



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 339 539**

51 Int. Cl.:  
**C09K 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02805935 .0**

96 Fecha de presentación : **10.12.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1465963**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.10.2004**

54 Título: **Composiciones poliméricas fotocrómicas y artículos correspondientes.**

30 Prioridad: **21.12.2001 US 345166 P**  
**06.12.2002 US 310911**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**21.05.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**21.05.2010**

73 Titular/es: **TRANSITIONS OPTICAL, Inc.**  
**9251 Belcher Road**  
**Pinellas Park, Florida 33782, US**

72 Inventor/es: **Walters, Robert, W.;**  
**Kumar, Anil;**  
**Blackburn, Forrest, R. y**  
**Stewart, Kevin, J.**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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**

Composiciones poliméricas fotocromáticas y artículos correspondientes.

**5 Referencia cruzada a una solicitud relacionada**

La presente solicitud reivindica prioridad sobre la solicitud provisional con número de serie 60/345.166, presentada el 21 de Diciembre, 2001.

**10 Antecedentes de la invención**

La presente invención se refiere a una composición polimérica fotocromática que puede ser usada en varias matrices poliméricas. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición polimérica fotocromática que puede tener grupos químicos que convierten la composición polimérica fotocromática en reactiva o más compatible con diferentes matrices poliméricas, por ejemplo, matrices poliméricas hidrófilas o hidrófobas. La presente invención se refiere también a composiciones y artículos que contienen y/o están revestidos con composiciones que contienen dicha composición polimérica fotocromática.

Los materiales fotocromáticos exhiben un cambio de color reversible cuando son expuestos a radiación lumínica que implica rayos ultravioleta, tales como la radiación ultravioleta en la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio. Se han sintetizado y sugerido varias clases de materiales fotocromáticos para un uso en aplicaciones en las que se desea un cambio de color u oscurecimiento reversible inducido por la luz solar.

El mecanismo general responsable del cambio de color reversible, es decir, un cambio en el espectro de absorción en el intervalo visible de la luz (400-700 nm), exhibido por diferentes tipos de compuestos fotocromáticos se ha descrito y categorizado. Véase John C. Crano, "Chromogenic Materials (Photochromic)", Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, 1993, pp. 321-332. El mecanismo general para las clases más comunes de compuestos fotocromáticos, por ejemplo espiropiranos indolino y espirooxacinas indolino, implica un mecanismo electrocíclico. Cuando son expuestos a radiación activadora, estos compuestos se transforman desde un compuesto anillo cerrado incoloro a una especie anillo abierto con color. Por el contrario, la forma con color de los compuestos fotocromáticos fúlgidos se produce por medio de un mecanismo electrocíclico que implica la transformación de una forma anillo abierto incoloro en una forma anillo cerrado con color.

En los mecanismos electrocíclicos indicados anteriormente, los compuestos fotocromáticos requieren un entorno en el que puedan transformarse reversiblemente. En matrices poliméricas sólidas, se cree que las tasas a las que ocurren los procesos fotocromáticos de activación, es decir, formación de color u oscurecimiento, y decoloración, es decir, el retorno al estado original o incoloro, dependen del volumen libre en la matriz polimérica. Se cree que el volumen libre de la matriz polimérica depende de la flexibilidad de los segmentos de cadena del entorno polimérico que rodea el compuesto fotocromático, es decir, la movilidad local o la viscosidad local de los segmentos de cadena que comprenden la matriz. Véase Claus D. Eisenbach, "New Aspects of Photochromism in Bulk Polymers", Photographic Science and Engineering, 1979, pp. 183-190. Uno de los obstáculos principales informado por Claus D. Eisenbach, para la aplicación comercial más amplia de los sistemas fotocromáticos, es la baja tasa de decoloración y activación fotocromática en una matriz sólida.

En los últimos años, los artículos fotocromáticos, particularmente materiales plásticos fotocromáticos para aplicaciones ópticas, han sido objeto de una atención considerable. Particularmente, se han investigado lentes plásticas oftálmicas fotocromáticas debido a la ventaja de peso que ofrecen en comparación con las lentes de vidrio. Además, las transparencias fotocromáticas para vehículos, tales como coches, barcos y aviones, han atraído un gran interés debido a las características de seguridad potenciales, que dichas transparencias ofrecen.

Aunque en la actualidad hay disponibles materiales fotocromáticos y materiales polimerizables fotocromáticos de buena intensidad y decoloración razonable, es deseable disponer de materiales fotocromáticos que sean menos dependientes de la matriz en la que se usan. También es deseable poder modificar la reactividad y/o la compatibilidad de dichos materiales fotocromáticos para que se correspondan de manera más exacta con las del sustrato o del material huésped.

**55 Descripción detallada de la invención**

Se hace notar que, tal como se usan en la presente especificación y en las reivindicaciones adjuntas, las formas singulares "un", "una" y "el", "la" incluyen referencias plurales si no se limitan expresa e inequívocamente a una referencia.

A pesar de que los intervalos numéricos y los parámetros usados para exponer el amplio ámbito de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican tan precisamente como es posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene, inherentemente, ciertos errores resultantes necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas.

El término "polimerización" es bien entendido por las personas con conocimientos en la materia. Una definición general puede encontrarse en Hawley's Condensed Chemical Dictionary Tercera Edición, 1997, John Wiley & Sons,

páginas 901-902. Tal como se explica en este diccionario, la polimerización puede proceder en varias maneras, por ejemplo, pero sin limitarse a, mediante “adición”, en la que radicales libres son los agentes iniciadores que pueden reaccionar con un enlace doble de un monómero añadiéndose al mismo en un lado y produciendo, al mismo tiempo, un nuevo electrón libre en el otro lado, o mediante “condensación”, que implica la división de moléculas de agua por medio de dos materiales reactivos. Polimerizable significa que un material es capaz de ser sometido a polimerización, tal como se describe en la presente memoria. Ejemplos no limitativos de grupos polimerizables incluyen hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, anhídrido, epoxi, isocianato, vinilo, acriloxi, metacriloxi y una combinación de los mismos.

En una realización, la composición polimérica fotocromica de la presente invención comprende un producto de reacción de al menos un material fotocromico polimerizable y al menos un material copolimerizable diferente, teniendo dicho producto de reacción una temperatura de transición vítrea inferior a 23°C y estando adaptado para proporcionar una semivida de decoloración reducida en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico, descrito en la presente memoria en el Ejemplo 5, en comparación con el mismo material fotocromico usado en el producto de reacción, pero libre de grupos polimerizables.

En el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico, los resultados para el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) y la semivida de decoloración ( $T_{1/2}$ ) de las muestras de ensayo que contienen la composición de polímero fotocromico, son comparados con los resultados de las muestras de ensayo que contienen el material fotocromico base, por ejemplo, el mismo material fotocromico usado en el producto de reacción, pero libre de grupos polimerizables. El cambio en densidad óptica se determina según la fórmula:  $\Delta OD = \log (\%T_b / \%T_a)$ , donde  $\%T_b$  es el porcentaje de transmitancia en el estado decolorado,  $\%T_a$  es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es de base 10. La semivida de decoloración ( $T_{1/2}$ ) es el intervalo de tiempo en segundos para que el cambio en la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) de la forma activada del material fotocromico en la muestra de ensayo alcance la mitad del nivel de  $\Delta OD$  a los quince minutos a 22°C, 72°F, después de la retirada de la fuente de luz activadora. El ensayo de rendimiento de polímero fotocromico se describe adicionalmente en el Ejemplo 5.

En otra realización, la composición polimérica fotocromica comprende un producto de reacción de:

- a. al menos un material fotocromico que tiene al menos un grupo polimerizable; y
  - b. al menos un material copolimerizable con el grupo polimerizable de (a); estando adaptado dicho material para formar un polímero tras la polimerización y teniendo una temperatura de transición vítrea inferior a 23°C;
- estando adaptado el producto de reacción para proporcionar una semivida de decoloración reducida en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico en comparación a un material (a) fotocromico libre de grupos polimerizables.

La reducción en la semivida de decoloración puede variar ampliamente. Mediante el término “reducción” se hace referencia a que la semivida de decoloración ha mejorado haciéndose más corta en las muestras que contienen la composición polimérica fotocromica de la presente invención en comparación con el material fotocromico base. En una realización, puede ser una reducción en la semivida de decoloración del 10 por ciento o más. En otra realización, la semivida de decoloración puede ser reducida en un 50 por ciento o más, por ejemplo, la semivida de decoloración del material fotocromico base en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico es de 100 segundos y para el ejemplo de la presente invención es de 50 segundos.

En otra realización, el material fotocromico (a) comprende además al menos un grupo diferente, además del grupo polimerizable, seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, anhídrido, epoxi, isocianato, acriloxi, metacriloxi, vinilo o una combinación de los mismos.

En una realización adicional, la muestra de ensayo que contiene la composición polimérica fotocromica puede demostrar un mayor cambio en (o un número mayor para) la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) después de 15 minutos en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico, descrito en el Ejemplo 5 en la presente memoria, que el ejemplo comparativo que contiene el material fotocromico libre de grupos polimerizables. Esta mejora en  $\Delta OD$  puede variar ampliamente.

En todavía una realización adicional, la muestra de ensayo que contiene la composición polimérica fotocromica puede demostrar menos cambio en (o un número menor para) la densidad óptica ( $\Delta OD$ ) después de 15 minutos en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico, descrito en el Ejemplo 5 en la presente memoria, que el ejemplo comparativo que contiene el material fotocromico libre de grupos polimerizables, con la condición de que la semivida de decoloración para la composición polimérica fotocromica que contiene la muestra sea menor que la del ejemplo comparativo.

La composición polimérica fotocromica de la presente invención puede variar ampliamente en peso molecular. Por ejemplo, en realizaciones no limitativas alternativas puede caracterizarse por, pero no está limitada a, un peso molecular medio en peso desde 1.000 a un millón. El peso molecular medio en peso de la composición polimérica fo-

to crómica puede estar en el intervalo entre estos valores, incluido el intervalo indicado, por ejemplo, el peso molecular medio en peso puede estar en el intervalo de 1.500 a 100.000 o de 3.000 a 10.000. El peso molecular medio en peso se determina mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándares.

5 En una realización, la temperatura de transición vítrea del producto de reacción es inferior a 23°C. En otra realización no limitativa, la temperatura de transición vítrea del al menos un material copolimerizable con el material fotocrómico de (a) está adaptada para formar un polímero tras una polimerización que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 23°C. En una realización adicional, la temperatura de transición vítrea del producto de reacción y/o el material copolimerizable puede ser inferior a 23°C, inferior a 0°C, inferior a -50°C o cualquier valor o intervalo de valores dentro de estos valores, por ejemplo, de -70°C a 10°C. La temperatura de transición vítrea puede determinarse usando un dispositivo DMA 2980 de TA Instruments seguido por un procedimiento de ensayo estándar ASTM E-1640 para una asignación de la temperatura de transición vítrea mediante análisis mecánico dinámico.

15 En todavía otras realizaciones alternativas de la presente invención, la composición polimérica fotocrómica puede ser modificada con los grupos polimerizables indicados anteriormente, previamente a la incorporación en la matriz polimérica, para hacerla más compatible con la matriz polimérica, para hacerla reaccionar en la matriz polimérica o para formar un polímero auto-reaccionado, tal como se describe más adelante en la presente.

20 Cuando se hace referencia a que la composición polimérica fotocrómica es compatible con la matriz polimérica, en una realización no limitativa, se quiere indicar que la combinación de la composición polimérica fotocrómica y la matriz polimérica demostrarán turbiedad o neblina mínima y separación de fase mínima y serán sustancialmente más solubles y serán distribuidas más sustancialmente a lo largo de la matriz. La compatibilidad de la composición polimérica fotocrómica con matrices hidrófilas o polares puede ser mejorada, en una realización, proporcionando al producto de reacción grupos tales como hidroxilo, carboxilo, amino o una combinación de los mismos, tal como se describe más adelante en la presente memoria.

30 Cuando se hace referencia a que la composición polimérica fotocrómica es reactiva con la matriz polimérica, en una realización, se quiere indicar que la composición polimérica fotocrómica participa en una reacción de polimerización y reacciona o se une a la matriz polimérica. Esto se realiza para minimizar la extracción y/o prevenir sustancialmente la disolución del material fotocrómico por ejemplo, cuando la matriz está en contacto con líquidos. En una realización no limitativa, la composición polimérica fotocrómica puede hacerse reactiva proporcionando al producto de reacción uno o más de los grupos polimerizables indicados anteriormente, tales como epoxi, isocianato, vinilo y (met)acriloxi, por ejemplo, acriloxi o metacriloxi, tal como se describe más adelante en esta memoria.

35 En una realización adicional más, hay artículos fotocrómicos que comprenden un polimerizado, al menos parcialmente curado, de la composición polimérica fotocrómica polimerizable. La frase un revestimiento o polimerizado “al menos parcialmente curado” se refiere al grado de curado incluido en el intervalo desde un curado parcial a completo, sea cual sea el medio de curado usado. En realizaciones alternativas, el curado puede conseguirse por cualquier medio conocido por las personas con conocimientos en la materia, por ejemplo, mediante secado, calor, exposición a radiación actínica o una combinación de los mismos. En ciertas realizaciones de la presente invención, el grado de curado de los componentes puede variar ampliamente, por ejemplo, desde el 5% al 100% de los componentes curables posibles.

45 La composición polimérica fotocrómica polimerizable, en una realización no limitativa, comprende el producto de reacción que tiene al menos un grupo polimerizable residual, tal como se describe más adelante en la presente memoria. En otra realización, la composición polimérica fotocrómica polimerizable puede ser homopolimerizada para formar un polimerizado, al menos parcialmente curado. En una realización adicional, la composición polimérica fotocrómica polimerizable, al menos parcialmente curada, comprende además un material copolimerizable con la composición polimérica fotocrómica polimerizable. Puede usarse cualquier tipo de material copolimerizable para realizar el polimerizado, con la condición de que comprenda grupos polimerizables capaces de reaccionar con la composición polimérica fotocrómica polimerizable. Ejemplos de dichos materiales copolimerizables incluyen los material descritos en la presente memoria que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 23°C y otros materiales que pueden tener una temperatura de transición vítrea superior a 23°C, algunos de los cuales se describen como materiales huéspedes y sustratos más adelante en la presente memoria. Al polimerizado de materiales homopolimerizados o copolimerizados que incluye la composición polimérica fotocrómica de la presente invención puede formarse en partículas de cualquier tamaño, tal como se describe más adelante en la presente memoria.

55 En otra realización, las partículas de la presente invención pueden estar al menos parcialmente revestidas. El revestimiento puede ser de cualquier tipo, tal como un revestimiento orgánico o inorgánico. El revestimiento puede ser del tipo usado para modificar una propiedad de la partícula, tal como la solubilidad o la naturaleza hidrófoba o hidrófila. Ejemplos no limitativos de dichos revestimientos incluyen tensoactivos, dispersantes, revestimientos poliméricos funcionalizadores o revestimientos protectores. Los revestimientos protectores, en una realización no limitativa, pueden ser usados para prevenir desgaste o abrasión a la partícula, para proteger contra los efectos de las sustancias químicas de reacción de polimerización y/o para proteger contra el deterioro debido a condiciones medioambientales, tales como humedad, calor, luz ultravioleta, oxígeno, etc. Ejemplos no limitativos de revestimientos protectores se discuten más adelante en la presente memoria e incluyen revestimientos de tipo solgel.

En una realización adicional, aditivos adicionales, tales como estabilizantes y otros adyuvantes descritos más adelante en la presente memoria, pueden ser incluidos en la composición polimérica fotocromica o en la composición polimérica fotocromica polimerizable para ayudar a un procesamiento adicional o para prevenir el deterioro.

Los materiales fotocromicos que pueden ser usados para producir la composición polimérica fotocromica, en una realización, son materiales fotocromicos que tienen al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de entre aproximadamente 400 y 700 nanómetros y que se colorean cuando se activan a un matiz o color apropiado. En una realización, dicha combinación puede tener un material fotocromico unido a otro conectado por medio de uno de los grupos espaciadores descritos en la presente memoria.

Combinaciones de materiales fotocromicos, tales como en una realización la composición polimérica fotocromica con o sin materiales fotocromicos base, pueden ser usadas para obtener ciertos colores activados, tales como un marrón o gris casi neutral o un color de moda, por ejemplo, rosa, en los artículos fotocromicos descritos más adelante en la presente memoria. Discusiones adicionales sobre los colores neutrales y las maneras de describir colores pueden encontrarse en la patente US No. 5.645.767, columna 12, línea 66 a columna 13, línea 19.

En una realización, pueden usarse materiales fotocromicos polimerizables, tales como naftoxacinas polimerizables divulgadas en la patente US No. 5.166.345 en la columna 3, línea 36 a la columna 14, línea 3; espirobenzopiranos polimerizables divulgados en la patente US No 5.236.958 en la columna 1, línea 45 a la columna 6 línea 65; espirobenzotiopiranos y espirobenzopiranos polimerizables divulgados en la patente US No. 5.252.742 en la columna 1, línea 45 a la columna 6, línea 65; fúlgidos polimerizables divulgados en la patente US No. 5.359.085 en la columna 5, línea 25 a la columna 19, línea 55; naftacenodionas polimerizables divulgadas en la patente US No 5.488.119 en la columna 1, línea 29 a la columna 7, línea 65; espirooxazinas polimerizables divulgadas en la patente US No. 5.821.287 en la columna 3, línea 5 a la columna 11, línea 39; naftopiranos polialcoxilados polimerizables divulgados en la patente US No 6.113.814 en la columna 2, línea 23 a la columna 23, línea 29; y los compuestos fotocromicos polimerizables divulgados en WO97/95213 y la solicitud con número de serie 09/828.260 presentada el 6 de Abril, 2001.

En una realización adicional, los materiales fotocromicos pueden incluir las siguientes clases de materiales, cada una de las cuales puede ser sustituida con al menos uno de los grupos polimerizables indicados anteriormente mediante procedimientos descritos más adelante en la presente memoria:

Cromenos, por ejemplo, naftopiranos, benzopiranos, indenonaftopiranos y fenantopiranos; espiropiranos, por ejemplo, espiro(bencindolin)naftopiranos, espiro(indolin)benzopiranos, espiro(indolin)naftopiranos, espiro(indolin)quinopiranos y espiro(indolin)piranos; oxazinas, por ejemplo, espiro(indolin)naftoxazinas, espiro(indolin)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolin)piridobenzoxazinas, espiro(bencindolin)naftoxazinas y espiro(indolin)benzoxazinas; ditizonatos de mercurio, fúlgidos y fulgímidos y mezclas de dichos compuestos fotocromicos. Dichos compuestos fotocromicos y compuestos fotocromicos complementarios se describen en las patentes US 4.931.220 en la columna 8, línea 52 a la columna 22, línea 40; 5.645.767 en la columna 1, línea 10 a la columna 12, línea 57; 5.658.501 en la columna 1, línea 64 a la columna 13, línea 17; 6.153.126 en la columna 2, línea 18 a la columna 8, línea 60; 6.296.785 en la columna 2, línea 47 a la columna 31, línea 5; 6.348.604 en la columna 3, línea 26 a la columna 17, línea 15; y 6.353.102 en la columna 1, línea 62 a la columna 11, línea 64. Los espiro(indolin)piranos se describen también en el texto *Techniques in Chemistry*, Volumen III, "Photochromism", Capítulo 3, Glenn H. Brown, Editor, John Wiley and Sons, Inc., New York, 1971.

En otra realización, otros materiales fotocromicos, cada uno de los cuales puede ser sustituido con al menos un grupo polimerizable, que pueden ser usados incluyen ditizonatos órgano-metálicos, es decir, (arilazo)-arilhidrazidatos tiofórmicos, por ejemplo, ditizonatos de mercurio que se describen, por ejemplo, en la patente US No. 3.361.706 en la columna 2, línea 27 a la columna 8, línea 43; y fúlgidos y fulgímidos, por ejemplo, los fúlgidos y fulgímidos 3-furiol y 3-tienilo, que se describen en la patente US No 4.931.220 en la columna 1, línea 39 a la columna 22, línea 41.

Las divulgaciones que se refieren a dichos compuestos fotocromicos en las patentes indicadas anteriormente, indicadas mediante los números de columna y línea, se incorporan a la presente memoria por referencia.

En realizaciones alternativas, los compuestos fotocromicos indicados anteriormente pueden hacerse reactivos mediante la adición de los grupos seleccionados de entre (met)acriloxi, isocianato, epoxi, vinilo, anhídrido, mercapto o una combinación de los mismos. Los grupos epoxi o metacriloxi pueden ser añadidos, en una realización no limitativa, haciendo reaccionar un material fotocromico sustituido con hidroxilo con cloruro de (met)acrilolo o anhídrido (met)acrílico en presencia de un aceptador ácido para producir un sustituyente (met)acriloxi o con epiclorohidrina en presencia de una base para producir un sustituyente epoxi. Los grupos vinilo pueden ser añadidos haciendo reaccionar el material fotocromico sustituido con hidroxilo con un cloruro de vinilo o un alilbromuro. Un grupo isocianato puede ser añadido haciendo reaccionar un material fotocromico sustituido con amino con un isocianato difuncional. Los grupos anhídridos pueden ser añadidos al material fotocromico haciendo reaccionar un material que contiene anhídrido que tenga también un grupo reactivo con el material fotocromico sustituido con hidroxilo.

Los ejemplos de dichos materiales incluyen anhídrido cis-aconítico, que tiene un grupo ácido carboxílico y anhídrido bromomaléico, que tiene un bromo para la reacción con el hidroxilo en el material fotocromico. Los grupos mercapto pueden ser añadidos al material fotocromico reduciendo un material fotocromico sulfo-sustituido. Los mate-

## ES 2 339 539 T3

riales fotocromicos sulfo-sustituídos pueden ser producidos mediante reacción de sulfonación, que son conocidas por las personas con conocimientos en la materia.

En realizaciones alternativas adicionales, la adición de grupos polimerizables seleccionados de entre isocianato, vinilo, acriloxi, metacriloxi, mercapto, epoxi, amino, carboxi y combinaciones de los mismos puede realizarse mediante la sustitución del material fotocromico base con un grupo sililo organofuncional. El grupo organofuncional puede ser añadido, en una realización no limitativa, haciendo reaccionar un material fotocromico sustituido con hidroxilo con un silano organofuncional. Ejemplos no limitativos de dichos silanos incluyen isocianatopropiltrietoxisilano, vinilmethildietoxisilano, (3-acriloxipropil)dimetilmethoxisilano, metacriloxipropilmethildimetoxisilano, mercaptometilmethildietoxisilano, epoxibutyltrimetoxisilano, 4-aminobutyltrietoxisilano, carboximethyltrietoxisilano y sus combinaciones.

En una realización, el material fotocromico base puede ser sustituido con un sustituyente sililo que tiene al menos un grupo hidrolizable seleccionado de entre alcoxi o halo, por ejemplo, cloro, bromo o yodo, que tras la hidrólisis forma un sustituyente sililo que tiene un grupo hidroxilo que puede participar en reacciones de polimerización por condensación. Los materiales fotocromicos que tienen dicho un sustituyente pueden ser útiles, en una realización no limitativa, en la preparación de polimeros polisilano y polisiloxano. En una realización, el material fotocromico que tiene al menos un grupo hidrolizable puede ser preparado haciendo reaccionar un material fotocromico que tiene un sustituyente hidroxilo con un silano que tiene al menos dos grupos hidrolizables presentes. Ejemplos de dichos silanos incluyen tetramethoxisilano, trimethoxichlorosilano y diethildichlorosilano.

Grupos adicionales que pueden estar presentes en los compuestos fotocromicos, para hacerlos más reactivos y/o compatibles con el material copolimerizable y/o la matriz polimérica incluyen hidroxilo, carboxilo, amino y sus combinaciones. Los procedimientos para proporcionar dichos sustituyentes en los compuestos fotocromicos son conocidos por las personas con conocimientos en la materia. Los procedimientos para incluir un sustituyente carboxilo en un material fotocromico se divulgan en la patente US 5.645.767 en la columna 5, línea 26 a la columna 11, línea 32; para un sustituyente amino se divulgan en la patente US 6.080.338 en la columna 6, línea 55 a la columna 13, línea 10; y para un sustituyente hidroxilo se divulgan en la patente US 6.113.814 en la columna 8, línea 42 a la columna 22, línea 7. Las divulgaciones indicadas anteriormente se incorporan a la presente memoria por referencia.

En una realización, un grupo espaciador o un grupo enlazador divalente no polimerizable es proporcionado entre el compuesto fotocromico y el grupo reactivo. Ejemplos no limitativos de un grupo enlazador divalente incluyen grupos seleccionados de entre alquileo  $C_1-C_{20}$  de cadena lineal o ramificada, polioxialquileo  $C_1-C_4$  de cadena lineal o ramificada, alquileo  $C_3-C_{20}$  cíclico, fenileno, naftileno, fenileno  $C_1-C_4$  sustituido con alquilo, mono- o poli-uretano alquileo ( $C_1-C_{20}$ ), mono- o poli-éster alquileo ( $C_1-C_{20}$ ), mono- o poli-carbonato alquileo ( $C_1-C_{20}$ ), polisilano, polisiloxano o una mezcla de los mismos. El número de grupos enlazadores divalentes puede variar ampliamente. En una realización no limitativa, puede haber de 1 a 100 grupos, o cualquier número dentro de este intervalo. En algunos casos, los valores medios de estos números pueden ser números no enteros, por ejemplo, 9,5.

Los ejemplos de compuestos fotocromicos polimerizables, divulgados en la patente US 6.113.814, que pueden ser usados para preparar las composiciones poliméricas fotocromicas de la presente invención incluyen los siguientes:

- a) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-(2-hidroxiethoxycarbonil)-6-fenil-[2H]-nafto[1,2-b]piran;
- b) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-(2-(2-hidroxiethoxy)-ethoxycarbonil)-6-fenil-[2H]-nafto[1,2-b]piran;
- c) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-(2-(2-(2-hidroxi-ethoxy)ethoxy)ethoxy-carbonil)-6-fenil-[2H]nafto[1,2-b]piran;
- d) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-(2-(2-(2-(2-hidroxiethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxycarbonil)-6-fenil-[2H]nafto[1,2-b]piran;
- e) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-methoxycarbonil-6-(2-hidroxiethoxy)ethoxy-[2H]-nafto[1,2-b]piran;
- f) 2-(4-(2-(2-hidroxiethoxy)ethoxy)ethoxyfenil)-2-fenil-5-methoxycarbonil-6-metil-9-methoxy-[2H]-nafto[1,2-b]piran;
- g) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-methoxycarbonil-6-fenil-9-(2-hidroxiethoxy)-[2H]-nafto[1,2-b]piran;
- h) 2,2-bis(4-metoxifenil)-5-methoxycarbonil-6-(4-(2-hidroxiethoxy)-fenil)-[2H]-nafto[1,2-b]piran;
- i) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-hidroxiethoxy)ethoxy)-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran;
- y
- j) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-(2-hidroxiethoxy)ethoxy)ethoxy)ethoxy)-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran.

Los compuestos fotocromicos polimerizables indicados anteriormente que tienen un sustituyente hidroxilo, en una realización no limitativa, pueden ser usados con materiales copolimerizables directamente o el grupo hidroxilo puede ser convertido en un (met) acriloxi, isocianato, epoxi, vinilo o una combinación de los mismos, mediante los procedimientos indicados anteriormente, antes de hacerlo reaccionar con un material copolimerizable.

La composición polimérica fotocromica puede ser incorporada en la matriz polimérica (material huésped polimérico) y/o composición de revestimiento formadora de polímero mediante varios procedimientos descritos en la materia. Un ejemplo no limitativo de dicho procedimiento incluye añadir la composición polimérica fotocromica a uno o más de los materiales usados para formar la composición polimérica y/o de revestimiento. En dicho procedimiento, la composición polimérica fotocromica puede ser disuelta o dispersada en un solvente acuoso u orgánico previamente a ser incorporada en uno o más de los componentes de la composición polimérica o de revestimiento. La adición de la composición polimérica fotocromica a los componentes monoméricos previamente a la polimerización es denominada comúnmente como un procedimiento de moldeo *in situ*.

En una realización alternativa, la composición polimérica fotocromica puede ser incorporada en el material huésped polimérico o de revestimiento mediante absorción, permeación y otros procedimientos de transferencia, tal como conocen las personas con conocimientos en la materia. El término “absorbido” o “absorber” pretende significar e incluir, en una realización no limitativa, permeación de la sustancia fotocromica sola en el revestimiento, al menos parcialmente curado, absorción de transferencia ayudada por solvente de la sustancia fotocromica en el revestimiento, al menos parcialmente curado, transferencia en fase vapor y otros mecanismos de transferencia similares.

En una realización, la cantidad de composición polimérica fotocromica, descrita en la presente memoria, a usar en el material huésped polimérico y en el revestimiento formador de polímero de la presente invención es una cantidad suficiente para producir un efecto fotocromico discernible por el ojo humano tras la activación. Generalmente, dicha cantidad puede describirse como una cantidad fotocromica. Las composiciones poliméricas fotocromicas se usan en cantidades fotocromicas y en una relación (cuando se usan mezclas) en la que una composición polimérica o de revestimiento, a la que se aplica o se incorpora la composición polimérica fotocromica, exhibe un color resultante deseado cuando se activa con luz solar no filtrada. Típicamente, cuanto más composición polimérica fotocromica se incorpora, mayor es la intensidad de color, hasta cierto límite. Hay un punto después del cual la adición de cualquier material adicional no tendrá un efecto perceptible.

Las cantidades relativas de la composición polimérica fotocromica indicada anteriormente usada variará y dependerá parcialmente de las intensidades relativas del color de las especies activadas en dichos materiales, el color final deseado y el procedimiento de aplicación al sustrato o material huésped. Generalmente, la cantidad de composición polimérica fotocromica total incorporada en la matriz polimérica (revestimiento, polímero de moldeo *in situ* o ambos) puede variar ampliamente. En una realización, puede estar en el intervalo de 0,01 a 90 por ciento en peso en base al peso total de la matriz polimérica.

El material copolimerizable a hacer reaccionar con el material fotocromico polimerizable, en una realización no limitativa, puede ser un monómero de cualquier tipo que tenga una temperatura de transición vítrea inferior a 23°C tras la polimerización. Puede ser sustituido o no sustituido, con la condición de que posea un grupo copolimerizable con el grupo polimerizable en el material fotocromico. Puede usarse una variedad de sustituyentes, siendo un ejemplo no limitativo un estabilizador frente a la luz de aminas impedidas.

En una realización, el monómero seleccionado es uno que cuando se combina con el material fotocromico polimerizable produce un polímero que demuestra una semivida de decoloración mejorada en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico, cuando se compara con el material fotocromico base libre del grupo polimerizable.

Ejemplos de monómeros a usar como el material copolimerizable de la presente invención incluyen, pero no se limitan a, monómeros que tienen la menos un grupo reactivo seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, vinilo, acriloxi, metacriloxi, anhídrido, epoxi, isocianato o una combinación de los mismos. En una realización no limitativa, hay al menos un grupo en el material copolimerizable seleccionado de entre los grupos acriloxi o metacriloxi. En otra realización no limitativa, hay presente una combinación de grupos acriloxi y metacriloxi. El material copolimerizable puede ser un comonómero de un monómero que tiene uno o más de los grupos reactivos listados y un monómero diferente. El monómero diferente puede incluir grupos reactivos diferentes de los listados. En otra realización no limitativa, el material copolimerizable puede hacerse reaccionar con al menos dos materiales fotocromicos polimerizables. Un ejemplo es la reacción de materiales fotocromicos que tienen un sustituyente hidroxilo con un polímero terminado con isocianato, tales como un poli(1,4-butanodiol) terminado en diisocianato de isoforona para producir un material fotocromico que tiene materiales fotocromicos en ambos extremos del polímero.

En una realización, los ejemplos de materiales copolimerizables incluyen los silanos organofuncionales indicados anteriormente, que tienen al menos un grupo polimerizable y/o los silanos indicados anteriormente, que tienen al menos 2 grupos hidrolizables que podrían participar en la formación de polisiloxanos o siliconas.

Los ejemplos de monómeros a usar como el material copolimerizable incluyen monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo reactivo adicional seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, vinilo, acriloxi, metacriloxi, anhídrido, epoxi, isocianato o una combinación de los mismos; monómeros etilénicamente insaturados o una combinación de los mismos.

Los ejemplos de monómeros etilénicamente insaturados hidroxilo-funcionales incluyen (met)acrilato de hidroxietilo, es decir, acrilato de hidroxietilo y metacrilato de hidroxietilo, (met)acrilato de hidroxipropilo, (met)acrilato de hidroxibutilo, acrilato de hidroximetiletilo, acrilato de hidroximetilpropilo y sus mezclas.

5 Los ejemplos de otros monómeros etilénicamente insaturados incluyen, pero no se limitan a, monómeros aromáticos de vinilo, por ejemplo, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, t-butil estireno y vinil tolueno; monómeros alifáticos de vinilo, tales como etileno, propileno y 1,3-butadieno; (met)acrilamida; (met)acrilonitrilo; haluros de vinilo y vinilideno, por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno; ésteres de vinilo, por ejemplo, acetato de vinilo; ésteres de alquilo de ácidos acrílicos y metacrílicos que tienen de 1 a 17 átomos de carbono en el grupo alquilo, incluyendo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met) acrilato de isobornilo y (met)acrilato de laurilo; monómeros etilénicamente insaturados epoxi funcionales, tales como (met)acrilato de glicidilo; monómeros etilénicamente insaturados carboxi-funcionales, tales como ácidos acrílicos y metacrílicos y mezclas de dichos monómeros etilénicamente insaturados.

15 Los monómeros anhídrido funcionales incluyen, pero no se limitan a, anhídrido maléico y monómeros etilénicamente insaturados que tienen funcionalidad anhídrido, tales como anhídrido maléico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico, anhídrido propenil succínico, etc.

20 Los monómeros mercapto-funcionales incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados que tienen funcionalidad mercapto, por ejemplo mercaptoetilmecacrilato. Los monómeros isocianato-funcionales incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados que tienen funcionalidad isocianato, por ejemplo, isocianatoetilmecacrilato. Los monómeros amino-funcionales incluyen, pero no se limitan a, monómeros etilénicamente insaturados que tienen grupos amino-funcionales, por ejemplo, p-aminofenoxi-acrilato.

25 En una realización, el material copolimerizable puede tener un grupo polimerizable, dos o más del mismo grupo polimerizable o dos o más de diferentes grupos polimerizables. En otra realización, el grupo copolimerizable tiene un grupo polimerizable. El material copolimerizable es curable mediante una variedad de procedimientos que no están limitados a radiación térmica, radiación actínica o una mezcla de los mismos. Un catalizador o iniciador puede ser incluido si es necesario, pero el catalizador o iniciador apropiado para el mecanismo de curado usado se seleccionaría tal como conoce una persona con conocimientos en la materia.

35 En otra realización, la composición polimérica fotocrómica puede ser preparada mediante procedimientos de polimerización por radicales libres o mediante técnicas de polimerización por solución en presencia de iniciadores adecuados. Dichos iniciadores son típicamente peróxidos orgánicos o compuestos azo, por ejemplo, peróxido de benzoilo o N,N-azobis(isobutironitrilo). La polimerización puede realizarse en una solución orgánica en la que los monómeros son solubles mediante técnicas convencionales en la técnica. Como alternativa, la composición polimérica fotocrómica puede ser preparada mediante técnicas de polimerización por dispersión o emulsión acuosa, bien conocidas en la técnica.

40 En una realización, la composición polimérica fotocrómica puede tener al menos un grupo reactivo seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, vinilo, acriloxi, metacriloxi, anhídrido, epoxi, isocianato o una combinación de los mismos. Este puede ser un grupo residual resultante de la combinación de un material fotocrómico polimerizable con un material copolimerizable que tiene un exceso de grupos reactivos o de un material fotocrómico polimerizable que tiene un exceso de grupos reactivos con un material copolimerizable que tiene al menos un grupo reactivo.

45 En otra realización, dependiendo de la matriz polimérica, los grupos reactivos en la composición polimérica fotocrómica pueden ser convertidos a diferentes grupos reactivos para hacer la composición polimérica fotocrómica más compatible. Por ejemplo, un hidroxilo puede ser convertido en un metacriloxi, de manera que la composición polimérica fotocrómica puede hacerse reaccionar en la matriz polimérica o ser auto polimerizada para formar un homopolímero o ser polimerizada con una composición polimérica fotocrómica diferente para formar un co-polímero, previamente a la incorporación en la matriz polimérica.

55 En una realización adicional, el homopolímero o copolímero puede ser formado en partículas. Esta etapa puede ser realizada para producir un producto que sea fácil de manipular y que pueda ser incorporado subsiguientemente en una matriz polimérica. Las partículas pueden ser de cualquier tamaño. El tamaño de partícula puede determinarse usando técnicas apropiadas para el tamaño a medir. Los tamaños más grandes pueden ser caracterizados mediante una técnica de medición por tamizado, mientras que los tamaños más pequeños pueden ser caracterizados mediante análisis de imágenes realizado por ordenador, tal como conocen las personas con conocimientos en la materia. En una realización no limitativa, el tamaño puede estar en el intervalo entre 0,01 y 100  $\mu\text{m}$ , 0,1 a 10  $\mu\text{m}$  o cualquier valor dentro de este intervalo.

65 Las partículas pueden ser producidas mediante procedimientos físicos convencionales no limitativos, tales como pulverizando el polímero o secando el polímero mediante pulverización. Los procedimientos no limitativos que utilizan un procedimiento químico para producir partículas del polímero fotocrómico polimerizado incluyen polimerización por emulsión, polimerización por emulsión libre de tensoactivos, polimerización por dispersión no acuosa, polimerización por emulsión de semillas o polimerización por suspensión. Estos procedimientos pueden seleccionarse apropiadamente dependiendo del tamaño de partícula deseado y de las características del polímero fotocrómico

polimerizado. Una descripción de dichos procedimientos de formación de partículas se incluye en la patente US No. 4.932.220 en la columna 7, líneas 26 a 63, cuya divulgación se incorpora a la presente memoria por referencia.

En una realización, puede ser útil aplicar un revestimiento protector a la superficie de las partículas realizadas a partir de la composición polimérica fotocromica. El revestimiento protector sirve como una barrera para prevenir la interacción de los contenidos de las partículas con oxígeno, humedad, monómeros, catalizadores y otras sustancias químicas usadas para producir la matriz polimérica y viceversa. La aplicación del revestimiento polimérico puede ser mediante cualquiera de los procedimientos usados en la tecnología de revestimientos, tales como, por ejemplo, revestimiento por pulverización, revestimiento por rotación, revestimiento por extensión, revestimiento por cortina, revestimiento por inmersión, revestimiento por moldeo o por rodillo.

El uso de revestimientos protectores, algunos de los cuales pueden contener óxidos inorgánicos, por ejemplo, productos solgel, se ha descrito en US 4.367.170 en la columna 5, línea 46 a la columna 7, línea 11. El uso de coloides protectores, tales como derivados de celulosa, sales de poliacrilato, almidón, poli(alcohol de vinilo), gelatina, talco, arcilla y derivados de arcilla en una polimerización por suspensión se ha descrito en US 4.931.220 en la columna 6, líneas 24 a 41. Ambas divulgaciones indicadas anteriormente se incorporan a la presente memoria por referencia.

En otra realización, pueden incorporarse también estabilizadores en la composición polimérica fotocromica, previamente a, simultáneamente a o subsiguientemente a la incorporación de los materiales fotocromicos polimerizables, para formar el producto de reacción. Por ejemplo, pueden mezclarse absorbentes de luz ultravioleta con los materiales fotocromicos polimerizables antes de formar la composición polimérica fotocromica. Además, pueden mezclarse estabilizadores con la composición polimérica fotocromica previamente a su adición a la composición de revestimiento polimérico o matriz polimérica para mejorar la resistencia a la fatiga de los compuestos fotocromicos. Los ejemplos no limitativos de estabilizadores incluyen estabilizadores frente a la luz de aminas impedidas (HALS), antioxidantes, por ejemplo, antioxidantes polifenólicos, compuestos de diariloxalamida asimétrica (oxanilida) y desactivadores de oxígeno singlete, por ejemplo, se contemplan complejos de ión de níquel con un ligando orgánico, o mezclas de estabilizadores. Pueden ser usados solos o en combinación. Dichos estabilizadores se describen en las patentes US 4.720.356, 5.391.327 y 5.770.115.

En una realización adicional, pueden incorporarse también materiales adyuvantes en la composición polimérica fotocromica, por ejemplo, ingredientes convencionales que imparten características deseadas al polímero, o que se requieren para el procedimiento usado para incorporar y curar la composición polimérica fotocromica en la matriz polimérica o que mejoran la matriz polimérica curada realizada a partir de los mismos. Por ejemplo, en una realización no limitativa, pueden usarse plastificadores para ajustar las propiedades de rendimiento fotocromico de la composición polimérica fotocromica en la matriz polimérica, si es necesario.

Otros ingredientes de este tipo comprenden agentes de control de reología, tensoactivos, iniciadores, agentes inhibidores de curado, captadores de radicales libres y agentes promotores de adhesión, tal como trialcóxisilanos, que tienen preferentemente un sustituyente alcoxi de 1 a 4 átomos de carbono, incluyendo  $\gamma$ -glicidioxipropiltrimetoxisilano,  $\gamma$ -aminopropiltrimetoxisilano, 3,4-epoxiciclohexiltrimetoxisilano y aminoetiltrimetoxisilano.

La composición polimérica fotocromica puede ser incorporada a matrices poliméricas mediante varios procedimientos conocidos por una persona con conocimientos en la materia. Los tipos de matrices poliméricas destinadas para la inclusión de la composición polimérica fotocromica pueden ser de cualquier tipo.

En realizaciones alternativas, la matriz polimérica o material huésped puede ser transparente, pero también puede ser traslúcido o incluso opaco. El material huésped solo necesita ser permeable a esa porción del espectro electromagnético, que activa el material fotocromico, por ejemplo, la longitud de onda de la luz ultravioleta (UV) que produce la forma abierta y de color del material y la porción del espectro visible que incluye la longitud de onda de máxima absorción del material en su forma activada por UV, es decir, la forma abierta.

En una realización no limitativa, el color del huésped no enmascara el color de la forma activada de la composición polimérica fotocromica, por ejemplo, de manera que el cambio de color es fácilmente apreciable por el observador.

En una realización, la composición polimérica fotocromica es incluida en un revestimiento al menos parcial de una composición de revestimiento fotocromica, al menos parcialmente curada, en al menos una superficie de un sustrato. La composición de revestimiento fotocromica comprende una composición de revestimiento polimérica formadora de película usada para producir revestimientos poliméricos formadores de película termoplástica o termoestable que se describen en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, Cuarta Edición, Volumen 6, páginas 669 a 750. La frase “un revestimiento al menos parcial” se refiere a una cantidad de revestimiento que cubre desde una porción hasta la superficie total del sustrato. La frase una composición de revestimiento “al menos parcialmente curada” se ha definido anteriormente en esta memoria. La frase “en al menos una superficie” de un sustrato significa que el revestimiento es aplicado a una o más o a todas las superficies del sustrato y que el revestimiento aplicado puede estar “sobre” la superficie del sustrato o puede estar “sobre” y debajo de la superficie debido a la migración del sustrato al interior. En una realización no limitativa, puede aplicarse un revestimiento protector al sustrato para limitar la migración de los componentes de la composición de revestimiento.

En otra realización, los polímeros termoplásticos formadores de película para su uso en un revestimiento son bien conocidos por las personas con conocimientos en la materia. Un ejemplo no limitativo es el policarbonato termoplástico. En una realización adicional, el revestimiento es uno que tras la curación forma un revestimiento polimérico, al menos parcialmente curado, que es termoestable y es seleccionado de entre poliuretanos, resinas de aminoplasto, poli(met)acrilatos, por ejemplo, poli(acrilatos y polimetacrilatos, polianhídridos, poli(acrilamidas y resinas epoxi. Otras composiciones de revestimiento formador de polímero contempladas para su uso con la composición polimérica fotocromica en una realización adicional incluyen polisiloxano, polisilano y revestimientos solgel.

En una realización, los revestimientos fotocromicos de poliuretano que pueden ser usados para preparar los artículos revestidos fotocromicos de la presente invención son aquellos que pueden ser producidos mediante la reacción catalizada o no catalizada de un componente poli(ol) orgánico y un componente isocianato en presencia de un compuesto o compuestos fotocromicos. Los materiales y los procedimientos para la preparación de poliuretanos se describen en Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Quinta Edición, 1992, Vol. A21, páginas 665 a 716. Ejemplos no limitativos de polioles orgánicos, isocianatos y otros componentes que pueden ser usados para preparar el revestimiento de poliuretano se divulgan en las patentes US 4.889.413 y 6.187.444B1; la patente europea 0146136B1; y las solicitudes de patente japonesas 3-269507 y 5-28753.

En otra realización, una composición fotocromica de revestimiento de resina de aminoplasto que puede ser usada para producir los artículos revestidos fotocromicos de la presente invención puede ser preparada combinando la composición polimérica fotocromica con el producto de reacción de un componente que comprende grupos hidrógeno activos, tales como un hidroxilo, carbamato, urea o una combinación de los mismos y una resina de aminoplasto, por ejemplo, agente reticulante tal como se describe en las patentes US 4.756.973 y 6.432.544B1; y las solicitudes de patentes japonesas 62.226134; 3-2864 y 3-35236. Ejemplos de componentes funcionales, resinas de aminoplasto y otros componentes que pueden ser usados para preparar los revestimientos de resina de aminoplasto se divulgan en las patentes US 5.602.198, 5.663.244, 5.814.410 y 5.976.701.

Las composiciones fotocromicas de revestimiento de polisilano contempladas para su uso en la preparación de artículos revestidos fotocromicos de la presente invención pueden ser preparadas combinando la composición polimérica fotocromica divulgada en la presente memoria con monómeros silanos que han sido hidrolizados con o sin un catalizador. Ejemplos no limitativos de dichos monómeros silanos incluyen glicidoxipropiltrimetoxisilano, viniltrimetoxisilano, metacriloxipropiltrimetoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano y metiltrimetoxisilano, tal como se describe en la patente US 4.556.605.

Los ejemplos de composiciones fotocromicas de revestimiento de poli(met)acrilato contempladas para su uso en la preparación de los artículos revestidos fotocromicos de la presente invención pueden ser preparados combinando la composición polimérica fotocromica con un monómero o monómeros seleccionados de entre di-, tri- y tetra-acrilatos de pentaeritritol, di-, tri- y tetra-metacrilatos de pentaeritritol, di(met)acrilato de butanodiol, di(met)acrilato de hexanodiol, di(met)acrilato de nonanodiol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, poli(dimetacrilatos de oxialquileño), e.g., dimetacrilato de polietilenglicol (600), monómeros dimetacrilato de bisfenol A etoxilados, monómeros bismetacrilato de etilenglicol, monómeros bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros poli(acrilato de alcohol polihídrico, tales como trimetacrilato de trimetilol propano, monómeros poli(acrilato de alcohol polihídrico alcoxilados, tales como monómeros triacrilato de trimetilol propano etoxilados, monómeros acrilato de uretano, tales como los descritos en la patente US 5.373.033, por ejemplo, monómeros acrilato y/o metacrilato polifuncionales, por ejemplo mono-, di- o multi-funcionales, metacrilatos de alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, tales como metacrilato de metilo, metacrilatos de fenol alcoxilados; monómero poli[carbonato terminado en (met)acrilato], por ejemplo, ácido 2,5,8,10,13-pentaohexadec-15-enóico, éster de 15-metil-9,14-dioxo-2[(2-metil-1-oxo-2-propenil)oxi]etilo; oligómeros acrilados de epoxis, uretanos, acrílicos y poliésteres o una mezcla de los mismos.

En una realización, una composición de revestimiento fotocromico de polianhídrido que puede ser usada para preparar los artículos revestidos fotocromicos de la presente invención puede ser preparada mediante la reacción de un componente o componentes hidroxil-funcionales que tienen al menos dos grupos hidroxilo y un componente o componentes anhídrido-funcionales poliméricos que tienen al menos dos grupos anhídrido de ácido carboxílico cíclicos en una composición que incluye al menos una composición polimérica fotocromica, tal como se describe en la patente US 6.432.544B1. Los ejemplos de componentes hidroxil-funcionales, componente o componentes anhídrido funcionales y otros componentes que pueden ser usados para preparar los revestimientos fotocromicos de polianhídrido se divulgan en las patentes US 4.798.745, 4.798.746 y 5.239.012.

Las composiciones fotocromicas de revestimiento de poliacrilamida contempladas para su uso en la preparación de los artículos revestidos fotocromicos de la presente invención, en una realización no limitativa, pueden ser preparadas combinando la composición polimérica fotocromica con el producto de reacción iniciado por radicales libres de una composición etilénicamente insaturada polimerizable que comprende: a) del 25 al 80% en peso de un N-alcoximetil(met)acrilamida; y b) del 20 al 75% en peso de al menos otro monómero etilénicamente insaturado copolimerizable, estando basados dichos porcentajes en el peso total de los monómeros etilénicamente insaturados polimerizables, tal como se describe en la patente US 6.060.001. Los procedimientos no limitativos para preparar un polímero N-alcoximetil(met)acrilamida funcional se describen en la patente US 5.618.586. El término N-alcoximetil(met)acrilamida se refiere a cualquiera de entre N-alcoximetilacrilamida y N-alcoximetilmetacrilamida.

Los monómeros etilénicamente insaturados copolimerizables sin funcionalidad alcoxiacrilamida usados en la composición polimerizable indicada anteriormente incluyen, pero no se limitan a: monómeros aromáticos de vinilo tales como estireno, alfa metil estireno y butil estireno terciario; monómeros (met)acrilamidobutiraldehído dialquil acetal tales como acrilamidobutiraldehído dietil acetal (ABDA), metacrilamidobutiraldehído dietil acetal (MABDA) y similares; monómeros alifáticos de vinilo tales como etileno, propileno y 1,3-butadieno; poli(alquilenglicol)(met)acrilato, por ejemplo, monometacrilato de metoxipolietilenglicol; monómeros epoxi-funcionales, por ejemplo (met)acrilato de glicidilo y (met)acrilato de glicidoxipropilo; y ésteres de alquilo de ácido acrílico o metacrílico que tienen de 1 a 17 átomos de carbono en el grupo alquilo, incluyendo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, (met)acrilato de isodecilo, (met)acrilato de ciclohexilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo, (met)acrilato de isobornilo y (met)acrilato de laurilo.

En una realización, las composiciones fotocromáticas de revestimiento de resina epoxi que pueden ser usadas para preparar los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención pueden ser preparadas combinando la composición polimérica fotocromática, las resinas epoxi o poliepóxidos y los agentes de curación según se divulga en las patentes US 4.756.973 y 6.268.055B1; y la patente británica No. 1.419.985. Entre los poliepóxidos que pueden ser usados hay polímeros acrílicos que contienen epoxi, polímeros de condensación epoxi tales como éter de poliglicidilo de alcoholes y fenoles y ésteres de poliglicidilo de ácidos policarboxílicos, ciertos monómeros poliepóxidos y oligómeros y mezclas de dichos poliepóxidos. Los ejemplos de estos materiales se describen en la patente US 5.256.452 columna 3, línea 28 a columna 4, línea 46.

En una realización, los agentes de curación para la composición fotocromática de revestimiento de resina epoxi de la presente invención pueden ser agentes de curación poliácidos que tienen al menos dos grupos ácidos por molécula. Entre los agentes de curación poliácidos que pueden ser usados hay polímeros que contienen grupos ácido carboxílico, tales como polímeros acrílicos, poliésteres, y poliuretanos; oligómeros, tales como monómeros y oligómeros que contienen grupos ácido carboxílico. Los ejemplos de dichos agentes de curación y otros componentes de composiciones de revestimiento de resina epoxi se divulgan en las patentes US 4.764.430 y 5.196.485.

Las composiciones fotocromáticas de revestimiento formadoras de polímero indicadas anteriormente, usadas para preparar los artículos revestidos fotocromáticos de la presente invención, pueden comprender además ingredientes convencionales que imparten características físicas deseadas a la composición de revestimiento o a la capa curada resultante, que se requieren para el procedimiento usado para aplicar y curar la composición de revestimiento al sustrato y/o que mejoran la capa de revestimiento curado realizada partiendo de las mismas. Dichos ingredientes adicionales no limitativos incluyen solventes, agentes de control de reología, plastificadores, agentes niveladores, por ejemplo, tensoactivos, catalizadores, por ejemplo, iniciadores de polimerización, por ejemplo, iniciadores térmico y de fotopolimerización, agentes inhibidores de curado y captadores de radicales libres.

En una realización, los sustratos, por ejemplo, materiales a los que se aplica la composición de revestimiento, pueden ser de cualquier tipo, tales como, por ejemplo, papel, vidrio, cerámicas, madera, albañilería, tejidos, metales y materiales poliméricos orgánicos. En una realización, el sustrato es un material polimérico, particularmente, un material termoestable transparente sólido o materiales poliméricos termoplásticos, por ejemplo, copolímeros y polímeros de tipo policarbonato termoplástico y homopolímeros o copolímeros de un poli(carbonato de alilo), usados como elementos ópticos.

La cantidad de la composición de revestimiento aplicada a al menos una superficie del sustrato, en una realización no limitativa, es una cantidad necesaria para que una cantidad suficiente de la composición polimérica fotocromática sea incorporada, por ejemplo, una cantidad fotocromática, para producir un revestimiento que exhiba un efecto fotocromático perceptible al ojo cuando el revestimiento curado sea expuesto a radiación UV. El grosor del revestimiento puede variar ampliamente. En otra realización no limitativa, el revestimiento curado puede tener un grosor desde 1 hasta 10.000 micrómetros o desde 5 hasta 1.000 micrómetros o desde 10 hasta 400 micrómetros, por ejemplo, 30 micrómetros. El grosor del revestimiento aplicado puede estar en el intervalo cualquier combinación de estos valores, incluidos los valores indicados, por ejemplo, desde 1,1 hasta 9.999,9 micrómetros.

En una realización, los artículos fotocromáticos de la presente invención que tienen un revestimiento de grosor variable pueden ser producidos mediante aplicaciones de revestimiento únicas o múltiples usando revestimiento por pulverización, revestimiento por rotación, revestimiento por pulverización y rotación, revestimiento por extensión, revestimiento por inmersión, revestimiento por moldeo o por rodillo. Un procedimiento no limitativo alternativo es el procedimiento de sobre-moldeo, descrito más adelante en la presente memoria. El procedimiento de sobre-moldeo puede ser usado sólo o en combinación con otro procedimiento de revestimiento conocido en la técnica.

En una realización adicional, una lente de visión sencilla semiterminada (SFSV) que tiene un revestimiento adherente de la composición de revestimiento fotocromático que contiene la composición polimérica fotocromática de la presente invención puede ser preparada mediante un procedimiento de sobre-moldeo. Típicamente, un volumen predeterminado de la composición de revestimiento fotocromática es dispensado en un volumen definido por un molde de vidrio, cóncavo esférico o minus, que se ajusta aproximadamente a la curva de la superficie frontal y al diámetro exterior de la lente SFSV. El molde de vidrio está equipado con una junta circular de cloruro de polivinilo que se extiende aproximadamente 0,2 milímetros sobre el molde y que tiene un diámetro interior de aproximadamente 4 milímetros menor que el diámetro exterior del molde de vidrio. Después de dispensar la composición, la lente SFSV es colocada cuidadosamente en la composición dispensada que se extiende para cubrir el volumen definido. Una placa circular de

vidrio, que tiene un diámetro exterior igual o mayor al de la lente, es colocada en la superficie posterior de la lente. Una abrazadera de resorte es posicionada de manera que un lado de la abrazadera está en la superficie frontal del molde negativo y el otro lado de la abrazadera está en la superficie posterior de la placa de vidrio. El conjunto resultante es sellado aplicando una cinta a la circunferencia de la placa-lente-abrazadera-molde usando cinta de poliuretano. El conjunto es pre-calentado en un horno de aire desde 30 a 95°C durante un intervalo de 60 minutos y subsiguientemente la temperatura se incrementa de 95 a 125°C y se reduce a 82°C durante un intervalo de 3 horas. El conjunto es separado insertando una cuña debajo de la junta entre la lente y el molde. Ahora, la lente tiene un revestimiento adherente de entre 150 y 180 micrómetros. En una realización adicional no limitativa, el proceso de sobre-moldeo es usado para producir revestimientos que tienen un grosor de hasta 10.000 micrómetros.

Tras la aplicación de la composición de revestimiento a la superficie tratada del sustrato, el revestimiento es curado. Los procedimientos para curar la composición fotocromática de revestimiento polimerizable incluyen procedimientos térmicos, de radiación actínica o una combinación de los mismos. Los procedimientos no limitativos adicionales incluyen irradiar el revestimiento con radiación infrarroja, gamma o de electrones para iniciar la reacción de polimerización de los componentes polimerizables en el revestimiento. Esto puede ser seguido por una etapa de calentamiento.

Si se requiere, y si es apropiado, la superficie del sustrato a revestir puede ser limpiada previamente a aplicar la composición de revestimiento con el objetivo de promover la adhesión del revestimiento. Las técnicas de tratamiento efectivas para plásticos y vidrios son conocidas por las personas con conocimientos en la materia.

En algunas realizaciones, puede ser necesario aplicar una composición base a la superficie del sustrato antes de la aplicación de la composición de revestimiento que contienen la composición polimérica fotocromática de la presente invención. La base es interpuesta al menos parcialmente entre la composición de revestimiento fotocromática, al menos parcialmente curada, y el sustrato. La frase "interpuesta al menos parcialmente" significa que la base cubre desde una porción a la superficie total del sustrato y es aplicada al sustrato previamente a un revestimiento subsiguiente.

La composición base puede servir como un revestimiento barrera para prevenir la interacción de los ingredientes del revestimiento con el sustrato y viceversa, y/o como una capa adhesiva para adherir la composición de revestimiento al sustrato. La aplicación de la base puede ser mediante cualquiera de los procedimientos usados en la tecnología de revestimientos, tales como, por ejemplo, los procedimientos indicados anteriormente para aplicar un revestimiento.

El uso de revestimientos protectores, algunos de los cuales pueden contener organosilanos formadores de polímero, como base para mejorar la adhesión de los revestimientos aplicados subsiguientemente, se ha descrito en US 6.150.430. En una realización no limitativa, se usan revestimientos no tintables. Los ejemplos de productos de revestimiento comerciales incluyen revestimientos SILVUE® 124 Y HI-GARD®, disponibles en SDC Coatings, Inc. y PPG Industries, Inc., respectivamente. Además, dependiendo del uso deseado del artículo revestido puede ser necesario aplicar un revestimiento o revestimientos protectores apropiados, es decir, un revestimiento resistente a la abrasión y/o revestimientos que sirven como barreras de oxígeno, sobre la superficie expuesta de la composición de revestimiento para prevenir rasguños resultantes de los efectos de fricción y abrasión e interacciones de oxígeno con los compuestos fotocromáticos, respectivamente. En algunos casos, la base y los revestimientos protectores son intercambiables, por ejemplo, el mismo revestimiento puede ser usado como la base y el revestimiento o revestimientos protectores. Los ejemplos de revestimientos rígidos incluyen los basados en materiales inorgánicos, tales como sílice, titanía y/o circonia, así como revestimientos rígidos orgánicos del tipo curable por luz ultravioleta.

En una realización, el artículo de la presente invención comprende, en combinación, un sustrato, un revestimiento fotocromático y un revestimiento rígido protector. Hay una variedad de revestimientos rígidos protectores conocidos por las personas con conocimientos en la materia, por ejemplo, los basados en melamina, (met)acrilatos y solgels, por ejemplo, organosilanos. En una realización, el revestimiento rígido protector es un revestimiento rígido de organosilano. Otra realización no limitativa contemplada es el uso de una combinación de la composición de revestimiento fotocromática que contiene la composición polimérica fotocromática de la presente invención con elementos ópticos para producir artículos ópticos fotocromáticos. Dichos artículos pueden ser preparados mediante la aplicación de manera secuencial a un material huésped polimérico, al menos parcialmente curado, por ejemplo, un elemento óptico, de al menos un revestimiento parcial de la composición base, al menos un revestimiento parcial de una composición de revestimiento fotocromática, al menos parcialmente curada, y al menos un revestimiento parcial de un revestimiento o unos revestimientos protectores apropiados, si es necesario.

En realizaciones adicionales, otros revestimientos o tratamientos de superficie, por ejemplo, revestimiento tinteable, superficie antirreflectante, etc., pueden ser aplicados también a los artículos de la presente invención, por ejemplo, sustratos revestidos fotocromáticos o huéspedes absorbidos fotocromáticos. Un revestimiento antirreflectante, por ejemplo, una monocapa de óxidos de metal, fluoruros de metal y otros materiales similares, pueden ser depositados sobre los artículos fotocromáticos, por ejemplo, lentes, de la presente invención mediante evaporación al vacío, pulverización o algún otro procedimiento.

En una realización, el material polimérico que puede ser un huésped o sustrato para la composición polimérica fotocromática de la presente invención puede ser transparente, pero también puede ser translúcido o incluso opaco. En otra realización, el material polimérico es un material sólido transparente u ópticamente transparente, por ejemplo, materiales adecuados para aplicaciones ópticas, tales como lentes planas, oftálmicas y de contacto, ventanas, transparencias de automoción, por ejemplo, parabrisas, transparencias de aviones, láminas de plástico, películas poliméricas, etc.

Los ejemplos de materiales poliméricos que pueden ser usados como un huésped para la composición polimérica fotocromica absorbida o como un sustrato para un revestimiento polimérico que contiene la composición polimérica fotocromica descrita en la presente memoria incluyen: poli(met)acrilatos, poliuretanos, polisilanos, polisiloxanos, politiuretanos, policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno-metil metacrilato), copoli(estireno-acrilonitrilo), polivinilbutiral, poli(acetato de vinilo), acetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poliestireno o polímeros, tales como homopolímeros y copolímeros de monómeros seleccionados de entre monómeros de bis(carbonato de alilo), monómeros de estireno, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de vinilbenceno, por ejemplo, los descritos en la patente US 5.475.074, monómeros de dialilideno pentaeritritol, monómeros poliol (carbonato de alilo), por ejemplo bis (carbonato de alilo) de dietilenglicol, monómeros de acetato de vinilo, monómeros de acrilonitrilo, mono- o polifuncionales, por ejemplo, di- o multi-funcionales, monómeros de (met)acrilato, tales como (met)acrilatos de alquilo ( $C_1$ - $C_{12}$ ), por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de butilo, etc., (met)acrilato de poli(oxalquilen), poli((met)acrilatos de fenol alcoxilados), (met)acrilatos de dietilenglicol, (met)acrilatos de Bisfenol A etoxilados, (met)acrilatos de etilenglicol, (met)acrilatos de poli(etilenglicol), (met)acrilatos de fenol etoxilados, (met)acrilatos de alcohol polihídrico alcoxilados, por ejemplo, monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilados, monómeros de (met)acrilato de uretano, tales como los descritos en la patente US 5.373.033, o una mezcla de los mismos. Ejemplos adicionales de materiales huéspedes orgánicos poliméricos se divulgan en la patente US 5.753.146, columna 8, línea 62 a la columna 10, línea 34, cuya divulgación se incorpora a la presente memoria por referencia.

En otra realización, copolímeros transparentes y mezclas de polímeros transparentes son también adecuados como materiales poliméricos. El sustrato para la composición de revestimiento fotocromica y/o el huésped para la composición polimérica fotocromica puede ser un material polimerizado ópticamente transparente preparado a partir de una resina de policarbonato termoplástico, tal como la resina unida con carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, que se comercializa bajo la marca comercial, LEXAN; un poliéster, tal como el material comercializado bajo la marca comercial, MYLAR; un poli(metacrilato de metilo), tal como el material comercializado bajo la marca comercial, PLEXIGLAS; polimerizados de un monómero poliol(carbonato de alilo), especialmente bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, cuyo monómero se comercializa bajo la marca comercial CR-39, u polimerizados de copolímeros de un poliol (carbonato de alilo), por ejemplo, bis(carbonato de alilo) de dietilenglicol, con otros materiales monoméricos copolimerizables, y copolímeros con un poliuretano que tiene una funcionalidad diacrilato terminal, tal como se describe en las patentes US 4.360.653 y 4.994.208; y copolímeros con uretanos alifáticos, cuya parte terminal contiene grupos alilo o acrililo funcionales, tal como se describe en la patente US 5.200.483.

Una realización es el uso de polimerizados ópticamente transparentes como material huésped o como un sustrato, por ejemplo, materiales adecuados para aplicaciones ópticas, tales como elementos ópticos, por ejemplo, lentes planas y oftálmicas correctoras de visión y lentes de contacto, ventanas, películas poliméricas transparentes, transparencias de automoción, por ejemplo, parabrisas, transparencias de aviones, laminaciones plásticas, etc. Dichos polimerizados ópticamente transparentes pueden tener un índice de refracción que puede estar en el intervalo desde 1,48 a 2,00, por ejemplo, desde 1,495 a 1,75, o desde 1,50 a 1,66. El índice de refracción puede estar en un intervalo entre cualquier combinación de estos valores, incluyendo los intervalos indicados.

En otra realización se contemplan como materiales huésped o sustratos los polimerizados de lentes Spectralite®, comercializados por Sola International, lentes TRIVE™ y resinas ópticas comercializadas por PPG Industries, Inc., bajo la designación CR-, por ejemplo, CR-307 y CR-407, y polimerizados preparados para su uso como lentes de contacto duras y blandas. Los procedimientos para producir ambos tipos de lentes de contacto se divulgan en la patente US 5.166.345, columna 11, línea 52, a la columna 12, línea 52. Los polimerizados adicionales, contemplados para su uso con las composiciones fotocromicas de la presente invención, son polimerizados que se usan para formar lentes de contacto con alto contenido de humedad, descritos en la patente US 5.965.630 y lentes de contacto de desgaste extendido descritas en la patente US 5.965.631.

En una realización adicional de la presente invención, el artículo fotocromico comprende un material huésped polimérico, al menos parcialmente curado, que comprende un revestimiento al menos parcial de una composición de revestimiento fotocromica, al menos parcialmente curada, sobre al menos una superficie de dicho material huésped polimérico orgánico, al menos parcialmente curado, comprendiendo dicha composición de revestimiento fotocromica una cantidad fotocromica de al menos una composición polimérica fotocromica, comprendiendo dicha composición polimérica fotocromica un producto de reacción de:

(a) al menos un material fotocromico que tiene al menos un grupo polimerizable; y

(b) al menos un material copolimerizable con dicho material fotocromico de (a); estando adaptado dicho material para formar un polímero tras la polimerización, teniendo una temperatura de transición vítrea inferior a 23°C;

estando adaptado dicho producto de reacción para proporcionar una semivida de decoloración reducida en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico comparada con la del material (a) fotocromico libre de grupos polimerizables.

## ES 2 339 539 T3

En el artículo fotocrómico indicado anteriormente, otra realización es que el producto de reacción está adaptado para proporcionar un mayor  $\Delta OD$  en el ensayo de rendimiento de polímero fotocrómico que el material (a) fotocrómico libre de grupos polimerizables.

5 La presente invención se describe más particularmente en los ejemplos siguientes, que tienen solo propósitos ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en las mismas serán evidentes para las personas con conocimientos en la materia.

10 Los Ejemplos 1-4 utilizan el mismo material fotocrómico polimerizable, pero incluyen diferentes materiales copolimerizables. Los Ejemplos Comparativos A, E y F incluyen un material fotocrómico base sin el grupo polimerizable y espaciador del material fotocrómico usado en los Ejemplos 1-4. El Ejemplo Comparativo B incluye un material fotocrómico base con el mismo grupo espaciador en el material fotocrómico de los Ejemplo 1-4, pero tiene un grupo metoxi en vez del grupo polimerizable. Los Ejemplos Comparativos C y D incluyen el mismo material fotocrómico polimerizable de los Ejemplos 1-4, pero se usan diferentes materiales copolimerizables. El Ejemplo 5 describe los  
15 procedimientos usados y los resultados de ensayo del ensayo de rendimiento de polímero fotocrómico.

### Ejemplo 1

#### 20 Etapa 1

Se añadió t-butoxido de potasio (75 gramos, 0,67 moles) a un matraz de reacción que contenía 200 mililitros (mL) de tolueno. El matraz de reacción estaba equipado con un agitador superior, embudo de goteo y un condensador con entrada de nitrógeno. Los contenidos del matraz de reacción fueron calentados a temperatura de reflujo y una mezcla  
25 de 4,4'-dimetilbenzofenona (105 gramos, 0,5 moles), succinato de dimetilo (90 gramos, 0,62 moles) y tolueno (200 gramos) fue añadida durante un periodo de media hora. La mezcla pastosa resultante fue sometida a reflujo durante dos horas adicionales, fue enfriada, y se añadieron aproximadamente 400 mL de agua y se mezcló vigorosamente. La capa acuosa fue separada, acidificada con ácido hidroc্লórico diluido, y fue extraída con 200 mL de tolueno. Los solventes, tolueno y t-butanol residuales, fueron retirados en el evaporador giratorio para producir semi-éster, ácidos 4,4-di  
30 (4-metilfenil)-3-metoxycarbonil-3-butenóicos. Este material no fue purificado adicionalmente si no que fue usado directamente en la etapa siguiente.

#### Etapa 2

35 El semi-éster de la Etapa 1 fue añadido a un matraz de reacción que contenía 200 mL de tolueno. Se añadieron anhídrido acético (100 gramos) y acetato de sodio anhidro (15 gramos) y la mezcla fue sometida a reflujo durante 17 horas. La mezcla fue enfriada y el solvente, tolueno, fue retirada en un evaporador giratorio. El residuo resultante fue disuelto en 200 mL de cloruro de metileno y fue agitado. Se añadió agua (200 mL) seguido por la adición lenta de carbonato de sodio sólido hasta que cesó la evolución de dióxido de carbono. La capa de cloruro de metileno fue  
40 separada y lavada con agua. El solvente, cloruro de metileno, fue retirado en un evaporador giratorio para proporcionar aproximadamente 100 gramos de sólido cristalino. El producto recuperado, 1-(4-metilfenil)-2-metoxycarbonil-4-acetoxi-6-metil naftaleno, tenía un punto de fusión de 144-146°C.

#### Etapa 3

45 El producto de la Etapa 2 (aproximadamente 100 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía 350 mL de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 10 por ciento en peso y 50 mL de metanol. La mezcla fue sometida a reflujo durante una hora, fue enfriada, y a continuación fue vertida lentamente en un horno que contenía aproximadamente un litro de ácido hidroc্লórico diluido frío (aproximadamente 4°C). Se recogieron, mediante filtración  
50 en vacío, aproximadamente 100 gramos del producto cristalino resultante, ácido 1-(4-metilfenil)-4-hidroxi-6-metil-2-naftoico, que tenía un punto de fusión de 210-213°C.

#### Etapa 4

55 El producto de la Etapa 3 (aproximadamente 100 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía xileno (250 gramos) y 250 gramos de una solución de ácido fosfórico al 85 por ciento en peso. La mezcla agitada fue sometida a reflujo en un matraz de un litro equipado con una trampa Dean-Stark durante 20 horas. Durante este tiempo se formó un producto sólido. La mezcla fue enfriada y se añadieron 200 mL de agua. El sólido fue quebrado con una espátula, fue filtrado y lavado sucesivamente con agua, bicarbonato de sodio acuoso al 5 por ciento en peso y  
60 agua. Noventa gramos del producto, 3-9-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]-fluoren-7-ona, fueron recuperados mediante filtración al vacío.

#### Etapa 5

65 El producto de la Etapa 4 (10 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía 1,1-di(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol (10 gramos) y 100 mL de tolueno. La mezcla resultante fue agitada y calentada a 50°C, se añadieron tres gotas de ácido dodecibenceno sulfónico y la mezcla de reacción se mantuvo a 50°C durante cinco horas. Después de que la reacción se enfrió a temperatura ambiente, fue filtrada y el filtrado recogido fue lavado tres veces con hidróxido

## ES 2 339 539 T3

de sodio acuoso al 5 por ciento en peso. El solvente, tolueno, fue retirado en un evaporador giratorio y el producto deseado cristalizó con la adición de acetona al residuo. El sólido fue filtrado en vacío, fue lavado con acetona fresca y fue secado para proporcionar 16 gramos de un producto que tenía un punto de fusión de 227-229°C. Una NMR mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetil-13-oxo-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran.

### Etapa 6

El producto de la Etapa 5 (10 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía 50 mL de tetrahidrofurano anhidro. La mezcla fue enfriada en un baño de hielo y fue protegida de la humedad con una almohadilla de nitrógeno mientras se añadía un exceso de reactivo Grignard a la reacción con agitación.

Después de agitar durante diez minutos adicionales, se añadieron 200 mL de ácido hidroclicórico acuoso al 5 por ciento en peso y la capa orgánica fue separada y lavada con agua. El solvente, tetrahidrofurano, fue retirado en un evaporador giratorio. La adición de aproximadamente 10 mililitros de una mezcla 2:1 de hexano:acetato de etilo al residuo causó la cristalización de un material no fotocromico. Este material fue separado mediante filtración. El filtrado fue sometido a cromatografía en columna en sílice usando una mezcla 3:1 de hexano:acetato de etilo como eluyente. El producto deseado, que cristalizó a partir de una mezcla de metanol, fue filtrado y secado para proporcionar 8 gramos de un producto que tenía un punto de fusión de 233-235°C. Un espectro NMR mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran.

### Etapa 7

El producto de la Etapa 6 (50,0 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía 500 mL de dietilenglicol, 100 mL de tolueno y 2 mL de ácido hidroclicórico al 37%. La reacción fue calentada a 80°C y fue mantenida a esa temperatura durante 2 horas con agitación. La mezcla de reacción fue añadida a 500 mL de agua y se añadieron 300 mL de acetato de etilo. La capa orgánica fue separada, lavada con agua y filtrada, y el solvente, acetato de etilo, fue retirado en un evaporador giratorio. El residuo resultante fue cromatografiado en sílice usando diclorometano seguido de acetato de etilo como eluyentes. Las fracciones fotocromicas fueron combinadas, el solvente fue evaporado, y el producto deseado fue inducido a cristalizar a partir de una mezcla hexano/éter de dietilo. Los cristales recuperados fueron secados y filtrados para proporcionar 3 gramos de producto que tenía un intervalo de punto de fusión de 199-202°C. Un espectro NMR mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-hidroxietil)etoxi)-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran.

### Etapa 8

El producto de la etapa 7 (20 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía 300 ml de diclorometano. La reacción fue enfriada a 5°C y se añadieron 6 gramos de cloruro de metacrililo, gota a gota, durante 20 minutos. A continuación, se añadieron, gota a gota, seis gramos de trietilamina durante 60 minutos. Después de 60 minutos a 5°C, se añadieron 200 ml de agua a la reacción y la capa orgánica fue separada y secada sobre sulfato de magnesio. El solvente, diclorometano, fue retirado en un evaporador giratorio. El producto fue cristalizado a partir de una mezcla de acetato de etilo y metanol. Los cristales fueron filtrados y secados para proporcionar 18 gramos de producto. Un espectro NMR mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-metacrililoetil)etoxi)-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]piran.

### Etapa 9

Se añadieron los materiales siguientes, en el orden y en la manera descritos, a un recipiente de reacción adecuado equipado con un agitador, columna de reflujo, embudo de adición, entrada de nitrógeno, sonda conectada a un controlador electrónico externo y una envoltura calentadora.

### Carga-1

| Material | Peso (gramos) |
|----------|---------------|
| Tolueno  | 5             |

## ES 2 339 539 T3

### Carga-2

| Material                                                                                                                                                                        | Peso (gramos) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 8                                                                                                                                                          | 1,5           |
| Acrilato de hexilo<br>(Tg indicada de -57°C)                                                                                                                                    | 1,75          |
| CD-552 <sup>(1)</sup>                                                                                                                                                           | 1,75          |
| AIBN <sup>(2)</sup>                                                                                                                                                             | 0,15          |
| Tolueno                                                                                                                                                                         | 5,0           |
| (1) Metoxi polietilenglicol(550), teniendo el monometacrilato una Tg indicada de -65°C y está disponible en Sartomer<br>(2) 2,2'-azobisisobutironitrilo, disponible en Aldrich. |               |

### Carga-3

| Material            | Peso (gramos) |
|---------------------|---------------|
| Tolueno             | 2,0           |
| AIBN <sup>(2)</sup> | 0,05          |

La Carga-1 fue añadida al recipiente de reacción; se introdujo nitrógeno en el recipiente, y con una barra agitadora en funcionamiento, se aplicó calor al recipiente de reacción para mantener una temperatura a la que ocurrió el reflujo del solvente. Después de alcanzar la temperatura de reflujo, se añadió la Carga-2 al recipiente de reacción en una manera continua durante un periodo de 2 horas. La reacción fue agitada en reflujo durante 30 minutos. A continuación, se añadió la Carga-3 a la mezcla de reacción durante 30 minutos y la reacción se mantuvo durante 30 minutos adicionales a la temperatura de reflujo. A continuación, el solvente, tolueno, fue evaporado hasta que se obtuvo una mezcla con aproximadamente el 50% de sólidos. A continuación, los contenidos del recipiente de reacción fueron enfriados y transferidos a un contenedor adecuado. El polímero resultante tenía un peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 7.300.

### Ejemplo 2

Se usó el procedimiento para la Etapa 9 del Ejemplo 1, excepto que la Carga-2 era tal como se indica a continuación:

### Carga-2

| Material                                                                                          | Peso (gramos) |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 8 del Ejemplo 1                                                              | 1,5           |
| EEEE <sup>(3)</sup>                                                                               | 1,75          |
| CD-552 <sup>(1)</sup>                                                                             | 1,75          |
| AIBN <sup>(2)</sup>                                                                               | 0,15          |
| Tolueno                                                                                           | 5,0           |
| (3) Acrilato de 2-(2-etioxi)etilo que tiene un Tg indicado de -54°C y está disponible en Aldrich. |               |

## ES 2 339 539 T3

El polímero resultante tenía un peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 6.800.

### 5 Ejemplo 3

Se usó el procedimiento para la Etapa 9 del Ejemplo 1, excepto que la Carga 2 era tal como se indica a continuación:

Carga-2

| Material                             | Peso (gramos) |
|--------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 8 del Ejemplo 1 | 1,5           |
| EEEE <sup>(3)</sup>                  | 1,75          |
| AIBN <sup>(2)</sup>                  | 0,15          |
| Tolueno                              | 5,0           |

El polímero resultante tenía un peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 8.900.

### 25 Ejemplo 4

Se usó el procedimiento para la Etapa 9 del Ejemplo 1, excepto que la Carga-2 era tal como se indica a continuación:

Carga-2

| Material                                                                                            | Peso (gramos) |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 8 del Ejemplo 1                                                                | 1,0           |
| Acetato de hexilo                                                                                   | 2,0           |
| CD-552 <sup>(1)</sup>                                                                               | 1,5           |
| CD-572 <sup>(4)</sup>                                                                               | 0,5           |
| AIBN <sup>(2)</sup>                                                                                 | 0,15          |
| Tolueno                                                                                             | 5,0           |
| (4) Metacrilato de hidroxietilo etoxilado (10) para el cual no había una Tg disponible en Sartomer. |               |

El polímero resultante tenía un peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 8.200.

### 55 Ejemplo Comparativo A

Se añadieron los siguientes materiales a un contenedor equipado con un agitador y se mezclaron durante 2 minutos.

| Material                                                    | Peso (gramos) |
|-------------------------------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 6 del Ejemplo 1                        | 0,15          |
| NMP <sup>(5)</sup>                                          | 0,70          |
| (5) Solvente N-metil pirrolidona de 99 por ciento de pureza |               |

## ES 2 339 539 T3

### Ejemplo Comparativo B

#### Parte A

5 El producto de la Etapa 6 del Ejemplo 1 (20,0 gramos) fue añadido a un matraz de reacción que contenía 200 mL de dietilenglicol monometil éter, 100 mL de tolueno y 200 mg de ácido sulfónico para Tolueno. La reacción fue calentada a 80°C y fue mantenida a esa temperatura durante 2 horas, con agitación. La mezcla de reacción fue añadida a 500 mL de agua y se añadieron 300 mL de acetato de etilo. La capa orgánica fue separada, lavada con agua, filtrada y el solvente, acetato de etilo, fue retirado en un evaporador giratorio. El residuo resultante fue cromatografiado en sílice usando diclorometano seguido por acetato de etilo como eluyentes. Las fracciones fotocromáticas fueron combinadas, el solvente fue evaporado, y el producto deseado fue inducido a cristalizar a partir de una mezcla de hexano/éter de dietilo. Los cristales recuperados fueron secados y filtrados para proporcionar 3 gramos de producto que tenía un intervalo de punto de fusión de 130-132°C. Un espectro NMR mostró que el producto tiene una estructura consistente con 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-metoxietil)etoxi)-indeno[2,1-f]nafto [1,2-b]piran.

#### Parte B

20 Se preparó un revestimiento de poliuretano fotocromático añadiendo los materiales siguientes, en el orden y en la manera descritos, a un contenedor equipado con un agitador.

| Material                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | Peso (gramos) |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|
| Composición D <sup>(6)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 1,01          |
| PC-1122 <sup>(7)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 1,26          |
| Vestenat <sup>®</sup> B 1358 <sup>(8)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 2,67          |
| Catalizador estaño <sup>(9)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                      | 0,04          |
| NMP <sup>(5)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | 1,97          |
| TINUVIN <sup>®</sup> 144 <sup>(10)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 0,08          |
| SILQUEST <sup>®</sup> A-187 <sup>(11)</sup>                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                            | 0,15          |
| Producto de la Parte A                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                 | 0,33          |
| (6) Polioli polimérico que tiene un peso molecular medio en peso, tal como se mide mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 9.000 y un valor hidroxilo de aproximadamente 170, en base a los sólidos poliméricos preparados mediante el procedimiento descrito en la patente US 6.187.444 B1, columna 18, línea 53 a la columna 19, línea 45. |               |

## ES 2 339 539 T3

(7) Un diol de policarbonato alifático, del que se ha informado que es dicarbonato de polihexametileno, disponible en Stahl USA.

(8) Una metil etil cetoxima bloqueada, poliisocianato alifático disponible en Huls America, Inc.

(9) Dilaurato de dibutiltin, disponible como catalizador T-12 DABCO o catalizador T-12 METACURE.

(19) Un estabilizador frente a la luz ultravioleta de aminas impedidas, disponible en Ciba-Geigy Corp.

(11) Un  $\gamma$ -glicidoxipropil trimetoxisilano, disponible en OSi Specialties.

Después de completarse la adición de materiales, la solución fue mezclada mientras se calentaba hasta que se obtuvo una solución homogénea transparente.

### Ejemplo Comparativo C

Se usó el procedimiento para la Etapa 9 del Ejemplo 1, excepto que la Carga 2 era tal como se indica a continuación:

#### Carga-2

| Material                                        | Peso (gramos) |
|-------------------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 8 del Ejemplo 1            | 1,5           |
| Metacrilato de metilo<br>(Tg indicada de 115°C) | 3,5           |
| AIBN <sup>(2)</sup>                             | 0,15          |
| Tolueno                                         | 5,0           |

El oligómero resultante tenía un peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 6.300.

### Ejemplo Comparativo D

Se usó el procedimiento para la Etapa 9 del Ejemplo 1, excepto que la Carga 2 era tal como se indica a continuación:

#### Carga-2

| Material                             | Peso (gramos) |
|--------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 8 del Ejemplo 1 | 1,5           |
| Estireno                             | 3,5           |
| AIBN <sup>(2)</sup>                  | 0,15          |
| Tolueno                              | 5,0           |

## ES 2 339 539 T3

El polímero resultante tenía un peso molecular medio en peso, medido mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar, de aproximadamente 9.000.

### 5 Ejemplo Comparativo E

Se preparó un revestimiento de poliuretano fotocromico añadiendo los materiales siguientes, en el orden y en la manera descritos, a un contenedor equipado con un agitador.

#### 10 Carga-1

| Material                               | Peso (gramos) |
|----------------------------------------|---------------|
| Producto de la Etapa 6 en el Ejemplo 1 | 0,3           |
| NMP <sup>(5)</sup>                     | 3,0           |

#### 20 Carga-2

| Material                                                       | Peso (gramos) |
|----------------------------------------------------------------|---------------|
| Vestenat B 1358 <sup>(8)</sup>                                 | 4,7           |
| Composición D <sup>(6)</sup>                                   | 1,8           |
| PC-1122 <sup>(7)</sup>                                         | 2,2           |
| Catalizador estaño <sup>(9)</sup>                              | 0,06          |
| Baysilone PL <sup>(12)</sup>                                   | 0,03          |
| (12) fenil metil polisiloxano disponible en Bayer Corporation. |               |

La Carga 1 fue mezclada mientras se calentaba hasta que la solución se tornó transparente. Se añadió la Carga 2 y la mezcla resultante fue agitada hasta que se obtuvo una solución homogénea.

### 40 Ejemplo Comparativo F

En lugar de 1 gramo del Ejemplo 4, se usaron 0,30 gramos del producto de la Etapa 6 del Ejemplo 1 para producir la lámina de policarbonato termoplástico, descrita más adelante en la presente memoria, en la parte E del Ejemplo 5.

### 50 Ejemplo 5

La composición de revestimiento de poliuretano usada para el ensayo de rendimiento de polímero fotocromico puede ser: del tipo usado para el Ejemplo Comparativo B, en el que el material fotocromico fue incluido a un nivel del 4,4 por ciento en peso, en base al peso total de la composición; del tipo usado para el Ejemplo Comparativo E, en el que el material fotocromico fue incluido a un nivel del 2,5 por ciento en peso, en base al peso total de la composición; del tipo usado en la Parte A siguiente, en el que el material fotocromico fue incluido a un nivel del 25 por ciento en peso, en base al peso total de la composición; o de cualquier tipo de composición de revestimiento de poliuretano con la condición de que se use el mismo tipo de composición de revestimiento para ambos Ejemplos y Ejemplos Comparativos.

La composición de revestimiento de poliuretano, descrita tal como se indica a continuación en la Parte A, fue formulada con los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos en la Parte B; fue aplicada a lentes en la Parte C; fue ensayada para microdureza en la Parte D; fue ensayada para niveles comparables del polímero fotocromico y material fotocromico base mediante ensayo de absorbencia de luz ultravioleta a 390 nanómetros en la Parte F; y fue ensayada para propiedades de rendimiento fotocromico en la Parte G. El Ejemplo 4 y los Ejemplos Comparativos B, E y F fueron ensayados en una composición de revestimiento de poliuretano diferente de la de la Parte A, a continuación, o en un policarbonato termoplástico. Todos los Ejemplos y Ejemplos Comparativos fueron ensayados por duplicado. Los resultados mostrados en la presente memoria son la media aritmética de los resultados de los ensayos.

## ES 2 339 539 T3

### Parte A

Se preparó una solución de revestimiento de poliuretano siguiendo el procedimiento del Ejemplo Comparativo E, excepto que se usaron los materiales siguientes en las cantidades expuestas.

| Material                          | Peso (gramos) |
|-----------------------------------|---------------|
| Composición D <sup>(6)</sup>      | 43,2          |
| Vestanat B 1358 <sup>(8)</sup>    | 23,8          |
| NMP <sup>(5)</sup>                | 11,3          |
| Tinuvin 144 <sup>(10)</sup>       | 0,7           |
| Catalizador estaño <sup>(9)</sup> | 0,6           |
| Silquest A-187 <sup>(11)</sup>    | 2,3           |
| Baysilone PL <sup>(12)</sup>      | 0,2           |

### Parte B

Se preparó una solución de revestimiento de poliuretano fotocromico añadiendo 1 gramo de cada uno de los Ejemplos 1, 2, 3 y los Ejemplos Comparativos C y D, individualmente, a alcuotas de 4 gramos de la solución de poliuretano de la Parte A y mezclando cada una hasta que resultó una solución transparente. Para el Ejemplo Comparativo A, se usaron 0,85 gramos del ejemplo.

Se usaron también las soluciones de poliuretano fotocromicas del Ejemplo Comparativo B y el Ejemplo 1A. Se siguió el procedimiento del Ejemplo Comparativo B, excepto que se usaron 0,65 gramos del Ejemplo 1 para producir el revestimiento designado más adelante en esta memoria como Ejemplo 1 A.

### Parte C

Las soluciones preparadas en la Parte B fueron aplicadas mediante un procedimiento de revestimiento por rotación a lentes realizadas en monómero CR-39®. Las lentes eran de 76 milímetros de diámetro y fueron obtenidas en SOLA Optical USA. Previamente a la aplicación del revestimiento, cada lente fue sumergida durante 3 minutos en una solución de hidróxido de potasio acuoso que tenía una normalidad de aproximadamente 2,4 que se mantuvo a una temperatura de 55°C, y a continuación, fue aclarada con agua desionizada. Las etapas de inmersión y aclarado fueron realizadas en un sonicador Branson Ultrasonic Model 5200. Se dispensaron aproximadamente 800 miligramos de solución en cada lente que estaba girando a 2000 rpm, lo que resultó en un peso de película húmeda de aproximadamente 200 miligramos por lente. Las lentes revestidas fueron curadas durante 75 minutos en un horno de convección mantenido a 140°C.

### Parte D

Las lentes revestidas fotocromicas preparadas en la Parte C fueron sometidas a ensayo de microdureza usando un dispositivo Fischer-scope HCV, Modelo H-100 disponible en Fischer Technology, Inc. La microdureza, medida en Newtons por mm<sup>2</sup>, de las lentes revestidas de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos se determinó bajo las condiciones de 100 miliNewton de carga, 30 etapas de carga y 0,5 segundos de pausa entre las etapas de carga. Los resultados mostrados en la Tabla 1 fueron medidos a una profundidad de penetrador de 2 pm.

Los resultados muestran que las lentes que tienen el revestimiento de poliuretano que contiene los Ejemplos Comparativos A, C y D eran más duras que los revestimientos de los Ejemplos 1, 2, y 3. Las lentes que tenían el revestimiento de poliuretano del Ejemplo Comparativo E fueron formuladas para ser más blandas para demostrar las propiedades de rendimiento fotocromico del material fotocromico base en un revestimiento que es más blando que los otros Ejemplos Comparativos y Ejemplos. Los resultados para el revestimiento del Ejemplo 1A muestran que también es más blando que su Ejemplo Comparativo EC-B respectivo.

# ES 2 339 539 T3

TABLA 1

| Número de Ejemplo | Microdureza<br>Newtons por mm <sup>2</sup> |
|-------------------|--------------------------------------------|
| 1                 | 126                                        |
| 1A                | 86                                         |
| 2                 | 125                                        |
| 3                 | 123                                        |
| EC-A              | 176                                        |
| EC-B              | 106                                        |
| EC-C              | 176                                        |
| EC-D              | 174                                        |
| EC-E              | 90                                         |

## Parte E

El mezclador Plasti-Corder (fabricado por C.W. Brabender Instruments, Inc.) fue calentado a 150°C y la prensa fue calentada a 163°C, 325°F durante aproximadamente 1/2 hora previamente al inicio. La resina y un 1 por ciento en peso, en base al peso total, de estabilizador (Irganox 1010 como estabilizador de Giba Geigy) fueron añadidos a un plato de pesaje separado y fueron mezclados manualmente con una espátula. El mezclador Plasti-Corder fue usado para añadir, formando complejos, los materiales fotocrómicos en las resinas termoplásticas. Se añadieron cincuenta gramos de perlas de polycarbonato al cuenco y se mezcló a 98 rpm durante 2 minutos hasta que se fundió por completo. A continuación, se añadió 1 gramo del Ejemplo 4 a la resina fundida y se mezcló en el Plasti-Corder durante 2 minutos adicionales a 98 rpm. Si se usaba un tiempo de mezclado más corto, resultaba en un mezclado no homogéneo de los materiales fotocrómicos.

La resina fundida con oligómero fotocrómico fue retirada del cuenco y fue colocada entre dos láminas de Teflon®. Las láminas de Teflon® fueron insertadas en la prensa, se dejaron calentar durante 1 minuto y fueron prensadas a 5 toneladas durante 1 minuto. Esto resultó en una lámina plana no uniforme. Después de que la lámina se enfriara, se cortó un pequeño cuadrado de la lámina (~ 3-5 g). El cuadrado fue colocado entre dos láminas de vidrio 15,24 cm x 15,24 cm (6"x6") tratadas con Nanofilm. Las láminas de vidrio fueron colocadas en la prensa, fueron calentadas durante 1 minuto y prensadas a 10 toneladas durante 1 minuto. Esto resultó en una lámina suave, que fue usada para ensayo de microdureza y fotocrómico.

El Ejemplo Comparativo F fue preparado usando 0,30 gramos del producto de la Etapa 6 del Ejemplo 1, en lugar del polímero fotocrómico del Ejemplo 4. Los resultados de microdureza Fischer se muestran a continuación, en la Tabla 2. Los resultados muestran que el Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo F tienen una dureza comparable. Los resultados de rendimiento fotocrómico se muestran en la Tabla 4.

TABLA 2

| Número de Ejemplo | Microdureza<br>Newtons por mm <sup>2</sup> |
|-------------------|--------------------------------------------|
| 4                 | 114                                        |
| EC-F              | 117                                        |

## Parte F

Las lentes revestidas fotocrómicas preparadas en la presente memoria y las láminas poliméricas de la Parte E (que fueron cortadas para encajar en el soporte de ensayo) fueron estudiadas para absorberencia ultravioleta a 390 nanómetros usando un espectrofotómetro ultravioleta. Los resultados se muestran en la Tabla 3. Los resultados revelan que la cantidad de material fotocrómico en EC-C era comparable a la cantidad en los Ejemplos 1-4 y la cantidad de material fotocrómico en los otros Ejemplos Comparativos era típicamente mayor que los Ejemplos de la invención.

## ES 2 339 539 T3

TABLA 3

| Número de Ejemplo | Absorbencia<br>ultravioleta a 390 nm |
|-------------------|--------------------------------------|
| 1                 | 1,29                                 |
| 1A                | 0,75                                 |
| 2                 | 1,47                                 |
| 3                 | 1,23                                 |
| 4                 | 1,17                                 |
| EC-A              | 1,73                                 |
| EC-B              | 1,91                                 |
| EC-C              | 1,41                                 |
| EC-D              | TURBIA                               |
| EC-E              | 1,11                                 |
| EC-F              | 2,84                                 |

### Parte G

Las muestras de ensayo fotocromico preparadas en la Parte F fueron ensayadas para respuesta fotocromica en un banco optico. El banco optico fue mantenido a una temperatura de 22°C (72°F). Previamente a ensayar en el banco optico, las lentes revestidas fotocromaticas fueron expuestas a luz ultravioleta de 365 nm durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 cm de las lamparas para activar el material fotocromico. La irradiancia UV (315 a 380 nm) en la muestra se midió con un espectrorradiómetro Licor Modelo Li-1800 y se encontró que era de 22,2 Watios por metro cuadrado. A continuación, las muestras fueron colocadas bajo una lámpara halógena durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 cm de la lámpara para oscurecer, o inactivar, los materiales fotocromaticos en las muestras. La iluminancia en la muestra se midió con el espectrorradiómetro Licor y se encontró que era de 21,9 Klux. A continuación, las lentes de ensayo fueron mantenidas en un entorno oscuro a temperatura ambiente (de 21 a 24°C o 50 a 75°F) durante al menos 1 hora previamente al ensayo en el banco optico.

El banco estaba equipado con una lámpara de arco Xenon Oriel Modelo #66011 de 300 Watios, un obturador controlado remotamente, un filtro de pasa banda KG-2 Schott de 3 mm, que eliminó la radiación de longitud de onda corta, filtro o filtros de densidad neutra, lente condensadora para colimación de haz, una celda de cuarzo con agua para mantener la temperatura de la muestra, y un soporte de muestra en el cual la muestra de ensayo a ensayar fue insertada en la celda de agua.

Las mediciones fueron realizadas en el banco optico con la salida de potencia ajustada a 6,2 Watios por metro cuadrado UVA y 18 Klux. La verificación de la salida de potencia fue realizada usando un radiómetro International Light Research Radiometer (Modelo #: IL1700; Serie #: 1290) con un detector radiómetro (Modelo #: SED 033; Serie #: 5886) o un equipo comparable. El detector radiómetro fue colocado en un portador de raíl optico en el raíl en la posición de muestra correcta, que es en el punto de cruce de los haces activador y de monitorización y se midió la salida de luz. Se realizaron ajustes a la salida de potencia incrementando o decrementando los watios de la lámpara o añadiendo o eliminando filtros de densidad neutra en la trayectoria lumínica.

Las lentes de ensayo fueron expuestas a radiación UV usando una lámpara de arco de Xenón a 30° normal a la superficie de la lente de ensayo. Un haz de luz colimada de monitorización desde una lámpara de tungsteno/halógena, perpendicular a la muestra de ensayo, fue pasado a través de la muestra y luego directamente a la esfera integradora conectada mediante un cable de fibra optica a un espectrofotómetro Ocean Optics S2000. El control de las condiciones de ensayo y la adquisición de datos fue realizado mediante un programa doméstico en Visual Basic en conjunción con el software Ocean Optics 001 Base 32.

Las mediciones de respuesta, en términos de cambio en densidad optica ( $\Delta OD$ ), desde el estado inactivado y decolorado al estado activado u oscurecido, fueron determinadas estableciendo la transmitancia inactivada inicial, abriendo el obturador de las lámparas de Xenon y midiendo la transmitancia durante la activación a intervalos de

## ES 2 339 539 T3

tiempo seleccionados. El cambio en densidad óptica se determina según la fórmula:  $\Delta OD = \log (\%T_b \%T_a)$ , donde  $\%T_b$  es el porcentaje de transmitancia en el estado decolorado,  $\%T_a$  es el porcentaje de transmitancia en el estado activado y el logaritmo es en base 10.

El  $\Delta OD$  fue medido después de quince (15) minutos de exposición UV con el banco óptico mantenido a una temperatura de 22°C (72°F). La semivida de decoloración ( $T_{1/2}$ ) es el intervalo de tiempo en segundos para que el  $\Delta OD$  de la forma activada del material fotocromático en las muestras de ensayo revestidas alcance la mitad del valor  $\Delta OD$  a los quince minutos a 22°C (72°F), después de la retirada de la fuente de luz activadora. Los resultados de las muestras de ensayo fotocromático se muestran en la Tabla 4.

TABLA 4

| Número de Ejemplo | $\Delta OD$ a 22°C (75°F)<br>15 (minutos) | ( $T_{1/2}$ ) a 22°C (72°F)<br>(segundos) |
|-------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 1                 | 0,72                                      | 48                                        |
| 1A                | 0,41                                      | 55                                        |
| 2                 | 0,72                                      | 49                                        |
| 3                 | 0,72                                      | 46                                        |
| 4                 | 0,41                                      | 117                                       |
| EC-A              | 0,29                                      | >>600                                     |
| EC-B              | 0,78                                      | 112                                       |
| EC-C              | 0,21                                      | >>600                                     |
| EC-D              | LA LENTE ESTÁ TURBIA                      | LA LENTE ESTÁ TURBIA                      |
| EC-E              | 0,68                                      | 102                                       |
| EC-F              | 0,23                                      | >1100                                     |

Los resultados para los Ejemplos 1, 2 y 3, cuando se comparan con los resultados para el Ejemplo Comparativo A, que tiene el material fotocromático sin el grupo espaciador y el grupo polimerizable y para el Ejemplo Comparativo C, que tiene el mismo material fotocromático mezclado con monómero previamente a la incorporación en el revestimiento de poliuretano, consiguió niveles más oscuros y se decoloraron más rápido en el ensayo de rendimiento de polímero fotocromático. Se observaron los mismos resultados en la comparación del Ejemplo 4 y el Ejemplo Comparativo F.

Los resultados para el Ejemplo 1A, comparados con el Ejemplo Comparativo B, que tiene un material fotocromático con el mismo grupo espaciador que el material fotocromático del Ejemplo 1A pero sin un grupo polimerizable, demostraron una semivida de decoloración mejorada o reducida y el  $\Delta OD$  fue reducido. Los resultados del Ejemplo Comparativo D no pudieron determinarse debido a la turbiedad de la lente revestida. Los resultados para el Ejemplo Comparativo E, que tiene el revestimiento de poliuretano más blando, demostraron un  $\Delta OD$  algo menor y tenían una semivida de decoloración más lenta que los Ejemplos 1, 2 y 3.

# REIVINDICACIONES

1. Composición polimérica fotocrómica que comprende un producto de reacción de:

- (a) al menos un material fotocrómico que tiene al menos un grupo polimerizable; y
- (b) al menos un material copolimerizable con dicho material fotocrómico de (a); estando adaptado dicho material para formar un polímero tras una polimerización que tiene una temperatura de transición vítrea menor de 23°C.

2. Composición polimérica fotocrómica según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción tiene un peso molecular medio en peso de 1.000 a 1.000.000, preferentemente de 1.500 a 100.000, más preferentemente de 3.000 a 10.000, según se determina mediante cromatografía de permeación en gel usando poliestireno como estándar.

3. Composición polimérica fotocrómica según la reivindicación 1, en la que el material (a) fotocrómico comprende además al menos un grupo diferente además del grupo polimerizable, seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, anhídrido, epoxi, isocianato, acriloxi, metacriloxi, vinilo y otra combinación de los mismos.

4. Composición polimérica fotocrómica según la reivindicación 1, en la que el producto de reacción comprende además al menos un grupo polimerizable residual.

5. Composición polimérica fotocrómica según la reivindicación 4, en la que el grupo polimerizable residual es seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, anhídrido, epoxi, isocianato, acriloxi, metacriloxi, vinilo o una combinación de los mismos.

6. Composición polimérica fotocrómica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material (a) fotocrómico comprende un compuesto fotocrómico que tiene al menos un máximo de absorción activado dentro del intervalo de 400 a 700 nanómetros.

7. Composición polimérica fotocrómica según la reivindicación 6, en la que el compuesto fotocrómico es seleccionado de entre cromenos, espiropiranos, oxazinas, ditiozonatos órgano-metálicos, fúlgidos, fulgimidos o una mezcla de los mismos.

8. Composición polimérica fotocrómica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material (a) fotocrómico comprende además al menos un grupo enlazador divalente no polimerizable que conecta el material base fotocrómico y el grupo polimerizable.

9. Composición polimérica fotocrómica según la reivindicación 8, en la que el grupo enlazador divalente no polimerizable es seleccionado de entre alquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>, de cadena lineal o ramificada, polioxialquilenos C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, de cadena lineal o ramificada, alquilenos C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub> cíclicos, fenileno, naftileno, fenileno sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, mono- o poliuretano alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), mono- o poliéster alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>), mono- o poli-carbonato alquilenos (C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub>) o una combinación de los mismos.

10. Composición polimérica fotocrómica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material (b) copolimerizable está adaptado para formar un polímero tras una polimerización que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a 0°C.

11. Composición polimérica fotocrómica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material (b) copolimerizable es polimerizable mediante radicación térmica, radiación actínica o una combinación de las mismas.

12. Composición polimérica fotocrómica según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el material (b) copolimerizable comprende:

- (a) un monómero etilénicamente insaturado;
- (b) un monómero etilénicamente insaturado que comprende al menos un grupo reactivo adicional seleccionado de entre hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, vinilo, acriloxi, metacriloxi, anhídrido, epoxi o isocianato;
- (c) una combinación de los mismos.

13. Artículo fotocrómico que comprende un polímero fotocrómico polimerizable, al menos parcialmente curado, según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.

## ES 2 339 539 T3

14. Artículo fotocromico según la reivindicación 13, en el que el artículo comprende un polimerizado, al menos parcialmente curado, de la composición polimérica fotocromica y un material co-polimerizable con dicha composición polimérica fotocromica polimerizable.
- 5 15. Artículo fotocromico según la reivindicación 13, en el que la composición polimérica fotocromica polimerizable, al menos parcialmente curada, es en forma de partículas.
16. Artículo fotocromico según la reivindicación 15, en el que las partículas tienen un tamaño medio de entre 0,01  $\mu\text{m}$  y 100  $\mu\text{m}$ .
- 10 17. Artículo fotocromico según la reivindicación 15, en el que las partículas están al menos parcialmente revestidas.
18. Artículo fotocromico según la reivindicación 17, en el que las partículas están al menos parcialmente revestidas con un revestimiento protector.
- 15 19. Artículo fotocromico según la reivindicación 18, en el que el revestimiento protector es un revestimiento solgel.
20. Artículo fotocromico que comprende un material huésped polimérico, al menos parcialmente curado, y una cantidad fotocromica de al menos una composición polimérica fotocromica según cualquiera de las reivindicaciones 1-12.
- 20 21. Artículo fotocromico que comprende un sustrato que comprende un revestimiento al menos parcial de una composición de revestimiento fotocromica, al menos parcialmente curada, según cualquiera de las reivindicaciones 1-12 sobre al menos una superficie de dicho sustrato.
- 25 22. Artículo fotocromico según la reivindicación 21, en el que el sustrato comprende material de papel, vidrio, cerámica, madera, albañilería, tejido, metal o polimérico, en el que el material polimérico es preferentemente un material huésped polimérico.
- 30 23. Artículo fotocromico según cualquiera de las reivindicaciones 20 y 22, en el que el material huésped polimérico es un polímero seleccionado de entre materiales poliméricos termoestables o termoplásticos.
24. Artículo fotocromico según la reivindicación 21, en el que el material huésped polimérico es un polímero seleccionado de entre poli(uretano), poli(metacrilatos de alquilo  $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ ), dimetacrilatos de poli(oxialquileno), poli(metacrilatos de fenol alcoxilados), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa, poli(acetato de vinilo), poli(alcohol de vinilo), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinilideno), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, polisilanos, polisiloxanos, politiouretanos, poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno-metilmecacrilato), copoli(estireno-acrilonitrilo), polivinilbutiral y polímeros de monómeros de poliol(carbonato de alilo), monómeros de acrilato polifuncionales, monómeros de metacrilato polifuncionales, monómeros de dimetacrilato de polietilenglicol, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de dimetacrilato de bisfenol A etoxilados, monómeros de bismetacrilato de etilenglicol, monómeros de bismetacrilato de poli(etilenglicol), monómeros de metacrilato de fenol etoxilado, monómeros de acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado, monómeros de pentaeritritol de dialilideno, monómeros de acrilato de uretano, monómeros de vinilbenceno, monómeros de estireno o una mezcla de los mismos.
- 40 25. Artículo fotocromico según la reivindicación 21, en el que la composición de revestimiento fotocromica, al menos parcialmente curada, comprende una composición polimérica formadora de película.
26. Artículo fotocromico según la reivindicación 25, en el que la composición polimérica formadora de película comprende un polímero formador de película termoplástico o termoestable.
- 50 27. Artículo fotocromico según la reivindicación 26, en el que el polímero formador de película es un polímero termoestable y es seleccionado de entre poliuretanos, resinas aminoplastas, poli(met)acrilatos, polianhídridos, poliacrilamidas, resinas epoxi o polisilanos.
- 55 28. Artículos fotocromico según la reivindicación 21, que comprende además un revestimiento al menos parcial de una composición base, interpuesto entre la composición de revestimiento fotocromico, al menos parcialmente curada, y el sustrato.
- 60 29. Artículo fotocromico según la reivindicación 28, que comprende además un revestimiento al menos parcial de un revestimiento protector aplicado, al menos parcialmente, a la superficie de la composición de revestimiento, al menos parcialmente curada.
30. Artículo fotocromico según cualquiera de las reivindicaciones 21-29, en el que el artículo fotocromico es un elemento óptico.
- 65 31. Artículo fotocromico según la reivindicación 30, en el que el elemento óptico es una lente oftálmica o una lente de contacto.