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 166.

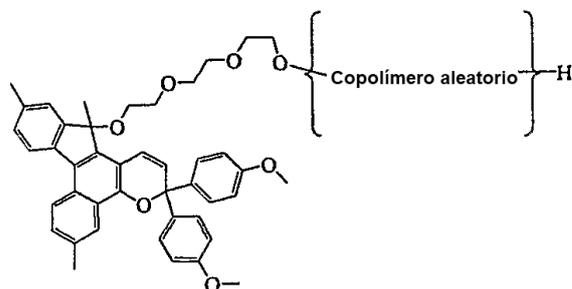


Fórmula 19

#### Ejemplo 4: Preparación del material fotocromático "PM-4" de ejemplo

- 40 Se preparó el material fotocromático "PM-4" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 100,0114 g del iniciador fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior), 139,0881 g de  $\delta$ -valerolactona, 158,5649 g de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,9942 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El procedimiento de polimerización es el mismo que se expone en la PARTE B del Ejemplo 2 (anterior). El material de producto era un líquido viscoso a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.800 y 3.600 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto consiste en una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la

estructura generalmente representada por la Fórmula 20 a continuación, en el que el "copolímero aleatorio" es un copolímero aleatorio de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona.



Fórmula 20

5

**Ejemplo 5:** Preparación del material fotocromático "PM-5" de ejemplo

## PARTE A:

10 Se preparó un iniciador de grupo fotocromático (representado por la estructura 1.3 en la Tabla 1 anterior) de la siguiente manera. Etapa 1: se combinaron 4-fluoro-4'-(2-hidroxietoxi)-benzofenona de la Parte A, Etapa 1 del Ejemplo 7 (posterior) (7-974) (43,3 gramos) y *N,N*-dimetilformamida saturada con acetileno (130 ml) en un matraz de reacción. El matraz de reacción se enfrió en un baño de hielo. Se añadió gota a gota a la mezcla de reacción enfriada una solución de acetiluro de sodio (9 % en peso en tolueno, 221 gramos) durante 30 minutos. El baño de hielo se retiró y la mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en agua con hielo (450 ml) y se le añadió dietil éter (300 ml). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo una vez con dietil éter (300 ml) y dos veces con etil acetato (300 ml cada una). Las capas orgánicas se combinaron, se secaron sobre sulfato de sodio anhidro y se concentraron mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (600 gramos) eluyendo con una mezcla de etil acetato al 45 % en hexanos. Las fracciones que contenían el producto deseado puro se combinaron y se concentraron mediante evaporación rotatoria para producir 30,1 gramos de 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-(2-hidroxietoxi)fenil)-2-propin-1-ol.

25 Etapa 2: se combinaron 1-(4-fluorofenil)-1-(4'-(2-hidroxietoxi)fenil)-2-propin-1-ol de la Etapa 1 (19,9 gramos), 2,3-dimetoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno de la Parte A, Etapa 4 del Ejemplo 8 (posterior) (18,0 gramos), monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (1,02 gramos) y cloroformo (conservado con penteno, 360 ml) en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado al 50 % (300 ml), se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se purificó mediante cromatografía en columna sobre gel de sílice (500 gramos) eluyendo con una mezcla de etil acetato al 50 % en hexanos. Las fracciones que contenían el material fotocromático deseado se combinaron y se concentraron mediante evaporación rotatoria para producir 18,9 gramos de 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

35 Etapa 3: se combinaron 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 2 (18,9 gramos), dietilén glicol (190 ml), tolueno (190 ml) y monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (0,60 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta 85 °C durante 2,5 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con tolueno (190 ml). La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado (350 ml) y dos partes de cloruro de sodio acuoso saturado (350 ml cada una). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se cromatografió sobre gel de sílice (650 gramos) eluyendo con una mezcla de etil acetato al 65 % en hexanos. Las fracciones fotocromáticas puras se combinaron y se concentraron mediante evaporación rotatoria en un aceite de color verde oscuro. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura compatible con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-hidroxietoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

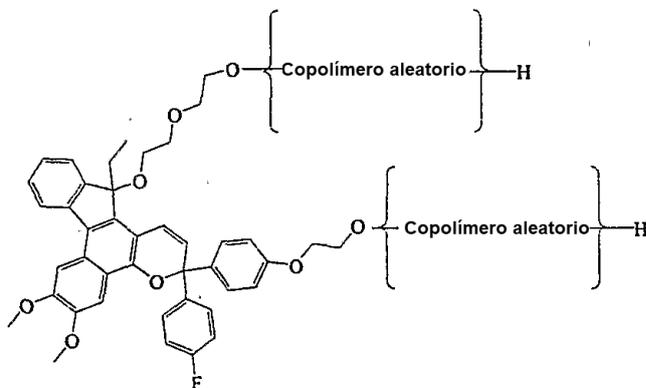
45

## PARTE B:

Se preparó el material fotocromático "PM-5" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 0,4194 g del iniciador fotocromático expuesto en la Parte A (anterior), 1,6973 g de  $\delta$ -valerolactona, 1,9349 g de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0101 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. El procedimiento de polimerización fue el mismo que se expone en la PARTE B del Ejemplo 2 (anterior). El producto era un líquido viscoso a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 8.800 y 9.800 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se

50

Se cree que el producto consiste en una mezcla de materiales fotocromicos que tienen la estructura generalmente representada por la Fórmula 21 a continuación, en el que el "copolímero aleatorio" es un copolímero aleatorio de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona.

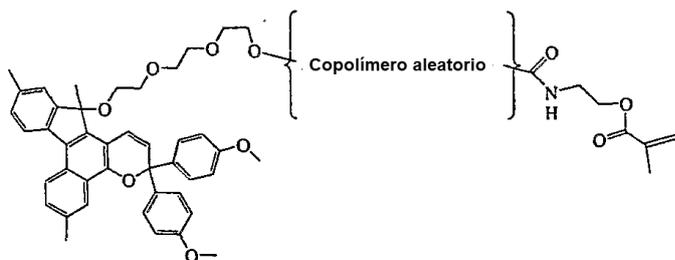


5

Fórmula 21

#### Ejemplo 6: Preparación del material fotocromico "PM-6" de ejemplo

Se preparó el material fotocromico "PM-6" de ejemplo usando el iniciador fotocromico expuesto en la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 12,1814 g del iniciador fotocromico de la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior), 11,2488 g de  $\delta$ -valerolactona, 12,8240 g de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0906 g de 2-etilhexanoato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y un agitador mecánico. El procedimiento de polimerización es el mismo que se expone en la PARTE B del Ejemplo 2 (anterior). Después de la polimerización, la mezcla resultante se enfrió hasta 80 °C, se añadió una gota de dilaurato de dibutilestaño y se cargaron 2,8097 g de 2-isocianatoetil metacrilato durante 30 minutos a aproximadamente 80 °C. La reacción se mantuvo a 80 °C hasta que no se detectaron grupos isocianato mediante IR. El producto era un líquido viscoso a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.400 y 3.900 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto consiste en una mezcla de materiales fotocromicos que tienen la estructura generalmente representada por la Fórmula 22 a continuación, en el que el "copolímero aleatorio" es un copolímero aleatorio de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona.



25

Fórmula 22

#### Ejemplo 7: Preparación del material fotocromico "PM-7" de ejemplo

##### PARTE A:

30

Se preparó un iniciador fotocromico (representado por la estructura 1.37 en la Tabla 1) de la siguiente manera. Etap 1: se añadieron 4-hidroxi-4'-fluoro-benzofenona (100 gramos), 2-cloroetanol (93 gramos), yoduro de sodio (14 gramos), carbonato de potasio (128 gramos) a un matraz de reacción que contenía 400 ml de *N,N*-dimetilformamida. La mezcla resultante se calentó hasta 95 °C y se agitó en una atmósfera de nitrógeno. Después de 4 horas a 95 °C, se añadieron 30 gramos adicionales de 2-cloroetanol y 5 gramos de yoduro de sodio a la mezcla de reacción. Después de otras 14 horas a 95 °C, la reacción se inactiva en una mezcla de 50 ml de una solución de hidróxido de sodio al 50 % y 4 l de agua con agitación energética para retirar por precipitación un sólido de color blanco. El sólido se filtró, se lavó con agua y se secó al aire para obtener 117 gramos del producto deseado, la 4-(2-hidroxi-2-tóxi)-4'-fluoro-benzofenona. Este material se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.

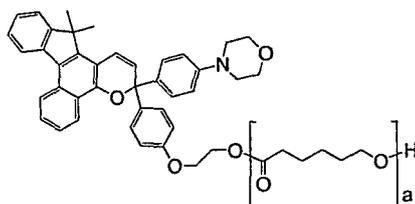
40

Etap 2: se añadieron el producto de la Etapa 1, 4-(2-hidroxi-2-tóxi)-4'-fluoro-benzofenona (90 gramos), morfolina

- (75,3 gramos), trietilamina (69,9 gramos) a un matraz de reacción que contenía 160 ml de dimetilsulfóxido. La mezcla resultante se calentó hasta 95 °C y se agitó en una atmósfera de nitrógeno. Después de 4 horas a 95 °C, se añadieron 40 gramos adicionales de morfolina y 35 gramos de trietilamina a la mezcla de reacción. Después de otras 14 horas a 95 °C, se añadieron 60 gramos adicionales de morfolina a la mezcla de reacción. Después de otras 24 horas a 95 °C, la reacción se inactivó en 5 l de agua con agitación enérgica para observar la retirada por precipitación de un sólido de color amarillo claro. El sólido se filtró, se lavó con agua y se secó al aire para obtener 105 gramos del producto deseado, la 4-(2-hidroxietoxi)-4'-morfolino-benzofenona. Este material se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.
- 10 Etapa 3: el producto de la Etapa 2, 4-(2-hidroxietoxi)-4'-morfolino-benzofenona (105 gramos), se añadió a un matraz de reacción que contenía 600 ml de *N,N*-dimetilformamida saturada con acetileno. La mezcla resultante se agitó usando un agitador mecánico a temperatura ambiente en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió acetiluro de sodio en xilenos/aceite mineral (214 gramos de una solución al 18 % en peso) durante treinta minutos a la mezcla de reacción mientras se agitaba. Después de agitar durante media hora a temperatura ambiente, la reacción se inactivó en 4 l de agua con agitación enérgica para observar la retirada por precipitación de un sólido de color amarillo claro. El sólido se filtró, se lavó con agua y se secó al aire para obtener 111,1 gramos del producto deseado, el 1-(4-(2-hidroxietoxi)-fenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol. Este material se usó en la siguiente etapa sin purificación adicional.
- 20 Etapa 4: el producto del Ejemplo 1, Etapa 2, de la patente estadounidense 5.645.767 (1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxinaftaleno, 50 gramos) se añadió a un matraz de reacción que contenía 500 ml de tetrahidrofurano. La mezcla resultante se enfrió en un baño de agua con hielo y se agitó en una atmósfera de nitrógeno. Se añadieron gota a gota 703 ml de una solución de cloruro de metil magnesio (1 M en tetrahidrofurano) durante cuarenta y cinco minutos. La mezcla de reacción de color amarillo resultante se agitó a 0 °C durante 2 horas y se calentó lentamente hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se vertió en 2 l de una mezcla de hielo/agua. Se añadió éter (1 l) y las capas se separaron. La capa acuosa se extrajo con dos partes de 500 ml de éter y las partes orgánicas se combinaron y se lavaron con 1 l de agua. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El aceite resultante se transfirió a un recipiente de reacción (ajustado con un purgador Dean-Stark) que contenía 500 ml de tolueno al que se añadieron diez gotas de ácido dodecibenceno sulfónico. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 2 horas y se enfrió. El tolueno se retiró mediante evaporación rotatoria para producir 40,2 gramos de un sólido de color amarillo claro. Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura compatible con 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno. Este material no se purificó más, pero se usó directamente en la siguiente etapa.
- 35 Etapa 5: se combinaron el producto de la Etapa 4, 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno (40 gramos), el producto de la Etapa 3, 1-(4-(2-hidroxietoxi)-fenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol (54,3 gramos), veinte gotas de ácido metano sulfónico y 800 ml de cloroformo en un matraz de reacción y se agitaron a temperaturas de reflujo en una atmósfera de nitrógeno. Después de dos horas, se añadieron 5 gramos adicionales de 1-(4-(2-hidroxietoxi)-fenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol a la mezcla de reacción, seguido de otros 5 gramos de adición después de otras dos horas. La mezcla de reacción se calentó a reflujo durante 16 horas y, después, se enfrió hasta temperatura ambiente. La mezcla de reacción se lavó con cuidado con una mezcla de 500 ml de una solución de bicarbonato de sodio saturado y 500 ml de agua. La capa orgánica se separó, se secó sobre sulfato de sodio y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo se cromatógrafió en una columna de gel de sílice usando una mezcla de hexano, cloruro de metileno y etil acetato (50/40/10) como eluyente. Las fracciones fotocrómicas se recogieron y se concentraron mediante evaporación rotatoria para obtener un sólido azulado (66 gramos). Un espectro de RMN mostró que el producto tenía una estructura compatible con 3-(4-(2-hidroxietoxi)-fenil-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### PARTE B:

- 50 Se preparó el material fotocrómico "PM-7" de ejemplo usando el iniciador fotocrómico expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,4230 g del iniciador fotocrómico expuesto en la PARTE A anterior, 4,7830 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0064 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo posteriormente a 140 °C durante 10 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 1.800 y 3.100 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocrómicos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 23 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 228.



Fórmula 23

**Ejemplo 8:** Preparación del material fotocromático "PM-8" de ejemplo

## 5 PARTE A: Preparación del iniciador fotocromático

Se preparó un iniciador fotocromático (representado por la estructura 1.32 en la Tabla 1) de la siguiente manera. Etapa 1: se añadieron el producto del Ejemplo 4, Etapa 2, de la patente estadounidense 6.296.785 (mezcla de isómeros E y Z de ácidos 4-(3,4-dimetoxifenil)-4-fenil-3-metoxicarbonil-3-butenóicos, 225 gramos) y anhídrido acético (900 ml) a un matraz de reacción en una atmósfera de nitrógeno. La mezcla de reacción se calentó hasta reflujo durante 5 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y el precipitado resultante se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con metanol frío, produciendo 211 gramos de 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno. El producto se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

15 Etapa 2: se combinaron 1-fenil-2-metoxicarbonil-4-acetoxi-6,7-dimetoxinaftaleno de la Etapa 1 (100 gramos), agua (675 ml), metanol (35 ml) e hidróxido de sodio (75 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta reflujo durante 1 hora. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se vertió lentamente en 1,5 l de una mezcla de hielo/HCl 4 N. Se añadió HCl 4 N adicional hasta que el pH de la mezcla de reacción fue de tres. El precipitado de color blanco resultante se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con agua produciendo 96 gramos de 1-fenil-2-hidroxycarbonil-4-hidroxi-6,7-dimetoxinaftaleno. El producto se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

25 Etapa 3: se combinaron 1-fenil-2-hidroxycarbonil-4-hidroxi-6,7-dimetoxinaftaleno de la Etapa 2 (105 gramos), anhídrido acético (420 ml), ácido acético (630 ml) y cloruro de zinc (7 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta reflujo durante diez horas. La mezcla de reacción se enfrió y el precipitado resultante se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con ácido acético, seguido de agua, produciendo un sólido de color naranja. Este sólido se suspendió en bicarbonato de sodio acuoso saturado durante quince minutos, se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con agua produciendo un sólido de color naranja. El sólido de color naranja se suspendió en metanol caliente, se enfrió hasta temperatura ambiente, se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con metanol frío produciendo 84,2 gramos de 2,3-dimetoxi-5-acetoxi-7H-benzo[C]fluoreno-7-ona. El producto se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

35 Etapa 4: un matraz de reacción se cargó con 2,3-dimetoxi-5-acetoxi-7H-benzo[C]fluoreno-7-ona de la Etapa 3 (50,0 gramos) en una atmósfera de nitrógeno. Se añadió tetrahidrofurano anhidro (1.250 ml) al matraz de reacción. La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo y se añadieron, gota a gota durante treinta minutos, 178 ml de una solución de bromuro de etil magnesio (3,0 M en dietil éter). La mezcla de reacción se calentó lentamente hasta temperatura ambiente y, posteriormente, se vertió en una mezcla de hielo y cloruro de amonio acuoso saturado (1,3 l). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con dos partes de 750 ml de etil acetato. Las partes orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado (800 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El sólido de color naranja resultante se suspendió en *t*-butil metil éter caliente, se enfrió hasta temperatura ambiente, se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con *t*-butil metil éter caliente produciendo 41,3 gramos de 2,3-dimetoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno. El producto se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

45 Etapa 5: se combinaron 2,3-dimetoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno de la Etapa 4 (30 g), morfolina (46,7 ml) y tetrahidrofurano anhidro (900 ml) en un matraz de reacción. La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo y se añadió, gota a gota durante 30 minutos, una solución de *n*-butilitio (2,5 M en hexanos, 178 ml). El baño de hielo se retiró y la mezcla de reacción se calentó hasta reflujo durante 3 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y, después, se vertió en una mezcla de hielo y cloruro de amonio acuoso saturado (1 l). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con dos partes de 350 ml de etil acetato. Las partes orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado (500 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El sólido de color naranja resultante se suspendió en *t*-butil metil éter caliente, se enfrió hasta temperatura ambiente, se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con *t*-butil metil éter caliente produciendo 26,6 gramos de 2-morfolino-3-metoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno. El producto se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

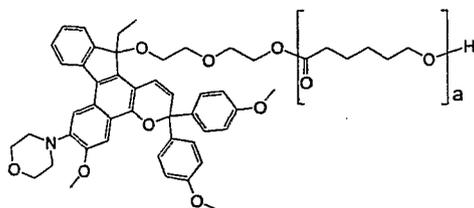
Etapa 6: se combinaron 2-morfolino-3-metoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno de la Etapa 5 (20 gramos), el producto del Ejemplo 1, Etapa 1, de la patente estadounidense 5.458.814 (1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol, 17,8

gramos), ácido dodecilbenzeno sulfónico (1,7 gramos) y cloroformo (conservado con penteno, 600 ml) en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas. La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado al 50 % (300 ml) y la capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. La capa orgánica se concentró mediante evaporación rotatoria. Se añadió metanol caliente al residuo resultante y, después, se enfrió hasta temperatura ambiente. El precipitado obtenido se recogió mediante filtración al vacío y se lavó con metanol frío produciendo 26,8 gramos de 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. El producto se usó sin purificación adicional en la reacción posterior.

**Etapa 7:** se combinaron 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 6 (12 gramos), dietilén glicol (120 ml), tolueno (120 ml) y monohidrato de ácido *p*-tolueno sulfónico (0,36 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta 85 °C durante 4 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con tolueno (120 ml). La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado (100 ml) y cuatro partes (100 ml cada una) de cloruro de sodio acuoso saturado. La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta obtener un aceite de color oscuro. El aceite se cromatografió en una columna de gel de sílice eluyendo con una mezcla de etil acetato al 40 % en hexanos. Las fracciones fotocromicas se recogieron y se concentraron mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se recrystalizó en una mezcla de hexanos al 40 % en *t*-butil metil éter para producir 5 gramos de un sólido blanquecino. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura compatible con 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

#### PARTE B:

Se preparó el material fotocromico "PM-8" de ejemplo usando el iniciador fotocromico expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,695 g del iniciador fotocromico expuesto en la PARTE A anterior, 4,6440 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0062 g de 2-etilhexanoato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo a 140 °C durante 6 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto estaba en forma de sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.000 y 3.100 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromicos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 24 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 166.



**Fórmula 24**

#### **Ejemplo 9:** Preparación del material fotocromico "PM-9" de ejemplo

##### PARTE A: Preparación del iniciador fotocromico

Se preparó un iniciador fotocromico (representado por la estructura 1.31 en la Tabla 1 anterior) de la siguiente manera. **Etapa 1:** se combinaron anisol (27,5 gramos), cloruro de 4-fluorobenzoílo (35 gramos) y diclorometano (250 ml) en un matraz de reacción. Se añadió cloruro de amonio (30,8 gramos) a la mezcla de reacción lentamente durante 20 minutos. Se agitó la mezcla de reacción a temperatura ambiente durante dos horas y, después, se vertió en una mezcla de 70 ml de ácido clorhídrico concentrado y 500 ml de agua. Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con dos partes de diclorometano (300 ml cada una). Las partes orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado (400 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó para producir 48,0 gramos de 4-fluoro-4'-metoxi-benzofenona como sólido de color blanco. Este material no se purificó más, pero se usó directamente en la siguiente etapa.

**Etapa 2:** se combinaron 4-fluoro-4'-metoxi-benzofenona de la Etapa 1 (126,7 gramos) y *N,N*-dimetilformamida saturada con acetileno (380 ml) en un matraz de reacción. Se añadió gota a gota una solución de acetiluro de sodio (9 % en peso en tolueno, 343 gramos) a la mezcla de reacción durante 45 minutos. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 1 hora y, después, se vertió en agua con hielo (600 ml). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con tres partes de dietil éter (200 ml). Las capas orgánicas se combinaron y se lavaron con cloruro de amonio acuoso saturado (200 ml), cloruro de sodio acuoso saturado (200 ml) y bicarbonato de sodio acuoso saturado (200 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se evaporó hasta

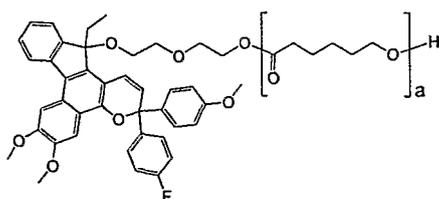
obtener un aceite de color ámbar produciendo 136,6 gramos de 1-(4-fluorofenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol. Este material no se purificó más, pero se usó directamente en la siguiente etapa.

5 Etapa 3: se combinaron 1-(4-fluorofenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol de la Etapa 2 (26,3 gramos), 2,3-dimetoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno de la Etapa 4 de la PARTE A del Ejemplo 8 (30,0 gramos), ácido dodecibenceno sulfónico (2,9 gramos) y cloroformo (conservado con penteno, 600 ml) en un matraz de reacción y se agitaron a temperatura ambiente durante 1 hora. La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado al 50 % (300 ml) y la capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro. Se evaporó la capa orgánica hasta obtener un aceite de color oscuro, al que se añadió metanol caliente. El precipitado resultante se recogió  
10 mediante filtración al vacío y se lavó con metanol frío produciendo 34,5 gramos de 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano. Este material se usó directamente en la siguiente etapa sin purificación adicional.

15 Etapa 4: se combinaron 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 7 (35,0 gramos), dietilén glicol (350 ml), tolueno (350 ml) y monohidrato de ácido *p*-tolueno sulfónico (1,73 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta 85 °C durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con tolueno (350 ml). La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado (300 ml) y cuatro partes de cloruro de sodio acuoso saturado (300 ml cada una). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró hasta obtener un aceite de color  
20 oscuro. El aceite se cromatografió sobre gel de sílice eluyendo con una mezcla de etil acetato al 25 % en hexanos. Las fracciones fotocromáticas se recogieron y se concentraron mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se recristalizó en una mezcla de hexanos al 10 % en *t*-butil metil éter produciendo 16,6 gramos de un sólido de color blanco. El análisis de RMN mostró que el producto tenía una estructura compatible con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

25 **PARTE B:**

Se preparó el material fotocromático "PM-9" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,6577 g del iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A anterior,  
30 5,0002 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0067 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo a 140 °C durante 8 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.200 y 3.700 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 25 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 382.



40

**Fórmula 25**

**Ejemplo 10:** Preparación del material fotocromático "PM-10" de ejemplo

45 Se preparó el material fotocromático "PM-10" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 8 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,6310 g del iniciador fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 8, 8,9370 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0120 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo a 140 °C durante 10 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió  
50 hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 3.100 y 7.200 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 25 (anterior), en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 665.

55

**Ejemplo 11:** Preparación del material fotocromático "PM-11" de ejemplo

Se preparó el material fotocromático "PM-11" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 7 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,8334 g del iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 7, 3,080 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0041 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura y la polimerización se llevó a cabo a 140 °C durante 7 horas. Posteriormente, la mezcla muy viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 1.300 y 1.900 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 25 (anterior), en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 117.

**Ejemplo 12:** Preparación del material fotocromático "PM-12" de ejemplo

Se preparó el material fotocromático "PM-12" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 9 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,2358 g del iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 9 anterior, 7,4580 g de monómero de  $\epsilon$ -caprolactona y 0,0100 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo a 140 °C durante 10 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 3.100 y 8.100 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 25 (anterior), en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 853.

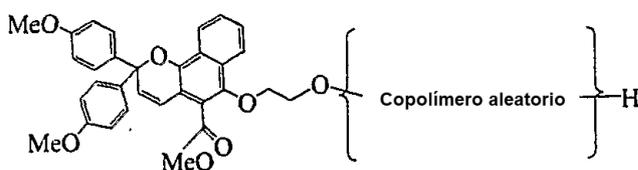
**Ejemplo 13:** Preparación del material fotocromático "PM-13" de ejemplo

## PARTE A: Preparación del iniciador fotocromático

Se preparó un iniciador fotocromático (representado por la estructura 1.18 en la Tabla 1) de la siguiente manera: se disolvieron 9,4 g (0,02 moles) de 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-metoxicarbonil-6-hidroxi-[2H]-nafto[1,2-b]pirano en 100 ml de dimetil formamida DMF (DMF) en un matraz de fondo redondo de 300 ml. Se añadió carbonato de potasio anhidro en polvo (13,8 g, 0,1 moles) y la mezcla se agitó y calentó hasta 80 °C, al tiempo que se añadían gota a gota 5 g (0,04 moles) de 2-bromoetanol. La reacción se controló mediante TLC (cromatografía de capa fina) y, después, de 4 horas, ya no se encontraba presente el material de partida, la reacción se inactivó mediante el vertido en un litro de agua. El producto se extrajo en cloroformo, se concentró y se cromatografió en sílice usando 2:1 de etilacetato:hexano como eluyente. Las fracciones fotocromáticas de color rojo se recogieron y el producto se cristalizó en una mezcla de éter:hexano. El material resultante fue 2,2-di(4-metoxifenil)-5-metoxicarbonil-6-(2-hidroxietoxi)-[2H]-nafto[1,2-b]pirano representado por la estructura 1.18 en la Tabla 1 anterior.

## PARTE B:

Se preparó el material fotocromático "PM-13" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,4580 g del iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A anterior, 3,0340 g de  $\epsilon$ -caprolactona, 2,6613 g de  $\delta$ -valerolactona y 0,0179 g de 2-etiloctonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. La mezcla de reacción se agitó a temperatura ambiente hasta que se formó una solución homogénea oscura. La polimerización se llevó a cabo a 120 °C durante 7 horas. Posteriormente, la mezcla altamente viscosa se enfrió hasta aproximadamente 80 °C y se transfirió a una botella de vidrio. El producto era un líquido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.900 y 3.400 g/mol, tal como se determina mediante GPC, con respecto a un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 26 a continuación, en el que el "copolímero aleatorio" es un copolímero aleatorio de  $\epsilon$ -caprolactona y  $\delta$ -valerolactona.



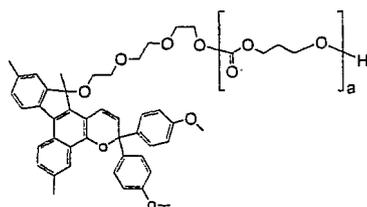
Fórmula 26

**Ejemplo 14:** Preparación del material fotocromático "PM-14" de ejemplo

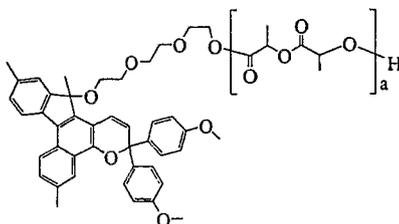
El material fotocromático PM-14 se preparó de la siguiente manera: se disolvieron 6,5 g de material fotocromático PM-2, que se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 2, con agitación, en 50 ml de cloroformo. Después, se añadió un exceso molar de trietilamina junto con una cantidad catalítica de 4-dimetilaminopiridina (DMAP), seguido de cinco gotas de cloruro de 4-metoxibenzoilo. El avance de la reacción fue seguido por TLC. Después de dos horas, se añadieron cinco gotas más del cloruro de benzoilo. El proceso se repitió hasta que la TLC no mostró más material de partida presente. En este punto, la mezcla de reacción se vertió en 250 ml de agua. La fracción orgánica se separó, se concentró, después, se cromatografió sobre sílice usando una mezcla 2:1 de hexano:etilaceto. Las fracciones fotocromáticas se recogieron, se combinaron y se concentraron para dar un aceite que se solidifica en reposo. El material resultante tenía la estructura expuesta anteriormente en la Fórmula 18, excepto que el grupo hidroxilo tenía una terminación de un grupo éster p-anísico.

**Ejemplo 15:** Preparación del material fotocromático "PM-15" de ejemplo

Se preparó el material fotocromático "PM-15" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 1,2475 g del iniciador fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior), 3,7128 g de monómero de trimetilen carbonato (TMC) y 0,0124 g de 2-etilhexonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. El procedimiento de polimerización fue el mismo que se expone en la PARTE B del Ejemplo 2 (anterior). El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 2.700 y 4.700 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 27 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 402.

**Fórmula 27****Ejemplo 16:** Preparación del material fotocromático "PM-16" de ejemplo

Se preparó el material fotocromático "PM-16" de ejemplo usando el iniciador fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior) de la siguiente manera: se cargaron 2,1127 g del iniciador fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 2 (anterior), 6,2878 g de monómero de lactida (LT) y 0,0210 g de 2-etilhexonato de estaño(II) con nitrógeno en un matraz de tres bocas equipado con un condensador, una entrada de nitrógeno y una barra de agitación magnética. El procedimiento de polimerización fue el mismo que se expone en la PARTE B del Ejemplo 2 (anterior). El producto era un sólido a temperatura ambiente, con pesos moleculares numérico medio y peso de 1.756 y 3.840 g/mol, respectivamente, tal como se determina mediante GPC, con respecto un patrón de poliestireno. Se cree que el producto es una mezcla de materiales fotocromáticos que tienen la estructura general representada por la Fórmula 28 a continuación, en el que 'a' es un número entero que varía de 1 a 209.

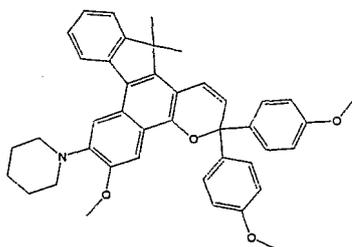
**Fórmula 28**

ENSAYOS

**Ejemplo 17:**

Se preparó una composición de recubrimiento fotocromático (indicada como "Recubrimiento de ejemplo 1" en la Tabla 3, a continuación) usando el material fotocromático PM-1 expuesto en el Ejemplo 1. Además, dos composiciones de recubrimiento fotocromático comparativo, indicadas en la Tabla 3 como "Recubrimiento comparativo A" y "Recubrimiento comparativo B", se prepararon usando los siguientes materiales fotocromáticos comparativos "CPM-A" y "CPM-B", respectivamente.

El material fotocromico de ejemplo comparativo CPM-A (que está representado por **Fórmula 29**, a continuación, se preparó de la siguiente manera. A un matraz de reacción secado en horno se le añadió piperidina (1,5 ml) y tetrahidrofurano anhidro (150 ml). La mezcla de reacción se enfrió en un baño de hielo. A esta se añadieron 7 ml de butilitio (2,5 M en hexanos) gota a gota lentamente durante 20 minutos. La mezcla de reacción se dejó calentar hasta temperatura ambiente y, a continuación, se cargó el producto deseado del Ejemplo 4, Etapa 6, de la patente estadounidense 6.296.785 (3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, 5,0 gramos). La mezcla de reacción se agitó durante una noche a temperatura ambiente y, después, se vertió lentamente en agua con hielo (250 ml). Se añadió ácido clorhídrico acuoso (10 % en v/v) hasta que el pH fue 4 y, después, se diluyó con etil acetato (100 ml). Las capas se separaron en fases y la capa acuosa se extrajo con tres partes de 100 ml de etil acetato. Las capas orgánicas se combinaron y se lavaron con bicarbonato de sodio acuoso saturado (200 ml). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se recrystalizó en t-butil metil éter produciendo 1,6 gramos de un sólido de color blanco. El análisis de RMN y espectrometría de masas mostró que el producto tenía una estructura y un peso molecular compatibles con 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-piperidino-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.



Fórmula 29

El material fotocromico de ejemplo comparativo CPM-B fue el material fotocromico expuesto en la Parte A del Ejemplo 1.

Cada composición de recubrimiento se preparó mediante la disolución previa del material fotocromico adecuado en N-metilpirrolidinona ("NMP") y, posteriormente, la adición de los componentes restantes expuestos en la Tabla 3 en las cantidades enumeradas a esta solución. La mezcla resultante se agitó usando una barra de agitación magnética durante aproximadamente 30 minutos hasta que se obtuvo una mezcla homogénea. Después del mezclado, cada composición de recubrimiento se aplicó a una lente de policarbonato con recubrimiento duro Gentex PDQ (1,5 x 70 mm), que se había sometido a tratamiento previo en plasma, mediante recubrimientos por centrifugado a 1.500 rpm durante 6 segundos hasta un peso en húmedo de aproximadamente 0,2 g. Los recubrimientos se curaron a 120 °C durante 1 hora hasta un espesor final de aproximadamente 20 micrómetros. Los componentes de las composiciones de recubrimiento se ajustaron de tal manera que cada uno de los tres recubrimientos tuviera esencialmente la misma dureza de Fischer (tal como se indica en la Tabla 3). La dureza de Fischer y el rendimiento fotocromico de cada una de las lentes recubiertas se midieron tal como se analiza a continuación.

Tabla 3

Componente	Cantidad en gramos (g)		
	Recubrimiento de ejemplo 1	Recubrimiento comparativo A	Recubrimiento comparativo B
HDI biuret BL7960 <sup>1</sup>	1,0	1,0	1,0
HC-86-7726 <sup>2</sup>	0,5	0,5	0,5
PC-1122 <sup>3</sup>	0,5	0,5	0,5
N-metil pirrolidinona ("NMP") <sup>4</sup>	1,0	0,94	0,94
Dilaurato de dibutil estaño ("DBTDL") <sup>5</sup>	0,015	0,015	0,015
PM-1	0,08	-	-
CPM-A	-	0,031	-
CPM-B	-	-	0,031
Dureza de Fischer (N/mm <sup>2</sup> )	10	12	11

35

(continuación)

Componente	Cantidad en gramos (g)		
	Recubrimiento de ejemplo 1	Recubrimiento comparativo A	Recubrimiento comparativo B
<sup>1</sup> HDI Biuret BL7960 es un diisocianato de hexametileno bloqueado, que está disponible a través de Baxenden Chemical Co. de Lancashire, Inglaterra. <sup>2</sup> HC-86-7776 es un polímero de poliacrilato, que está disponible a través de PPG Industries, Inc., de Pittsburgh, Pensilvania. <sup>3</sup> PC-1122 es carbonato diol alifático, que está disponible a través de Stahl, EE.UU. <sup>4,5</sup> Disponibles a través de Aldrich de Milwaukee, Wisconsin. La NMP era de calidad biotécnica.			

5 El ensayo de microdureza de Fischer se realizó usando un Fischerscope HCV, modelo H-100, disponible a través de Fischer Technology, Inc. La microdureza de Fischer (o "dureza de Fischer"), medida en Newtons por mm<sup>2</sup>, de los recubrimientos se determinó en las condiciones de una carga de 100 miliNewton, 30 etapas de carga y 0,5 segundos de pausa entre las etapas de carga. Los datos de la dureza Fischer indicados en el presente documento se midieron a una profundidad de indentador de 2 µm.

10 El rendimiento fotocromático de cada una de las composiciones de recubrimiento mencionadas anteriormente se realizó de la siguiente manera. Las lentes recubiertas preparadas anteriormente se sometieron a ensayo para determinar la respuesta fotocromática en el banco óptico Bench For Measuring Photochromics ("BMP") fabricado por Essilor, Ltd., Francia. El banco óptico se mantuvo a una temperatura constante de 23 °C (73,4 °F) durante el ensayo.

15 Antes del ensayo en el banco óptico, cada una de las lentes recubiertas se expuso a luz ultravioleta de 365 nanómetros durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 centímetros para activar los materiales fotocromáticos. La irradiancia UVA (de 315 a 380 nm) en la lente se midió con un espectrorradiómetro Licor modelo Li-1800 y se halló que era de 22,2 vatios por metro cuadrado. La lente se colocó después bajo una lámpara halógena de alta intensidad de 500 vatios durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 centímetros para blanquear (inactivar) los materiales fotocromáticos. La iluminancia en la lente se midió con el espectrorradiómetro Licor y se halló que era de 21,4 Klux. Después, las lentes se mantuvieron en un ambiente oscuro a temperatura ambiente (de 21 a 24 °C o de 70 a 75 °F) durante al menos 1 hora antes del ensayo en un banco óptico. Antes de la medición en el banco óptico, las lentes se midieron para determinar su absorbancia ultravioleta a 390 y 405 nanómetros.

25 El banco óptico BMP estaba equipado con dos lámparas de arco de xenón Oriol de 150 vatios modelo n.º 66057 en ángulo recto entre sí. La trayectoria de la luz de la Lámpara 1 se dirigió a través de un filtro de paso de banda Schott KG-2 de 3 mm y filtros de densidad neutra adecuados que contribuyeron al nivel de irradiancia de UV y luz visible parcial requerido. La trayectoria de la luz de la Lámpara 2 se dirigió a través de un filtro de paso de banda Schott KG-2 de 3 mm, un filtro de corte de banda corta Schott de 400 nm y filtros de densidad neutra adecuados para proporcionar iluminancia de luz visible suplementaria. Un divisor de haz de tipo "lunares" de 5,08 cm x 5,08 cm (2 pulgadas x 2 pulgadas) al 50 %, a 45° de cada lámpara, se usó para mezclar los dos haces. La combinación de filtros de densidad neutra y control de tensión de la lámpara de arco de xenón se usó para ajustar la intensidad de la irradiancia. Se usó soporte lógico patentado en el BMP para controlar el tiempo, la irradiancia, la celda de aire y la temperatura de la muestra, la obturación, la selección de filtro y la medición de respuesta. Un espectrofotómetro Zeiss, modelo MCS 501, con cables de fibra óptica para el suministro de luz a través de la lente se usó para la medición de la respuesta y el color. Las mediciones de respuesta fotópica, así como la respuesta a cuatro longitudes de onda seleccionadas, se recogieron en cada lente.

40 La potencia de salida del banco óptico, es decir, la dosis de luz a la que se expuso la lente, se ajustó a 6,7 vatios por metro cuadrado (W/m<sup>2</sup>) de UVA, integrada de 315-380 nm, y con una iluminancia de 50 Klux, integrada de 380-780 nm. La medición de la potencia de salida se realizó usando el optómetro y el soporte contenidos dentro del BMP.

45 Las mediciones de respuesta, en términos de un cambio en la densidad óptica (ΔOD) del estado inactivado o blanqueado al estado activado o coloreado, se determinaron mediante el establecimiento de la transmitancia inactivada inicial, la apertura del obturador desde la/s lámpara/s de xenón y la medición de la transmitancia a través de la activación en intervalos de tiempo seleccionados. El cambio en la densidad óptica se determinó de acuerdo con la fórmula:  $\Delta OD = \log_{10}(\% \text{ de } T_b / \% \text{ de } T_a)$ , en la que el % de  $T_b$  es el porcentaje de transmitancia en el estado blanqueado, % de  $T_a$  es el porcentaje de transmitancia en el estado activado. Las mediciones de densidad óptica se basaron en la densidad óptica fotópica.

55 Los resultados de este ensayo se presentan, a continuación, en la Tabla 4, en los que el valor de la primera semivida de decoloración ("T1/2") es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada del material fotocromático en el recubrimiento alcance la mitad de la ΔOD después de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación. El valor de la segunda semivida de decoloración ("2T1/2") es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada del material fotocromático en el recubrimiento

alcanse un cuarto de la  $\Delta OD$  después de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación. El valor de la tercera semivida ("3T1/2") es el intervalo de tiempo en segundos para que la  $\Delta OD$  de la forma activada del material fotocromático en el recubrimiento alcance un octavo de la  $\Delta OD$  después de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación. Además, el valor de "AT3/4" es el intervalo de tiempo en segundos para que la forma blanqueada del material fotocromático en el recubrimiento alcance las tres cuartas partes de la  $\Delta OD$  después de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la exposición a la fuente de luz de activación.

Tabla 4

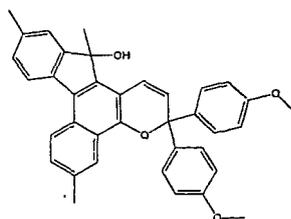
Respuesta	Recubrimiento de ejemplo 1	Recubrimiento comparativo A	Recubrimiento comparativo B
T1/2 (s)	207	245	375
2T1/2 (s)	453	551	894
3T1/2 (s)	727	968	1.743
AT3/4 (s)	42	43	63

Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 4, los valores de T1/2, 2T1/2 y 3T1/2 del Recubrimiento de ejemplo 1, que contenía el material fotocromático PM-1 del Ejemplo 1, fueron menores que aquellos del Recubrimiento comparativo A o el Recubrimiento comparativo B, que contenían los materiales fotocromáticos comparativos CPM-A y CPM-B, respectivamente (es decir, las velocidades de decoloración del Recubrimiento de ejemplo 1 fueron más rápidas que las de cualquiera de los Recubrimientos comparativos). De manera adicional, el valor AT3/4 del Recubrimiento de ejemplo 1 fue menor que la velocidad de activación de AT3/4 para el Recubrimiento comparativo B y esencialmente el mismo que la velocidad de activación de AT3/4 para el Recubrimiento comparativo A.

#### 20 Ejemplo 18:

Se prepararon dos composiciones de recubrimiento fotocromático (indicadas como "Recubrimiento de ejemplo 2" y "Recubrimiento de ejemplo 4" en la Tabla 5, a continuación) usando el material fotocromático de PM-2 de ejemplo expuesto en el Ejemplo 2 y el material fotocromático PM-4 de ejemplo expuesto en el Ejemplo 4. Además, se prepararon dos composiciones de recubrimiento fotocromático de ejemplo comparativo (indicadas como "Recubrimiento comparativo C" y "Recubrimiento comparativo D" en la Tabla 5, a continuación) usando los materiales fotocromáticos comparativos CPM-C y CPM-D, respectivamente.

El material fotocromático comparativo CPM-C (que se representa mediante la Fórmula 30, a continuación) fue un 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, que se preparó tal como se expone en el Ejemplo 5 de la patente estadounidense n.º 5.645.767.



Fórmula 30

35 El material fotocromático comparativo CPM-D fue el material fotocromático expuesto en la PARTE A del Ejemplo 2.

Cada composición de recubrimiento se preparó mediante el mezclado de los componentes expuestos en la Tabla 5 en las cantidades enumeradas, tal como se ha expuesto anteriormente en el Ejemplo 17. Después de la preparación, cada recubrimiento se aplicó a una lente de policarbonato de plano con recubrimiento duro Gentex PDQ sometida a tratamiento en plasma y se curó tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 15, excepto que el recubrimiento por centrifugado se realizó a 1.500 rpm durante 5 segundos. Los componentes del Recubrimiento de ejemplo 2 y los recubrimientos comparativos se ajustaron de tal manera que cada uno de los tres recubrimientos tenía esencialmente la misma dureza de Fischer (tal como se indica en la Tabla 5, a continuación). El Recubrimiento de ejemplo 4 tenía una dureza de Fischer superior.

45

Tabla 5

Componente	Cantidad (g)			
	Recubrimiento de ejemplo 2 (53-10)	Recubrimiento comparativo C (53-3)	Recubrimiento comparativo D (53-2)	Recubrimiento de ejemplo 4
HDI biuret BL7960	1,0	1,0	1,0	2,0
HC-86-7726	0,5	0,5	0,5	0,64
PC-1122	0,5	0,5	0,5	0,19
NMP	1,0	0,94	0,94	1,74
DBTDL	0,015	0,015	0,015	0,12
PM-2	0,15	-	-	-
CPM-C	-	0,031	-	-
CPM-D	-	-	0,031	-
PM-4	-	-	-	0,78
Dureza de Fischer (N/mm <sup>2</sup> )	11	14	12	27

Se realizaron los ensayos de la dureza de Fischer y ensayos del rendimiento fotocromico en cada una de las lentes recubiertas, tal como se ha analizado anteriormente en el Ejemplo 17. De manera adicional, se realizó un ensayo de impregnación en NMP en las lentes con el Recubrimiento de ejemplo 2 y los dos recubrimientos comparativos para determinar la cantidad de material fotocromico que se podría lixiviar del recubrimiento. De manera más específica, en el ensayo de impregnación en NMP, cada recubrimiento se aplicó a lentes de policarbonato con recubrimiento duro y se curó. Posteriormente, cada lente se impregnó en NMP durante 1 hora. La absorbancia UV a 390 nm se midió antes y después de la impregnación en NMP. El porcentaje de pérdida fotocromica se determinó tomando el porcentaje de pérdida de absorbancia UV después de la impregnación. Se usó NMP en este ensayo porque los materiales fotocromicos se pueden extraer en el disolvente.

En la Tabla 6 siguiente se exponen los resultados de los ensayos mencionados anteriormente.

15

Tabla 6

Respuesta	Recubrimiento de ejemplo 2	Recubrimiento comparativo C	Recubrimiento comparativo D	Recubrimiento de ejemplo 4
T1/2 (s)	37	54	63	31
2T1/2 (s)	94	152	222	67
3T1/2 (s)	-	-	-	145
AT3/4 (s)	4,6	5,9	6,6	4,3
Impregnación en NMP (% de pérdida fotocromica)	0	90	10	-*

\* No sometido a ensayo.

20

25

Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 6, los valores de AT3/4, T1/2 y 2T1/2 de ambos Recubrimientos de ejemplo 2 y 4, que contenían el material fotocromico PM-2 (del Ejemplo 2) y el PM-4 (del Ejemplo 4) de ejemplo, respectivamente, fueron menores que los valores de AT3/4, T1/2 y 2T1/2 de cualquiera de las composiciones de recubrimiento comparativo (es decir, las velocidades de activación y decoloración de los recubrimientos de ejemplo fueron más rápidas que aquellas de los recubrimientos comparativos). Además, el Recubrimiento de ejemplo 4, que tenía una dureza de Fischer al menos el doble que la de las composiciones de recubrimiento comparativo, tenían valores de T1/2, 2T1/2 y AT3/4 que eran menores que los de los recubrimientos comparativos. De manera adicional, durante la impregnación en NMP, no se detectó esencialmente ninguna lixiviación del material fotocromico del Recubrimiento de ejemplo 2, después de la impregnación en NMP, mientras que, se detectó la lixiviación de los materiales fotocromicos de los recubrimientos comparativos.

**Ejemplo 19:**

Se preparó una composición de recubrimiento fotocromico de ejemplo (indicada como "Recubrimiento de ejemplo 5" en la Tabla 7, a continuación) usando el material fotocromico PM-5 de ejemplo expuesto en el Ejemplo 5. Además, se preparó una composición de recubrimiento fotocromico de ejemplo comparativo (indicada como "Recubrimiento comparativo H'" en la Tabla 7, a continuación) usando el material fotocromico comparativo "CPM-H", material fotocromico que se expone, a continuación, en el Ejemplo 20.

Cada composición de recubrimiento se preparó mediante el mezclado de los componentes expuestos en la Tabla 7 en las cantidades enumeradas, tal como se ha expuesto anteriormente en el Ejemplo 17. Después de la preparación, cada recubrimiento se aplicó a una lente de policarbonato de plano con recubrimiento duro Gentex PDQ sometida a tratamiento en plasma y se curó tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 18. Los componentes del Recubrimiento de ejemplo 5 y el Recubrimiento comparativo H' se ajustaron de tal manera que cada uno de los recubrimientos tenía esencialmente la misma dureza de Fischer (tal como se indica en la Tabla 7, a continuación).

**Tabla 7**

Componente	Cantidad (g)	
	Recubrimiento de ejemplo 5	Recubrimiento comparativo H'
HDI biuret BL7960	1,23	1,66
HC-86-7726	0,71	0,71
PC-1122	-	0,74
NMP	1,15	1,2
DBTDL	0,04	0,05
PM-5	0,74	-
CPM-H	-	0,11
Dureza de Fischer (N/mm <sup>2</sup> )	18	18

Se realizaron los ensayos de la dureza de Fischer y ensayos del rendimiento fotocromico en cada una de las lentes recubiertas, tal como se ha analizado anteriormente en el Ejemplo 17. De manera adicional, se realizó un ensayo de impregnación en NMP, tal como se ha analizado anteriormente en el Ejemplo 18.

En la Tabla 8 siguiente se exponen los resultados de los ensayos mencionados anteriormente.

**Tabla 8**

Respuesta	Recubrimiento de ejemplo 5	Recubrimiento comparativo E
T1/2 (s)	72	70
2T1/2 (s)	173	168
AT3/4	46	49

Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 8, los valores de T1/2, 2T1/2 y AT3/4 de los Recubrimientos de Ejemplo 5, que contenían el material fotocromico PM-5 de ejemplo (del Ejemplo 5), fueron similares a aquellos del Recubrimiento comparativo H', que contenía el material fotocromico comparativo CPM-H.

**Ejemplo 20:**

El rendimiento de migración de los siguientes materiales fotocromicos se sometió a ensayo de la siguiente manera: se prepararon dos composiciones de recubrimiento ("Recubrimiento de ejemplo 789" y "Recubrimiento comparativo FGH") mediante el mezclado de los componentes expuestos en la Tabla 9. El Recubrimiento de ejemplo 789 contenía tres materiales fotocromicos PM-7, PM-8 y PM-9 de ejemplo, que se han descrito anteriormente en los Ejemplos 7, 8 y 9, respectivamente. El Recubrimiento comparativo FGH contenía tres materiales fotocromicos de ejemplo comparativos (CPM-F, -G y -H), que no estaban enlazados al recubrimiento polimérico.

El material fotocromico de ejemplo comparativo CPM-F se preparó de la siguiente manera: se disolvió 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno (2,6 g, 0,01 mol) de la Etapa 4 de la PARTE A del Ejemplo 7 junto con 3,5 g (un ligero exceso molar) de 1-(4-metoxifenil-1-(4-morfolinofenil)-2-propin-1-ol en 100 ml de tolueno. La mezcla se agitó a 40 °C

y se añadió gota a gota ácido dodecibencenosulfónico hasta que se obtuvo un color oscuro consistente. Después de 2 horas, La TLC indicó que la reacción se había completado en gran parte. Posteriormente, se añadieron 300 ml de agua a la mezcla agitada. La capa orgánica se separó y el disolvente se retiró en un evaporador rotatorio. El producto crudo se cromatografió en una columna de sílice usando una mezcla 2:1 de hexano respecto a etil acetato.

5 Las fracciones fotocromáticas se recogieron, se combinaron y el disolvente se retiró en un evaporador rotatorio. El residuo se cristalizó en metanol para producir 1,8 g de cristales de color blanco cuya RMN era compatible con la estructura 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

10 El material fotocromático de ejemplo comparativo CPM-G se preparó de la siguiente manera: se combinaron 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 6 de la PARTE A del Ejemplo 8 (68,7 gramos), metanol anhidro (685 ml), tolueno (685 ml) y monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (5,1 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta reflujo. Se cargó monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico adicional en dos partes de 0,5 gramos; después se calentó a reflujo durante cuatro horas y, a continuación, de nuevo después de ocho horas. La mezcla de reacción se calentó después a reflujo durante una noche. Posteriormente, la mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con tolueno (400 ml).  
15 La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado al 50 % (800 ml). El extracto orgánico se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se cromatografió en gel de sílice (1.300 gramos) eluyendo con etil acetato al 25 % en hexanos. Las fracciones fotocromáticas se combinaron y se concentraron mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se recrystalizó en hexanos al 20 % en *t*-butil metil éter produciendo 62,6 gramos de un sólido de color canela. El análisis de espectrometría de masas y el espectro de RMN mostraron que el producto tenía una estructura compatible con 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-metoxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

25 El material fotocromático de ejemplo comparativo CPM-H se preparó de la siguiente manera: se combinaron 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano de la Etapa 3 de la PARTE A del Ejemplo 9 (14,9 gramos), dietilen glicol monometil éter (150 ml), tolueno (150 ml) y monohidrato de ácido *p*-toluenosulfónico (0,495 gramos) en un matraz de reacción y se calentaron hasta 95 °C durante 6 horas. La mezcla de reacción se enfrió hasta temperatura ambiente y se diluyó con tolueno (150 ml). La mezcla de reacción se lavó con bicarbonato de sodio acuoso saturado al 50 % (200 ml) y cuatro partes de cloruro de sodio acuoso saturado (175 ml cada una). La capa orgánica se secó sobre sulfato de sodio anhidro y se concentró mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se cromatografió en gel de sílice eluyendo con etil acetato al 25 % en hexanos. Las fracciones fotocromáticas se recogieron y se concentraron mediante evaporación rotatoria. El residuo resultante se recrystalizó en hexanos al 20 % en *t*-butil metil éter produciendo 9,3 gramos de un sólido cristalino de color blanco. El análisis de espectrometría de masas y el espectro de RMN muestran que el producto tiene una estructura compatible con 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-metoxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano.

40 Cada composición de recubrimiento hizo de recubrimiento por centrifugado sobre cada una de las dos lentes de policarbonato de plano con recubrimiento duro Gentex PDQ sometidas a tratamiento en plasma y se curó tal como se ha expuesto anteriormente en el Ejemplo 18. Una lente recubierta de cada par de lentes recubiertas se sometió a ensayo en plasma adicional y un recubrimiento protector que tenía la composición expuesta, a continuación en la Tabla 10, se centrifugó sobre el recubrimiento fotocromático hasta un peso de película en húmedo de aproximadamente 0,6 gramos y se curó mediante UV en una atmósfera de nitrógeno hasta un espesor de aproximadamente 10-12 micrómetros. Cada una de las lentes con recubrimiento protector se sometió después a un horneado posterior de 105 °C durante 3 horas para simular las condiciones observadas durante un proceso típico de curado de recubrimiento duro.

Tabla 9

Componente	Cantidad (g)	
	Recubrimiento comparativo 789	Recubrimiento de ejemplo FHG
HDI biuret BL7960	1,0	1,5
PC-1122	0,5	-
HC-86-7726	0,5	0,6
NMP	0,94	1,4
DBTDL	0,015	0,09
PM-7	-	0,44
PM-8	-	0,12
PM-9	-	0,24

(continuación)

Componente	Cantidad (g)	
	Recubrimiento comparativo 789	Recubrimiento de ejemplo FHG
CPM-F	0,057	-
CPM-G	0,032	-
CPM-H	0,019	-

Tabla 10

Componente	Cantidad en porcentaje de peso
SR-399 <sup>6</sup>	5
SR-350 <sup>7</sup>	30
SR-348 <sup>8</sup>	35
Diepóxido de bisfenol A parcialmente metacrilado <sup>9</sup>	30
SILQUEST™ A-187 <sup>10</sup>	20
Irgacure 819 <sup>11</sup>	0,1
CD-1011 <sup>12</sup>	4

<sup>6</sup>SR-399 es un pentaacrilato de dipentaeritritol, que está disponible a través de Sartomer Company of Exton, Pensilvania. <sup>7</sup>SR-305 es un trimetacrilato de trimetilolpropano, que está disponible a través de Sartomer Company.

<sup>8</sup>SR-348 es un dimetacrilato de bisfenol A etoxilado, que está disponible a través de Sartomer Company.

<sup>9</sup> Obtenido a través de Echo Resins and Laboratories, de Versailles, Missouri, como ADME n.º 302.

<sup>10</sup>SILQUEST A-187 es un  $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxisilano, que está disponible a través de Osi Specities de París, Francia.

<sup>11</sup>Irgacure 819 es un fotoiniciador de óxido de bisacrilfosfina, que está disponible a través de Ciba-Geigy de Basilea, Suiza.

<sup>12</sup>CD-1011 es un fotoiniciador catiónico de hexafluorofosfato de triarilsulfonio, que está disponible a través de Sartomer Company.

- 5 El ensayo de rendimiento fotocromático en cada lente en el par de lentes recubiertas (es decir, con y sin el recubrimiento protector) se realizó tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 17. Los resultados de este ensayo se presentan, a continuación, en la Tabla 11.

Tabla 11

Recubrimiento fotocromático	Recubrimiento protector	T1/2 (s)	2T1/2 (s)	t=70 % (min)	t=75 % (min)	Abs. a 390 nm
Recubrimiento de ejemplo 789	No	36	84	2,67	3,9	1,97
	Sí	32	74	2,56	4,0	2,30
Recubrimiento comparativo FGH	No	41	98	2,87	4,0	1,55
	Sí	41	110	4,3	12,3	1,54

- 10 Tal como resulta evidente a partir de la Tabla 11 anterior, los valores de T1/2 y 2T1/2 de los recubrimientos de Recubrimiento de ejemplo 789, tanto con el recubrimiento protector como sin el recubrimiento protector, fueron menores que aquellos del Recubrimiento comparativo FGH, con y sin el recubrimiento protector, respectivamente.
- 15 Además, tal como se observa en la Tabla 11, el valor de 2T1/2, los valores de t=70 % y t=75 % (es decir, el intervalo de tiempo en minutos para que la lente alcance el 70 % y el 75 % de transmitancia, respectivamente) del Recubrimiento de ejemplo 789 fueron esencialmente iguales con el recubrimiento protector y sin el recubrimiento protector. Esto sugiere que la migración de los materiales fotocromáticos, que se enlazaron a la composición de recubrimiento, en el recubrimiento protector relativamente duro en el Recubrimiento de ejemplo 789, fue baja. Por el contrario, los valores de t=70 % y t=75 % para el Recubrimiento comparativo FGH fueron más largos con el recubrimiento protector que sin el recubrimiento protector. Esto sugiere que alguna parte de los materiales fotocromáticos comparativos del Recubrimiento comparativo FGH migró al recubrimiento protector relativamente duro causando el deterioro en el rendimiento fotocromático del Recubrimiento comparativo FGH.
- 20

**Ejemplo 21:**

Los recubrimientos de ejemplo y los recubrimientos comparativos expuestos en la Tabla 12, a continuación, se prepararon tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 17 y se recubrieron en lentes, tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 18. Cada recubrimiento fotocromático se formuló para que tuviera una dureza de Fischer de aproximadamente 15 N/mm<sup>2</sup>.

**Tabla 12**

Recubrimiento fotocromático	HDI biuret BL7960	PC-1122	HC-867726	NMP	DBTDL	BYK 333 <sup>1</sup>	Material fotocromático
Recubrimiento comparativo F	2,5	1,25	1,25	2	0,08	0,003	0,08 g de CPM-F
Recubrimiento comparativo I	2,5	1,25	1,25	2	0,08	0,003	0,0804 g de CPM-I <sup>2</sup>
Recubrimiento de ejemplo 11	1,25	0,39	0,45	0,92	0,04	0,002	0,219 g de PM-11
Recubrimiento de ejemplo 7	1,25	0,04	0,45	0,92	0,04	0,002	0,183 g de PM-7
Recubrimiento comparativo H	2,5	1,25	1,25	2	0,08	0,003	0,0914 g de CPM-H
Recubrimiento comparativo J	2,5	1,25	1,25	2	0,08	0,003	0,0895 g de CPM-J
Recubrimiento de ejemplo 9	1,25	0,425	0,45	0,92	0,04	0,002	0,19 g de PM-9
Recubrimiento de ejemplo 12	1,25	0,39	0,45	0,92	0,04	0,002	0,219 g de PM-12
Recubrimiento comparativo G	2,5	1,25	1,25	2	0,08	0,003	0,0887 g de CPM-G
Recubrimiento comparativo K	2,5	1,25	1,25	2	0,08	0,003	0,0986 g de CPM-K <sup>4</sup>
Recubrimiento de ejemplo 8	2,5	0,85	0,9	1,84	0,08	0,003	0,388 g de PM-8
Recubrimiento de ejemplo 10	1,25	0,39	0,45	0,92	0,04	0,002	0,232 g de PM-10

<sup>1</sup> BYK 333 es un copolímero de dimetilpolisiloxano modificado con poliéter, que está disponible a través de BYK-Chemie de Wallingford, Connecticut.  
<sup>2</sup> El material fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 7.  
<sup>3</sup> El material fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 9.  
<sup>4</sup> El material fotocromático de la PARTE A del Ejemplo 8.

10 El peso molecular numérico medio de cada uno de los materiales fotocromáticos usados en los recubrimientos fotocromáticos enumerados en la Tabla 12 se determinó mediante GPC o mediante cálculo teórico, tal como se indica. Las velocidades de decoloración de T1/2 y 2T1/2 para cada uno de los recubrimientos fotocromáticos enumerados en la Tabla 12 se midieron tal como se ha analizado anteriormente en el Ejemplo 17. Estos resultados se exponen, a continuación, en la Tabla 13.

15

**Tabla 13**

Recubrimiento fotocromático	PM (g/mol)	T1/2 (s)	2T1/2 (s)
Recubrimiento comparativo F	565*	34	78
Recubrimiento comparativo I	595*	70	225
Recubrimiento de ejemplo 11	1.300	37	95
Recubrimiento de ejemplo 7	1.800	30	70
Recubrimiento comparativo H	677*	61	150
Recubrimiento comparativo J	663*	97	315

(continuación)

Recubrimiento fotocromico	PM (g/mol)	T1/2 (s)	2T1/2 (s)
Recubrimiento de ejemplo 9	2.200	54	130
Recubrimiento de ejemplo 12	3.100	50	117
Recubrimiento comparativo G	656*	49	120
Recubrimiento comparativo K	730*	77	265
Recubrimiento de ejemplo 8	2.000	34	78
Recubrimiento de ejemplo 10	3.100	32	75

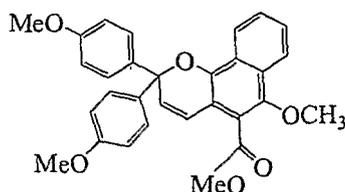
\* PM determinado mediante cálculo teórico en redondeo.

5 Tal como resulta evidente a partir de la Tabla 13, los recubrimientos de ejemplo que contenían materiales fotocromicos de acuerdo con diversas realizaciones no limitantes desveladas en el presente documento, en general, tenían valores T1/2 y 2T1/2 más cortos (es decir, velocidades de decoloración más rápidas) que los recubrimientos fotocromicos que contenían los materiales fotocromicos comparativos.

**Ejemplo 22:**

10 Se preparó una composición de recubrimiento fotocromico de ejemplo (indicada como "Recubrimiento de ejemplo 13" en la Tabla 14, a continuación) usando el material fotocromico PM-13 de ejemplo expuesto en el Ejemplo 13. Además, se prepararon dos composiciones de recubrimiento fotocromico de ejemplo comparativo (indicadas como "Recubrimiento comparativo L" y "Recubrimiento comparativo M" en la Tabla 14, a continuación) usando el material fotocromico comparativo CPM-L, expuesto a continuación, y el material fotocromico comparativo CPM-M, que era el material fotocromico expuesto en la PARTE A del Ejemplo 13, anterior. Además, el material fotocromico PM-13 y CPM-M se enlazaron, cada uno, al material polimérico de sus respectivos recubrimientos (Recubrimiento de ejemplo 13 y Recubrimiento comparativo M); mientras que el material fotocromico CPM-L no lo estaba.

20 El material fotocromico comparativo CPM-L, que tiene la estructura indicada, a continuación, en la Fórmula 31, se preparó tal como se expone en el Ejemplo 2 de la patente estadounidense n.º 5.458.814, de la columna 13, línea 55, a la columna 14, línea 7, ejemplo que se incorpora de manera específica por la presente a modo de referencia en el presente documento.

**Fórmula 31**

25 Cada composición de recubrimiento se preparó mediante el mezclado de los componentes expuestos en la **Tabla 14** en las cantidades enumeradas, tal como se ha expuesto anteriormente en el Ejemplo 17. Después de la preparación, cada recubrimiento se aplicó a una lente de policarbonato de plano con recubrimiento duro Gentex PDQ sometida a tratamiento en plasma y se curó tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 18. Tal como se indica en la **Tabla 14**, a continuación, los componentes del Recubrimiento de ejemplo 13 y los Recubrimientos comparativos L y M se ajustaron de tal manera que cada uno de los recubrimientos tenía esencialmente la misma dureza de Fischer.

**Tabla 14**

Componente	Cantidad (g)		
	Recubrimiento de ejemplo 5	Recubrimiento comparativo L	Recubrimiento comparativo M
HDI biuret BL7960	1,83	1	1'
HC-86-7726	0,60	0,5	0,5
PC-1122	-	0,5	0,5
NMP	1,67	0,91	0,91
DBTDL	0,025	0,015	0,015

(continuación)

Componente	Cantidad (g)		
	Recubrimiento de ejemplo 5	Recubrimiento comparativo L	Recubrimiento comparativo M
PM-13	1	-	-
CPM-L	-	0,14	-
CPM-M	-	-	0,076
Dureza de Fischer (N/mm <sup>2</sup> )	12	12	12

El ensayo de rendimiento fotocromico se llevó a cabo en los recubrimientos analizados anteriormente, tal como se expone en el Ejemplo 17. En la Tabla 15 siguiente se exponen los resultados de los ensayos fotocromicos.

5

Tabla 15

Respuesta	Recubrimiento de ejemplo 13	Recubrimiento comparativo L	Recubrimiento comparativo M
T1/2 (s)	75	100	160
2T1/2 (s)	230	350	1.100

Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 15, el Recubrimiento de ejemplo 13 tenía valores de T1/2 y 2T1/2 más cortos (es decir, velocidades de decoloración más rápidas) que cualquiera del Recubrimiento comparativo L o el Recubrimiento comparativo M.

10

**Ejemplo 23:**

Se preparó una composición de recubrimiento fotocromico de ejemplo (indicada como "Recubrimiento de ejemplo 14" en la Tabla 16, a continuación) usando el material fotocromico PM-14 de ejemplo expuesto en el Ejemplo 14. Se preparó una segunda composición de recubrimiento fotocromico de ejemplo (indicada como "Recubrimiento de ejemplo 2" en la Tabla 16, a continuación) usando el material fotocromico PM-2 de ejemplo, expuesto en el Ejemplo 2 anterior. Además, se preparó una composición de recubrimiento fotocromico de ejemplo comparativo (indicada como "Recubrimiento comparativo C" en la Tabla 14, a continuación) usando el material fotocromico comparativo CPM-C, expuesto anteriormente en el Ejemplo 18.

15

20

Cada composición de recubrimiento se preparó mediante el mezclado de los componentes expuestos en la **Tabla 16** en las cantidades enumeradas, tal como se ha expuesto anteriormente en el Ejemplo 17. Después de la preparación, cada recubrimiento se aplicó a una lente de policarbonato de plano con recubrimiento duro Gentex PDQ sometida a tratamiento en plasma y se curó tal como se ha descrito anteriormente en el Ejemplo 17. Tal como se indica en la Tabla 16, a continuación, los componentes de cada composición de recubrimiento se ajustaron de tal manera que cada uno de los recubrimientos tenía esencialmente la misma dureza de Fischer. Ambos materiales fotocromicos PM-14 y CPM-C se mezclaron en, pero no se enlazaron a, el material polimérico de sus respectivas composiciones de recubrimiento fotocromico, es decir, el Recubrimiento de ejemplo 14 y el Recubrimiento comparativo C'. El material fotocromico PM-2 se enlazó al material polimérico del Recubrimiento de ejemplo 2'.

25

30

Tabla 16

Componente	Cantidad (g)		
	Recubrimiento de ejemplo 14	Recubrimiento de ejemplo 2'	Recubrimiento comparativo C'
HDI biuret BL7960	1	1,5	1
HC-86-7726	0,5	0,7	0,5
PC-1122	0,5	0,56	0,5
NMP	0,91	1,4	0,91
DBTDL	0,015	0,02	0,015
PM-14	0,31	-	-
PM-2	-	0,12	-
CPM-C	-	-	0,05
Dureza de Fischer (N/mm <sup>2</sup> )	12	12	13

Los ensayos de rendimiento fotocromico e impregnación en NMP se realizaron en los recubrimientos analizados anteriormente, tal como se expone en el Ejemplo 18. En la Tabla 17 siguiente se exponen los resultados de estos ensayos.

5

**Tabla 17**

<b>Respuesta</b>	Recubrimiento de ejemplo 14	Recubrimiento de ejemplo 2'	Recubrimiento comparativo C'
<b>T1/2 (s)</b>	31	35	64
<b>2T1/2 (s)</b>	120	95	177
<b>% de pérdida en impregnación en NMP</b>	61	0	55

10

Tal como resulta evidente a partir de los resultados de la Tabla 17, ambos Recubrimientos de ejemplo 14 y 2' tenían valores de T1/2 y 2T1/2 más bajos (es decir, velocidades de decoloración más rápidas) que el Recubrimiento comparativo C'. De manera adicional, no se detectó ninguna lixiviación del material fotocromico del Recubrimiento de ejemplo 2', después de la impregnación en NMP, mientras que, se detectó la lixiviación de los materiales fotocromicos del Recubrimiento comparativo C' y el Recubrimiento de ejemplo 14. Además, el Recubrimiento de ejemplo 14, en el que el material fotocromico no estaba enlazado al recubrimiento de polímero, presentó fluorescencia en el curado.

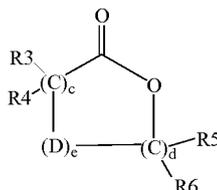
## REIVINDICACIONES

1. Un material fotocromico que comprende un producto de reaccion de:

- 5 (a) al menos un monomero ciclico de apertura de anillo elegido de un ester ciclico y un carbonato ciclico; y  
(b) un iniciador fotocromico.

2. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que al menos un monomero ciclico de apertura de anillo es un ester ciclico representado por:

10

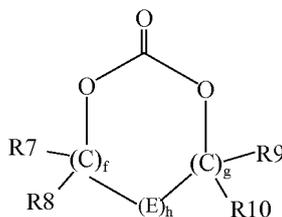


15 en el que c y d son numeros enteros que varian de 1 a 8; y R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> se eligen, de manera independiente, para cada unidad de carbono (es decir, para cada unidad de (C)<sub>c</sub> y (C)<sub>d</sub>) de -H, -CH<sub>3</sub>, alquilo C2-C16, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub> y HO-CH<sub>2</sub>-; e es 0 o 1; y D se elige de -O- o -O-C(O); o en donde c es 1, D es -C(R<sup>3</sup>)(R<sup>4</sup>)- y R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se unen con R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> para formar un grupo arilo condensado, arilo heterociclico condensado o cicloalifatico condensado.

20 3. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que al menos un monomero ciclico de apertura de anillo es un ester ciclico elegido de ε-caprolactona; t-butil caprolactona; ζ-entanolactona; δ-valerolactona; una monoalquil δ-valerolactona; noalquil-, dialquil- o trialquil-ε-caprolactonas; β-lactonas; γ-lactonas; dilactonas; y cetodioxanonas.

4. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que al menos un monomero ciclico de apertura de anillo es un carbonato ciclico representado por:

25



30 en el que f y g son numeros enteros que varian de 1 a 3; R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, R<sup>9</sup> y R<sup>10</sup> se eligen, cada uno, de manera independiente, para cada unidad de carbono de -H, -CH<sub>3</sub>, alquilo C2-C16, C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, HO-CH<sub>2</sub>- o -OC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>; h es 0 o 1; y E es -O-.

30

5. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en donde el material fotocromico comprende el producto de reaccion de una pluralidad de monomeros ciclicos de apertura de anillo.

35 6. El material fotocromico de la reivindicacion 5, en el que cada uno de la pluralidad de monomeros ciclicos de apertura de anillo se elige, de manera independiente, de ε-caprolactona y δ-valerolactona.

7. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que el iniciador fotocromico comprende un material fotocromico elegido de un pirano, una oxazina y una fulgida.

40 8. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que el iniciador fotocromico comprende un pirano elegido de un benzopirano, un naftopirano, un fenantropirano, un quinolinopirano, un fluoroantenopirano y un espiropirano.

45 9. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que el iniciador fotocromico comprende un naftopirano elegido de un nafto[1,2-b]pirano, un nafto[2,1-b]pirano, un indenonaftopirano y un naftopirano condensando con heterociclico.

50 10. El material fotocromico de la reivindicacion 1, en el que el iniciador fotocromico comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo del al menos un monomero ciclico de apertura de anillo, siendo el al menos un grupo funcional elegido de un alcohol, una amina, un acido carboxilico, un silanol, un tiol y combinaciones, sales y complejos de los mismos.

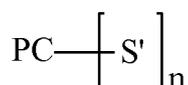
11. El material fotocromico de la reivindicacion 10, en el que el al menos un grupo funcional se elige de un grupo alcohol primario, un grupo alcohol secundario y sales y complejos de los mismos.

12. El material fotocromico de la reivindicación 1, en el que el iniciador fotocromico se elige de:

- (1) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-metil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (2) 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-((3-hidroxi-metil)piperidinil)-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (3) 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (4) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-metoxi-7-(3-metilpiperidinil)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (5) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-(piperidino)-13-butyl-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (6) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-metoxi-7-piperidino-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (7) 3-fenil-3-(4-metoxifenil)-6, 11-dimetoxi-13-(2-hidroxi-etil)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (8) 3-fenil-3-(4-morfolinofenil)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-metil-13-(2-hidroxi-etil)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (9) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-pirrolidino-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (10) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (11) 3,3-di-(4-metoxifenil)-13-propil-13-hidroxi-metil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (12) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-11-fluoro-13-butyl-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (13) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6, 11-dimetoxi-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (14) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-hidroxi-metil-13-(2-hidroxi-etil)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (15) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6, 11-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (16) 3-fenil-3-(4-metoxifenil)-6, 11-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (17) 3,3-di-(4-metoxifenil)-6, 11, 13-trimetil-13-(2,2-di(hidroxi-metil)butoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (18) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-metoxicarbonil-6-(2-hidroxi-etoxi)-[2H]-nafto[1,2-b]pirano;
- (19) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6, 11-dimetoxi-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (20) 3-fenil-3-(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-((3-hidroxi-metil)piperidino)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (21) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-morfolin-1-il-fenil)-6, 11-dimetil-13-butyl-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (22) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6-metoxi-7-(morfolino)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (23) 3-fenil-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-6,7-dimetoxi-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (24) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-((4-hidroxi-metil)piperidino)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (25) 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(piperidin-1-il)-13-butyl-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (26) 3,3-di(4-metoxifenil)-6, 11-dimetil-13-hidroxi-metil-13-(2-hidroxi-propil)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (27) 3-fenil-3-(4-morfolinofenil)-6-metoxi-7-((3-hidroxi-metil)piperidino)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (28) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-fluorofenil)-6-metoxi-7-(morfolin-1-il)-13-butyl-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (29) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (30) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxicarbonil)-6-fenil-[2H]-nafto[1,2-b]pirano;
- (31) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (32) 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (33) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetoxi-13-butyl-13-(2-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (34) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-(3-hidroxi-metil)piperidinofenil)-6-metoxi-7-hidroxi-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (35) 3-(4-morfolinofenil)-3-fenil-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (36) 2,2-difenil-5-hidroxi-metil-8-metil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (37) 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-(4-morfolinofenil)-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (38) 3-(4-(2-hidroxi-etoxi)fenil)-3-fenil-13, 13-dimetil-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (39) 2,2-difenil-5-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxicarbonil)-8,9-dimetoxi-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (40) 3,3-di(4-fluorofenil)-6,7-dimetoxi-13-butyl-13-(2-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (41) 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-(2-hidroxi-etoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (42) 2,2-difenil-5-metoxicarbonil-6-fenil-9-(2-hidroxi-etoxi)-2H-nafto[1,2-b]pirano;

- (43) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (44) 3-(4-metoxifenil)-3-fenil-6,11-dimetoxi-13-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (45) 3-(4-(2-hidroxi)etil)piperazino[2,1-f]fenil)-3-fenil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 5 (46) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-(2-hidroxi)etoxi)carbonil-6-fenil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (47) 2,2-difenil-5-hidroxi)metil-6-metil-9-metoxi-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (48) 3-(4-morfolino)fenil)-3-fenil-13-etil-13-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (49) 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-(3-hidroxi)metil)piperidino[2,1-f]fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 10 (50) 2,2-difenil-5-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)carbonil)-7,8-dimetoxi-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (51) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (52) 2,2-difenil-5-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)carbonil)-6-(4-metoxi)fenil-9-metoxi-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (53) 2,2-difenil-5-hidroxi)metil-7,8-dimetoxi-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- 15 (54) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(10-hidroxi)decoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (55) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-metoxi)carbonil-6-(4-(2-hidroxi)etoxi)fenil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (56) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-(2-hidroxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (57) 3-fenil-3-(4-morfolino)fenil)-6,11-dimetoxi-13-(2-hidroxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (58) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-metoxi)carbonil-6-fenil-9-(2-hidroxi)etoxi)-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- 20 (59) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-hidroxi-13-(2-hidroxi)etil)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (60) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(5-hidroxi)pentoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (61) 3,3-di(4-metoxifenil)-11-(2-hidroxi)etoxi)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (62) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-hidroxi-13-(3-hidroxi)propil)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (63) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-(2-hidroxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 25 (64) 3-fenil-3-(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-metil-13-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (65) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-hidroxi-13-hidroxi)metil)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (66) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (67) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-metil-13-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 30 (68) 2,2-difenil-5-(2,3-dihidroxi)propoxi)carbonil-8-metil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (69) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-hidroxi-13-(4-hidroxi)butil)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (70) 5,5-di(4-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)fenil)-8-(3-cloro)propoxi)carbonil-5H-fluoranteno[3,2-b]pirano;
- (71) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-butil-13-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 35 (72) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-hidroxi-13-(3-hidroxi)propil)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (73) 3-fenil-3-(4-morfolino)fenil)-13-metil-13-(2,3-dihidroxi)propoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (74) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2,3-dihidroxi)propoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (75) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-metil-13-(2,3-dihidroxi)propoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 40 (76) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-hidroxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (77) 2-(4-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)fenil)-2-fenil-5-metoxi)carbonil-6-metil-9-metoxi-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (78) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2,2-bis[2-hidroxi)etoxi)-metil]-3-hidroxi)propiloxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (79) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 45 (80) 2,2-difenil-5-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)carbonil)-8-metil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (81) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- (82) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano;
- 50 (83) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)carbonil)-6-fenil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (84) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-metoxi)carbonil-6-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (85) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-(2-(2-(2-hidroxi)etoxi)etoxi)etoxi)etoxi)carbonil)-6-fenil-2H-nafto[1,2-b]pirano;
- (86) 2,2-di(4-metoxifenil)-5-hidroxi-6-(2-hidroxi)fenil)-2H-nafto[1,2-b]pirano.

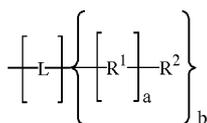
55 13. El material fotocromico de la reivindicación 1 representado por:



en la que:

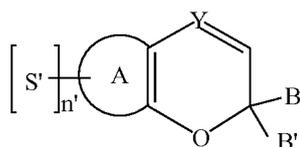
60

- (a) PC es un grupo fotocromico;
- (b) n es un número entero elegido de 1 a 8; y
- (c) cada S' se elige, de manera independiente para cada aparición, de un grupo representado por:



en el que:

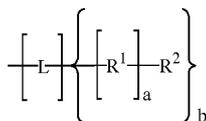
- 5 (1) L es un grupo de unión elegido, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S- o L comprende un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión que se elige, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N-, y -S-;
- (2) a es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 500;
- 10 (3) R<sup>1</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de un monómero de éster cíclico de anillo abierto y un monómero de carbonato cíclico de anillo abierto;
- (4) R<sup>2</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de hidrógeno y un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo; y
- (5) b es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 20.
- 15 14. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que el PC se elige de un pirano, una oxazina y una fulgida.
15. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que el PC es un pirano elegido de un benzopirano, un naftopirano, un fenantropirano, un quinolinopirano, un fluorantenopirano y un espiropirano.
- 20 16. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que el PC es un naftopirano elegido de un nafto[1,2-b]pirano, un nafto[2,1-b]pirano, un indenonaftopirano y un naftopirano condensando con heterocíclico.
17. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que n varía de 1 a 4, preferentemente de 1 a 2 y es más preferido de 1.
- 25 18. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que b varía de 1 a 10, preferentemente de 1 a 3.
19. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que b es 2 y L es un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende dos grupos de unión.
- 30 20. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que R<sup>1</sup> se elige de un monómero de ε-caprolactona de anillo abierto y un monómero de δ-valerolactona de anillo abierto.
21. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que a es al menos 2, al menos un R<sup>1</sup> es un monómero de ε-caprolactona de anillo abierto y al menos un R<sup>1</sup> un monómero de δ-valerolactona de anillo abierto.
- 35 22. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que, para cada S', a es un número entero elegido de 1 a 100, preferentemente de 10 a 100.
- 40 23. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que, para cada S', a es un número entero elegido de 1 a 60, preferentemente de 20 a 60.
24. El material fotocromático de la reivindicación 13, en el que, para cada S', cada segmento de -[R<sup>1</sup>]<sub>a</sub>- tiene un peso molecular numérico medio que varía de 100 a 22.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 6.000 g/mol o de 100 a 500 g/mol.
- 45 25. El material fotocromático de la reivindicación 13 representado por:



50 en el que:

- (a) Y se elige de C y N;
- (b) A se elige de nafto, benzo, fenantro, fluoranteno, anteno, quinolino, tieno, furo, indolo, indolino, indeno, benzofuro, benzotieno, tiofeno, indenonafto, nafto condensado con heterocíclico y benzo condensado con heterocíclico;
- 55 (c) n' es un número entero elegido de 0 a 8, con la condición de que si n' es 0, entonces al menos uno de B y B' comprenda el grupo S';

(d) S' está representado por:



5 en el que:

(1) L es un grupo de unión elegido, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N- y -S- o L comprende un grupo puente orgánico lineal o ramificado que comprende al menos un grupo de unión que se elige, de manera independiente para cada aparición, de -O-, -N-, y -S-;

10 (2) a es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 500;

(3) R<sup>1</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de un monómero de éster cíclico de anillo abierto y un monómero de carbonato cíclico de anillo abierto;

15 (4) R<sup>2</sup> se elige, de manera independiente para cada aparición, de hidrógeno y un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo, en donde el residuo del al menos un grupo reactivo se elige de un acrilato, un alquilo, un alquil fosfonato, un alquildialcoxisililo, un alquilo oxidialquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un arilo, una aziridina, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un isocianato, un isotiocianato, un epóxido, un éster, un halógeno, un grupo hidroxilo, un metacrilato, un propenil éter, un residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, un trialcoxisililo, un tiirano, un tiol, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos;

20 (5) b es un número entero que se elige, de manera independiente para cada aparición, de 1 a 20; y

(e) B y B' se eligen, de manera independiente, de:

25 (1) el grupo S';

(2) fenilo sustituido con mono-R<sup>17</sup> en el que R<sup>17</sup> está representado por uno de:



30 y



35 en donde -G se elige de -C(O)- y -CH<sub>2</sub>-, J se elige de alcoxi C1-C12 y un grupo polimerizable; q, r y s son, cada uno, un número entre 0 y 50 y la suma de q, r y s es entre 2 y 50;

(3) un grupo arilo no sustituido, mono-, di- o tri-sustituido;

40 (4) 9-julolidinilo, un grupo heteroaromático no sustituido, mono- o di-sustituido elegido de piridil furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo, dibenzofuranilo, dibenzotienilo, carbazoilo, benzopiridilo, indolinilo y fluorenilo, cada uno de los sustituyentes de arilo y heteroaromáticos en (3) y (4) se eligen, de manera independiente, de:

(i) hidroxilo,

45 (ii) el grupo -C(O)R<sup>18</sup>, en el que R<sup>18</sup> se elige de -OR<sup>19</sup>, -N(R<sup>20</sup>)R<sup>21</sup>, piperidino y morfolino, en donde R<sup>19</sup> se elige de alilo, alquilo C1-C6, fenilo, fenilo sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenilo sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), alcoxi C1-C6 alquilo (C2-C4) y haloalquilo C1-C6; R<sup>20</sup> y R<sup>21</sup>, cada uno se eligen de alquilo C1-C6, cicloalquilo C5-C7, fenilo, fenilo mono-sustituido y fenilo di-sustituido, siendo los sustituyentes de fenilo elegidos de alquilo C1-C6 y alcoxi C1-C6 y siendo dicho sustituyente de halo elegido de cloro y flúor;

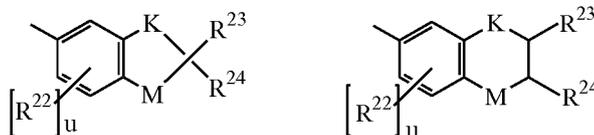
50 (iii) arilo, mono-alcoxiarilo (C1-C12), di-alcoxiarilo (C1-C12), mono-alquilarilo (C1-C12), di-alquilarilo (C1-C12), haloarilo, cicloalquilarilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7 alquilo (C1-C12), cicloalquilo C3-C7 alcoxi (C1-C12), aril alquilo (C1-C12), aril alcoxi (C1-C12), ariloxi, ariloxi alquilo (C1-C12), ariloxi alcoxi (C1-C12), mono- o di-alquilaril (C1-C12) alquilo (C1-C12), mono- o di-alcoxiaril (C1-C12) alquilo (C1-C12), mono- o di-alquilaril (C1-C12) alcoxi (C1-C12), mono- o di-alcoxiaril (C1-C12) alcoxi (C1-C12), amino, mono-alquilamino (C1-C12), di-alquilamino (C1-C12), diarilamino, piperazino, N-alquilpiperazino (C1-C12), N-arilpiperazino, aziridino, indolino, piperidino, morfolino, tiomorfolino, tetrahidroquinolino, tetrahidroisoquinolino, pirrolidilo, alquilo C1-C12, haloalquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, mono-alcoxi (C1-C12) alquilo (C1-C12), acriloxi, metacriloxi y halógeno;

60 (5) un grupo no sustituido o mono-sustituido elegido de pirazolilo, imidazolilo, pirazolinilo, imidazolinilo, pirrolinilo, fenotiazinilo, fenoxazinilo, fenazinilo y acridinilo, siendo cada uno de dichos sustituyentes elegido, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, fenilo y halógeno;

(6) un fenilo mono-sustituido, teniendo dicho fenilo un sustituyente localizado en la posición para, en donde el sustituyente se elige de  $-(CH_2)_t-$  y  $-O-(CH_2)_t-$ , en los que t es un número entero elegido de 1, 2, 3, 4, 5 y 6, estando el sustituyente conectado a un grupo arilo en otro material fotocromático;

(7) un grupo representado por uno de:

5



en las que K se elige, de manera independiente, en cada fórmula de metileno y oxígeno y M se elige, de manera independiente, en cada fórmula de oxígeno y nitrógeno sustituido, con la condición de que cuando M sea nitrógeno sustituido, K sea metileno; siendo los sustituyentes de nitrógeno elegidos de hidrógeno, alquilo C1-C12 y acilo C1-C12; siendo cada  $R^{22}$  elegido, de manera independiente para cada aparición, en cada fórmula de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, hidroxilo y halógeno; siendo  $R^{23}$  y  $R^{24}$ , cada uno, elegido, de manera independiente en cada fórmula de hidrógeno y alquilo C1-C12; y u es un número entero elegido de 0, 1 y 2;

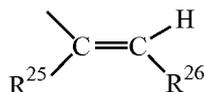
10

15

(8) alquilo C1-C12, haloalquilo C1-C12, alcoxi C1-C12 alquilo (C1-C12), cicloalquilo C3-C7, mono-alcoxi (C1-C12) cicloalquilo (C3-C7), mono-alquil (C1-C12) cicloalquilo (C3-C7), halo cicloalquilo (C3-C7) y bicicloalquilo C4-C12, con la condición de que tanto B como B' no se elijan de (8); y

(9) un grupo representado por:

20



en el que  $R^{25}$  se elige de hidrógeno y alquilo C1-C12 y  $R^{26}$  se elige de un grupo no sustituido, mono- o di-sustituido elegido de naftilo, fenilo, furanilo y tienilo, en donde los sustituyentes se eligen, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12 y halógeno; o

25

(10) B y B', tomados en conjunto, forman un fluoren-9-ilideno, fluoren-9-ilideno mono- o di-sustituido o un grupo espirocíclico elegido de anillos de hidrocarburos espiro-monocíclicos C3-C12 saturados, anillos de hidrocarburos espiro-bicíclicos C7-C12 saturados o anillos de hidrocarburos espiro-tricíclicos C7-C12 saturados, con la condición de que dicho grupo espirocíclico no sea norbornilideno o biciclo[3.3.1]9-nonilideno, siendo cada uno de dichos sustituyentes de fluoren-9-ilideno elegido, de manera independiente, de alquilo C1-C12, alcoxi C1-C12, halógeno o el grupo S'.

30

26. El material fotocromático de las reivindicaciones 13 o 25, en el que L se elige de: alquiloxi C1-C10, alquilamino C1-C10, alquiltio C1-C10, beta-oxipoli(etoxi) C2-C20, beta-oxipoli(propoxi) C3-C30, beta-oxipoli(butoxi) C4-C40, beta-aminopoli(etoxi) C2-C20, beta-aminopoli(propoxi) C3-C30, beta-aminopoli(butoxi) C4-C40, beta-tiopoli(etoxi) C2-C20, beta-tiopoli(propoxi) C3-C30, beta-tiopoli(butoxi) C4-C40, aril alquiloxi C1-C10, aril alquilamino C1-C10, aril alquiltio C1-C10, aril C2-C20 beta-oxipoli(etoxi), aril C3-C30 beta-oxipoli(propoxi), aril C4-C40 beta-oxipoli(butoxi), aril C2-C20 beta-aminopoli(etoxi), aril C3-C30 beta-aminopoli(propoxi), aril C4-C40 beta-aminopoli(butoxi), aril C2-C20 beta-tiopoli(etoxi), aril C3-C30 beta-tiopoli(propoxi), aril C4-C40 beta-tiopoli(butoxi), alquiloxi C1-C10 heterocíclico, alquilamino C1-C10 heterocíclico, alquiltio C1-C10 heterocíclico, beta-oxipoli(etoxi) C2-C20 heterocíclico, beta-oxipoli(propoxi) C3-C30 heterocíclico, beta-oxipoli(butoxi) C4-C40 heterocíclico, beta-aminopoli(etoxi) C2-C20 heterocíclico, beta-aminopoli(propoxi) C3-C30 heterocíclico, beta-aminopoli(butoxi) C4-C40 heterocíclico, beta-tiopoli(etoxi) C2-C20 heterocíclico, beta-tiopoli(propoxi) C3-C30 heterocíclico, beta-tiopoli(butoxi) C4-C40 heterocíclico y combinaciones de los mismos.

35

40

45

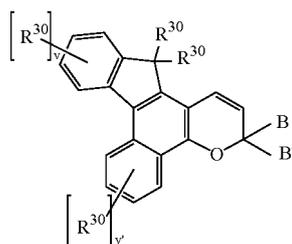
27. El material fotocromático de la reivindicación 26, en el que el grupo heterocíclico se elige de azaindolilo, dibenzofuro, dibenzotieno, benzofuro, benzotieno, tieno, furo, dioxano, dioxolano, carbazolilo, benzoxazolilo, bencimidazolilo, benzotiazolilo, imidazolilo, indazolilo, isobenzoxazolilo, isooxazolilo, isoindolilo, isooxazolilo, isoquinolinilo, isotiazolilo, morfolino, oxadiazolilo, oxatiazolilo, piperidino, purinilo, fenazinilo, piperazino, pirazinilo, pirazolilo, piridilo, pirimidinilo, pirrolidinilo, quinolinilo, isoquinolinilo, tiazolilo, triazinilo, tiomorfolino, tiadiazolilo, tetrahydroquinolinilo y tetrahydroisoquinolinilo.

50

28. El material fotocromático de la reivindicación 27, en el que el grupo arilo se elige de fenilo y naftilo.

29. El material fotocromático de la reivindicación 25, en el que Y es C, A es indenonafto y el material fotocromático es un indenonaftopirano representado por:

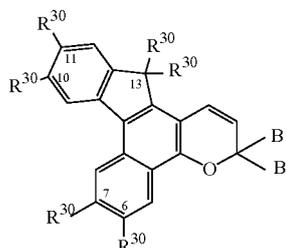
55



en el que v y v' son números enteros que se eligen, de manera independiente, de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que al menos uno de un grupo R<sup>30</sup>, B y B' comprenda el grupo S'.

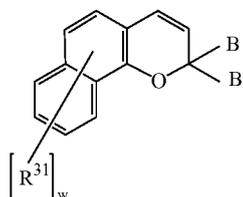
5

30. El material fotocromico de la reivindicación 29, en donde el material fotocromico está representado por:



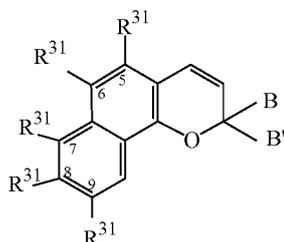
10 en el que al menos uno de un sustituyente de R<sup>30</sup> en la posición 6, un sustituyente de R<sup>30</sup> en la posición 7, un sustituyente de R<sup>30</sup> en la posición 10, un sustituyente de R<sup>30</sup> en la posición 11, un sustituyente de R<sup>30</sup> en la posición 13, B y B' comprende el grupo S'.

15 31. El material fotocromico de la reivindicación 25, en el que Y es C, A es nafto derivado de α-naftol y el material fotocromico es un 2H-nafto[1,2-b]pirano representado por:



20 en el que w es un número entero de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que al menos uno de un grupo R<sup>31</sup>, B y B' comprenda el grupo S'.

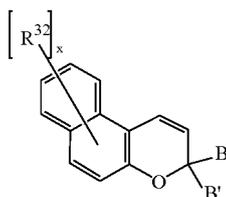
32. El material fotocromico de la reivindicación 31, en el que el material fotocromico está representado por:



25

en el que al menos uno de un sustituyente de R<sup>31</sup> en la posición 5, un sustituyente de R<sup>31</sup> en la posición 6, un sustituyente de R<sup>31</sup> en la posición 7, un sustituyente de R<sup>31</sup> en la posición 8, un sustituyente de R<sup>31</sup> en la posición 9, B y B' comprende el grupo S'.

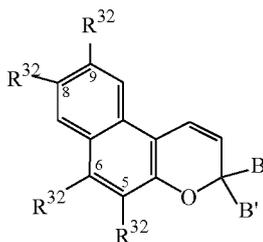
30 33. El material fotocromico de la reivindicación 25, en el que Y es C, A es nafto derivado de β-naftol y el material fotocromico es un 3H-nafto[2,1-b]pirano representado por:



en el que x es un número entero de 0 al número total de posiciones disponibles, con la condición de que al menos uno de un grupo R<sup>32</sup>, B y B' comprenda el grupo S'.

5

34. El material fotocromático de la reivindicación 33, en donde el material fotocromático está representado por:



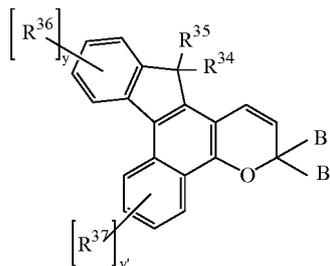
10 en el que al menos uno de un sustituyente de R<sup>32</sup> en la posición 5, un sustituyente de R<sup>32</sup> en la posición 6, un sustituyente de R<sup>32</sup> en la posición 8, un sustituyente de R<sup>32</sup> en la posición 9, B y B' comprende el grupo S'.

15 35. El material fotocromático de la reivindicación 13 o 25, en el que R<sup>2</sup> es un material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo, en donde el residuo del al menos un grupo reactivo se elige de un acrilato, un alquilo, un alquildialcoxisililo, un alquiloaxialquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un arilo, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un isocianato, un isotiocianato, un epóxido, un halógeno, un grupo hidroxilo, un metacrilato, un tiol, un propenil éter, un residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, un trialcoxisililo, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos.

20 36. El material fotocromático de la reivindicación 35, en el que el material orgánico que comprende el residuo de al menos un grupo reactivo comprende, además, al menos un grupo reactivo no reaccionado.

37. El material fotocromático de la reivindicación 26, en la medida en que depende de la reivindicación 25, representado por:

25



en el que:

30 (a) R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> se eligen, de manera independiente, de:

- (1) el grupo S',  
 (2) hidrógeno, hidroxilo, alquilo C1-C6, cicloalquilo C3-C7, alilo, fenilo, fenilo mono-sustituido, bencilo, bencilo mono-sustituido, cloro, flúor, el grupo -C(O)R<sup>40</sup>, en el que R<sup>40</sup> es hidroxilo, alquilo C1-C6, alcoxi C1-C6, fenilo, fenilo mono-sustituido, amino, mono-alquilamino (C1-C6) o di-alquilamino (C1-C6); o  
 (3) R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> son, cada uno, el grupo -OR<sup>41</sup>, en el que R<sup>41</sup> es alquilo C1-C6, fenil alquilo (C1-C3), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), alcoxi C1-C6 alquilo (C2-C4), cicloalquilo C3-C7, cicloalquilo C3-C7 sustituido con mono-alquilo (C1-C4), cloroalquilo C1-C6, fluoroalquilo C1-C6, alilo, el grupo -CH(R<sup>42</sup>)R<sup>43</sup>, en el que R<sup>42</sup> es hidrógeno o alquilo C1-C3 y R<sup>43</sup> es CN, CF<sub>3</sub> o COOR<sup>44</sup> y R<sup>44</sup> es hidrógeno o alquilo C1-C3; o R<sup>41</sup> es el grupo -C(O)R<sup>45</sup>, en el que R<sup>45</sup> es hidrógeno, alquilo C1-C6, alcoxi C1-C6, los grupos arilo no sustituidos, mono- o di-sustituidos fenilo o naftilo, fenoxi, fenoxi sustituido con mono- o di-alquilo (C1-C6), fenoxi sustituido con mono- o di-alcoxi (C1-C6), amino, mono-alquilamino (C1-C6), di-alquilamino (C1-C6), fenilamino, fenilamino sustituido con mono- o

35

40

di-alquilo (C1-C6) o fenilamino sustituido con mono- o di-alcoxi (C1-C6), siendo cada uno de dichos sustituyentes de grupo fenilo, bencilo y arilo alquilo C1-C6 o alcoxi C1-C6; o

(4) R<sup>34</sup> y R<sup>35</sup> forman, en conjunto, un grupo oxo, un anillo espiro-carbocíclico que contiene de 3 a 6 átomos de carbono o un grupo espiro-heterocíclico que contiene 1 o 2 átomos de oxígeno y de 3 a 6 átomos de carbono, incluyendo el átomo de espirocarbono, estando dichos grupos espiro-carbocíclicos y espiro-heterocíclicos condensados con 0, 1 o 2 anillos de benceno;

(b) y e y' son números enteros que se eligen, de manera independiente, de 0 al número total de posiciones disponibles;

(c) cada R<sup>36</sup> y R<sup>37</sup> se elige, de manera independiente, de: los grupos S', hidrógeno, alquilo C1-C6, cicloalquilo C3-C7, fenilo, fenilo mono-sustituido, fenilo di-sustituido y los grupos -OR<sup>50</sup> y -OC(O)R<sup>50</sup>, en los que R<sup>50</sup> es alquilo C1-C6, fenil alquilo (C1-C3), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alquilo (C1-C6), fenil alquilo (C1-C3) sustituido con mono-alcoxi (C1-C6), alcoxi C1-C6 alquilo (C2-C4), cicloalquilo C3-C7 o cicloalquilo C3-C7 sustituido con mono-alquilo (C1-C4) y siendo dicho sustituyente de fenilo alquilo C1-C6 o alcoxi C1-C6.

38. Una composición fotocromática que comprende un producto de reacción de:

(a) el material fotocromático de la reivindicación 1; y

(b) un material orgánico que comprende al menos un grupo reactivo.

39. La composición fotocromática de la reivindicación 38, en la que la composición fotocromática comprende un material orgánico que comprende un residuo del al menos un grupo reactivo enlazado al material fotocromático, en donde el residuo del al menos un grupo reactivo se elige de un acrilato, un alquilo, un alquil fosfonato, un alquildialcoxisililo, un alquilo oxidialquilsililo, un alil carbonato, una amida, una amina, un anhídrido, un arilo, una aziridina, un ácido carboxílico, un cloroformiato, un epóxido cicloalifático, un isocianato, un isotiocianato, un epóxido, un éster, un halógeno, un grupo hidroxilo, un metacrilato, un propenil éter, un residuo de un monómero cíclico de apertura de anillo, un trialcóxidosililo, un tiirano, un tiol, un vinil carbonato, un vinil éter, un vinilbencil éter y combinaciones de los mismos.

40. Una composición fotocromática que comprende:

(a) un material polimérico; y

(b) al menos un material fotocromático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 y 13 en contacto con al menos una parte del material polimérico.

41. La composición fotocromática de la reivindicación 40, en la que el material polimérico se elige de micropartículas poliméricas; copolímeros de etileno y vinil acetato; copolímeros de etileno y vinil alcohol; copolímeros de etileno, vinil acetato y vinil alcohol; acetato butirato de celulosa, poli(uretano); poli(acrilato); poli(metacrilato); epoxis; polímeros con funcionalidad aminoplástica; poli(anhídrido); poli(urea uretano); polímeros con funcionalidad N-alcoximetil(met)acrilamida; poli(siloxano); y poli(silano).

42. La composición fotocromática de la reivindicación 40, en la medida en que el material fotocromático es conforme a la reivindicación 1, en la que el al menos un material fotocromático se mezcla con al menos una parte del material polimérico.

43. La composición fotocromática de la reivindicación 40, en la medida en que el material fotocromático es conforme a la reivindicación 1, en la que el al menos un material fotocromático está enlazado a al menos una parte del material polimérico.

44. La composición fotocromática de la reivindicación 40, en la que la velocidad de decoloración del al menos un material fotocromático, cuando está enlazado al material polimérico, es igual a o mayor que la velocidad de decoloración de un material fotocromático correspondiente que carece de un residuo de un monómero cíclico, cuando está enlazado al material polimérico.

45. La composición fotocromática de la reivindicación 44, en la que el valor de T1/2 del al menos un material fotocromático, cuando está enlazado al material polimérico, es igual o menor que el valor de T1/2 de un material fotocromático correspondiente que no comprende un residuo de un monómero cíclico enlazado al material polimérico.

46. Un elemento óptico que comprende:

(a) un sustrato; y

(b) al menos un material fotocromático de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 o 13 conectado a al menos una parte del sustrato.

47. El elemento óptico de la reivindicación 46, que comprende, además, un recubrimiento al menos parcial conectado a al menos una parte del sustrato, en donde el recubrimiento al menos parcial comprende el al menos un

material fotocromico.

- 5 48. El elemento óptico de la reivindicación 47, en el que el recubrimiento al menos parcial comprende un material polimérico y el al menos un material fotocromico está mezclado con al menos una parte del material polimérico.
49. El elemento óptico de la reivindicación 47, en el que el recubrimiento al menos parcial comprende un material polimérico y el al menos un material fotocromico está enlazado a al menos una parte del material polimérico.
- 10 50. El elemento óptico de la reivindicación 46, en el que el sustrato comprende un material polimérico y el al menos un material fotocromico está mezclado con al menos una parte del material polimérico.
51. El elemento óptico de la reivindicación 46, en el que el sustrato comprende un vidrio.
- 15 52. El elemento óptico de la reivindicación 46, que comprende, además, al menos un recubrimiento al menos parcial elegido de un recubrimiento de imprimación, un recubrimiento protector, un recubrimiento antirreflectante y un recubrimiento de polarización, conectado a al menos una parte de al menos una superficie del sustrato.
- 20 53. El elemento óptico de la reivindicación 46, en donde el elemento óptico se elige de: un elemento oftálmico, un elemento de visualización, una ventana, un espejo, un elemento de celda de cristal líquido activo y un elemento de celda de cristal líquido pasivo.
- 25 54. El elemento óptico de la reivindicación 46, en donde el elemento óptico es un elemento oftálmico elegido de una lente correctora, una lente no correctiva, una lente de contacto, una lente intraocular, una lente de aumento, una lente protectora y un visor.
55. Un método para la elaboración de una composición fotocromica que comprende: conectar al menos un material fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1 a al menos una parte de un material polimérico.
- 30 56. Un método para la elaboración de un elemento óptico que comprende: conectar al menos un material fotocromico de acuerdo con la reivindicación 1 a al menos una parte de un sustrato.
- 35 57. El método de la reivindicación 56, en el que la conexión del material fotocromico a al menos una parte del sustrato comprende al menos uno de imbibición, colada *in situ*, colada en molde, recubrimiento y laminación.
- 40 58. Un método para la inhibición de la migración de un material fotocromico en un material polimérico, comprendiendo el método el enlace del material fotocromico a al menos una parte del material polimérico, en donde el material fotocromico comprende (1) un grupo fotocromico y (2) al menos un segmento que comprende el residuo de una pluralidad de monómeros cíclicos de apertura de anillo enlazados al grupo fotocromico, siendo los monómeros cíclicos de apertura de anillo elegidos de ésteres cíclicos, carbonatos cíclicos, éteres cíclicos, siloxanos cíclicos y combinaciones de los mismos, en donde el al menos un segmento tiene un peso molecular numérico medio de al menos 1.000 g/mol, preferentemente de 2.000 a 6.000 g/mol.
- 45 59. Un método para la elaboración de un material fotocromico que comprende iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo elegido de un éster cíclico, un carbonato cíclico, un éter cíclico y un siloxano cíclico, con un iniciador fotocromico que comprende al menos un grupo funcional adaptado para iniciar la apertura de anillo de al menos un monómero cíclico de apertura de anillo, siendo el al menos un grupo funcional elegido de un alcohol, una amina, un ácido carboxílico, un silanol, un tiol y combinaciones, sales y complejos de los mismos.
- 50 60. El método de la reivindicación 59, en el que el inicio de la polimerización de apertura de anillo se produce en presencia de al menos un catalizador elegido de isopropóxido de aluminio, trietil aluminio, 2-etilhexanoato de estaño(II), ácido trifluoroacético, enzimas, potasio y sales del mismo y anhídrido trifluorometano sulfónico.
- 55 61. El método de la reivindicación 59, en el que dicho grupo funcional se elige de un alcohol primario, un alcohol secundario y combinaciones, sales y complejos de los mismos.

Fig. 1

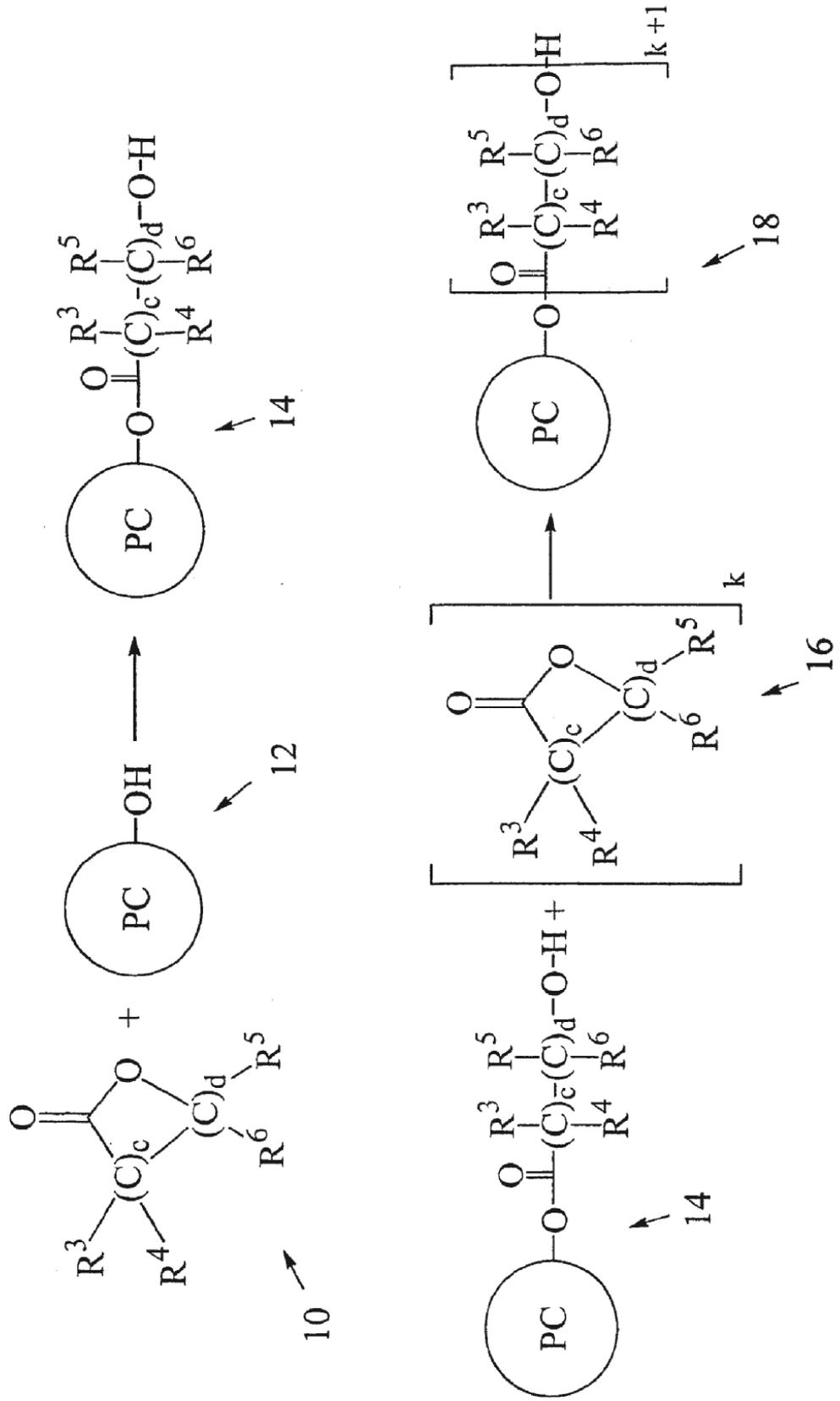


Fig. 2

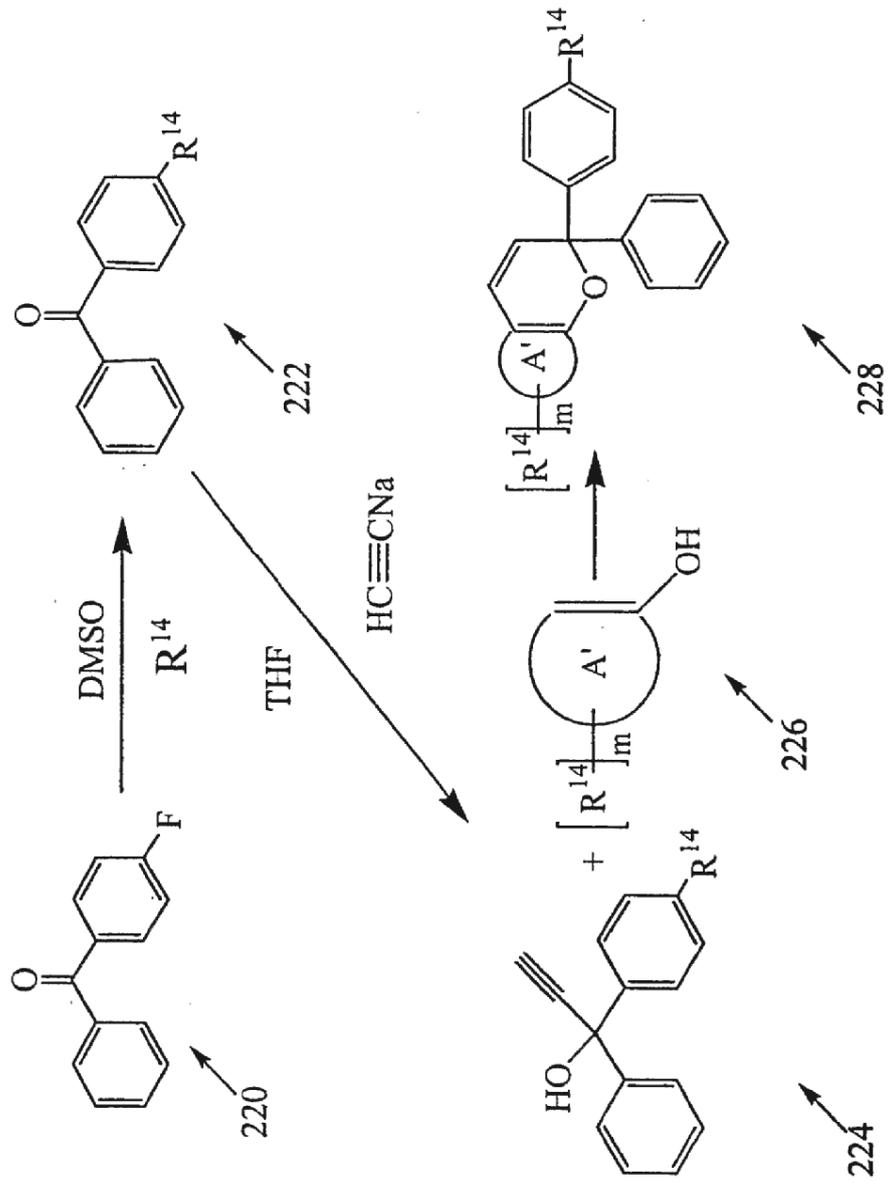


Fig. 3

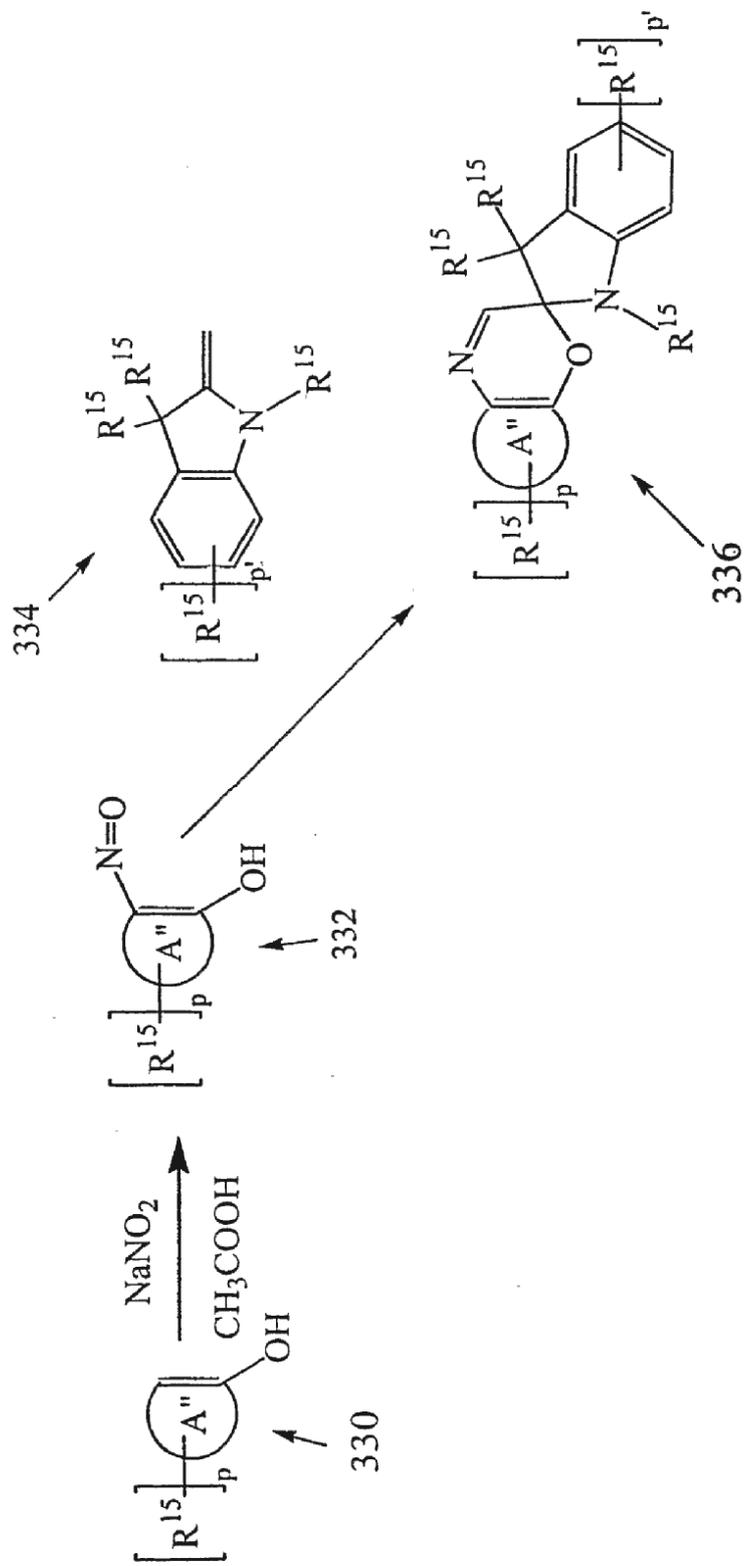




Fig. 6

