



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 273 473**

51 Int. Cl.:

**C09K 9/02** (2006.01)

**C09K 9/00** (2006.01)

**G02C 7/10** (2006.01)

**G02B 1/04** (2006.01)

**G02B 5/23** (2006.01)

**G03C 1/73** (2006.01)

**C07D 311/92** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99901179 .4**

86 Fecha de presentación : **26.01.1999**

87 Número de publicación de la solicitud: **0984053**

87 Fecha de publicación de la solicitud: **08.03.2000**

54

Título: **Composición polimerizable fotocromica.**

30

Prioridad: **26.01.1998 JP 10-12924**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.05.2007**

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.05.2007**

73

Titular/es: **TOKUYAMA CORPORATION**  
**1-1, Mikage-cho**  
**Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP**

72

Inventor/es: **Hara, Tadashi;**  
**Kawabata, Yuichiro;**  
**Momoda, Junji y**  
**Nagoh, Hironobu**

74

Agente: **Manresa Val, Manuel**

ES 2 273 473 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición polimerizable fotocromica.

5 La presente invención se refiere a una composición fotocromica polimerizable que proporciona un producto endurecido que presenta una actividad fotocromica excelente, y a un material fotocromico que comprende la composición fotocromica polimerizable.

10 El fotocromismo es un fenómeno que está centrando la atención los últimos años y que consiste en la acción reversible de un compuesto determinado que cambia rápidamente su color cuando se irradia con luz que comprende rayos ultravioleta, tal como la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, y que recupera su color inicial cuando ya no se irradia con luz sino que se sitúa en un lugar oscuro. El compuesto que presenta dicha propiedad se denomina compuesto fotocromico. Los compuestos que presentan diversos colores se han sintetizado hasta el momento asociados, sin embargo, a un problema relacionado con la resistencia fotocromica cuando los compuestos se someten repetidamente al cambio reversible.

15 Por lo tanto, se han desarrollado compuestos fotocromicos que presentan una mayor resistencia fotocromica, tales como los compuestos fotocromicos del tipo de la oxazina (a los que de ahora en adelante se hará referencia simplemente como compuestos de oxazina), los compuestos fotocromicos del tipo de la fulgimida (a los que de ahora en adelante se hará referencia simplemente como compuestos de fulgimida) y los compuestos fotocromicos del tipo del cromeno (a los que de ahora en adelante se hará referencia simplemente como compuestos de cromeno) (patentes U.S. n° 4882438, 4960678, 5130058, publicación de la patente japonesa sin examinar (Kokai) n° 288830/1987, patente U.S. n° 5106998, publicación de la patente japonesa sin examinar (Kokai) n° 28154/1990, 11074/1991, 133988/1991).

20 Dichos compuestos fotocromicos presentan una resistencia fotocromica excelente. En particular, los compuestos de cromeno mencionados anteriormente se deterioran, generalmente, muy poco con la luz. Cuando se irradian continuamente con la luz solar o con una luz parecida a la solar, dichos compuestos de cromeno pierden muy poco rendimiento en el desarrollo del color y presentan una resistencia fotocromica excelente.

25 Sin embargo, cuando se intenta obtener un material fotocromico tal como unas lentes fotocromicas para gafas mezclando el compuesto de cromeno con el monómero polimerizable para polimerizar los mismos, con frecuencia aparece un problema en el material fotocromico obtenido a pesar de que no ocurre con el compuesto fotocromico de por sí. Es decir, según el estudio realizado por los presentes inventores, se hizo evidente que cuando un compuesto particular de cromeno se utiliza como compuesto fotocromico para un monómero de (met)acrilato polifuncional que se utiliza ampliamente como monómero para obtener un material fotocromico tal como unas lentes para gafas, no se consigue obtener un material fotocromico que presente una buena resistencia fotocromica, y el material fotocromico desarrolla por sí mismo un color (al que de ahora en adelante se hará referencia como "color inicial"). Ello constituye un problema importante para el material fotocromico tal como las lentes de unas gafas que reflejan intensamente los gustos de los usuarios. Por lo tanto, se ha pretendido proporcionar un material fotocromico que no presente color inicial.

30 A fin de aumentar la resistencia del material fotocromico que comprende un compuesto de cromeno, la memoria de la patente abierta a inspección pública según el Tratado de Cooperación en materia de Patentes WO 96/37576 da a conocer un procedimiento que añade un fotoestabilizador trabado del tipo aminoéter a una resina termoplástica tal como el cloruro de polivinilo o un policarbonato que comprenda un compuesto de benzocromeno. Los inventores han añadido el compuesto particular de cromeno mencionado anteriormente al (met)acrilato polifuncional que se ha puesto a la venta junto con el fotoestabilizador trabado del tipo aminoéter mencionado anteriormente. Sin embargo, la resistencia fotocromica no se aumentó en un grado suficiente y no se pudo evitar el desarrollo del color inicial.

35 El documento EP-A-0875509 (que se puede citar únicamente bajo el Art. 54(3) EPC) se refiere a unas composiciones que comprenden cromenos y ciertos monómeros de (met)acrilatos polifuncionales a los que se renuncia en la presente.

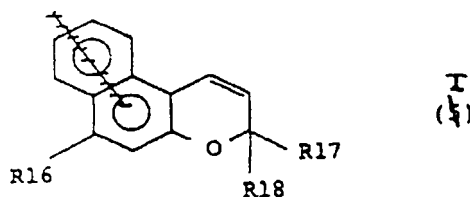
40 El objeto de la presente invención es solucionar el problema del color inicial específico del material fotocromico obtenido al endurecer la composición fotocromica polimerizable que comprende un compuesto particular de cromeno y un monómero de (met)acrilato polifuncional, y resolver el problema de la disminución de la resistencia fotocromica.

45 La presente invención se propone a fin de alcanzar el objeto mencionado anteriormente y se basa en el descubrimiento de que se presenta muy poco color inicial y se obtiene una gran resistencia fotocromica mediante un material fotocromico que se obtiene al endurecer una composición fotocromica polimerizable que se forma al añadir un compuesto epoxi a la composición fotocromica polimerizable mencionada anteriormente que comprende un compuesto particular de cromeno y un monómero de (met)acrilato polifuncional.

50 Es decir, la presente invención se refiere a una composición fotocromica polimerizable que comprende:

- 55 a) un monómero de (met)acrilato polifuncional o una mezcla de dos o más monómeros de (met)acrilato polifuncionales.

b) al menos un tipo de compuesto de cromeno de fórmula (I),



en la que R16 es un grupo amino sustituido o sin sustituir o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno que presenta, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado a un anillo de benzocromeno, R17 y R18 representan grupos alquilo, grupos arilo o grupos heterocíclicos aromáticos que pueden presentar un sustituyente, y siendo R17 y R18 distintos entre sí y pudiendo, además, enlazarse entre sí para formar un anillo, y

c) un compuesto que presenta al menos uno o más grupos epoxi en la molécula, con la condición de que el monómero de (met)acrilato polifuncional no consista únicamente en un monómero de diacrilato de etilenglicol, un monómero de dimetacrilato de dietilenglicol, un monómero de dimetacrilato de trietilenglicol, un monómero de dimetacrilato de tetraetilenglicol, un monómero de bisglicidil metacrilato de etilenglicol, un monómero de bisfenol A dimetacrilato, un monómero de 2,2-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano o un monómero de 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloxietoxifenil)propano, o una mezcla de dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de trietilenglicol.

La composición fotocromica polimerizable de la presente invención puede contener además (d) un iniciador de la polimerización.

Otra invención se refiere a un material fotocromico que comprende la composición fotocromica polimerizable mencionada anteriormente.

La composición fotocromica polimerizable de la presente invención proporciona un material fotocromico que se puede utilizar favorablemente como lentes para gafas desarrollando muy poco color inicial y presentando una resistencia fotocromica excelente.

### Mejor modo de realización de la presente invención

Componente (a)

Primero, descrito posteriormente, se encuentra un monómero de (met)acrilato polifuncional que es el componente (a) de la composición fotocromica polimerizable de la presente invención.

No existe una limitación particular en cuanto al monómero de (met)acrilato polifuncional utilizado en la presente invención siempre y cuando presente dos o más grupos polimerizables como los grupos (met)acrilato en las moléculas y sujeta a la anterior cláusula de exención de responsabilidad. Se puede utilizar un monómero de (met)acrilato polifuncional conocido que se utilice ampliamente como un monómero para lentes de gafas.

Los ejemplos concretos de monómeros de (met)acrilato polifuncionales que pueden utilizarse solos en la presente invención comprenden el dimetacrilato de etilenglicol, el diacrilato de dietilenglicol, el diacrilato de trietilenglicol, el diacrilato de tetraetilenglicol, el di(met)acrilato de macrogol, el di(met)acrilato de propilenglicol, el di(met)acrilato de dipropilenglicol, el di(met)acrilato de tripropilenglicol, el di(met)acrilato de tetrapropilenglicol, el di(met)acrilato de polipropilenglicol, el di(met)acrilato de polibutileno, el di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, el di(met)acrilato de neopentilglicol, el 2,2-bis(4-(met)acrilatoiloxipolietoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-(met)acrilatoiloxipropoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-(met)acrilatoiloxipolipropoxifenil)propano, un éster del ácido di(met)acrílico y un aducto hidrogenado del óxido del bisfenol A etileno, el polietoxidi(met)acrilato de dimetiloltriciclododecano, el tri(met)acrilato de trimetilolpropano, el producto de la reacción entre el etilenglicol o el macrogol y el (met)acrilato de glicidilo, el producto de la reacción entre el macrogol o el polipropilenglicol con el (met)acrilato de glicidilo, el producto de la reacción entre el óxido del bisfenol A etileno o el aducto del óxido de propileno con el (met)acrilato de glicidilo, y el producto de la reacción entre el óxido hidrogenado del bisfenol A etileno o el aducto del óxido de propileno con el (met)acrilato de glicidilo.

Se pueden utilizar los (met)acrilatos polifuncionales como mezcla de dos o más tipos, o se pueden utilizar en forma de oligómero parcialmente polimerizado previamente.

Los ejemplos concretos de monómeros de (met)acrilato polifuncionales que pueden utilizarse en las mezclas o en los prepolímeros de la presente invención comprenden el di(met)acrilato de etilenglicol, el di(met)acrilato de dietilenglicol, el di(met)acrilato de trietilenglicol, el di(met)acrilato de tetraetilenglicol, el di(met)acrilato de macrogol, el di(met)acrilato de propilenglicol, el di(met)acrilato de dipropilenglicol, el di(met)acrilato de tripropilenglicol, el di

## ES 2 273 473 T3

(met)acrilato de tetrapropilenglicol, el di(met)acrilato de polipropilenglicol, el di(met)acrilato de polibutileno, el di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, el di(met)acrilato de neopentilglicol, el 2,2-bis(3,5-dibromo-4-(met)acriloxietoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-(met)acriloxipolietoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-(met)acriloxipropoxifenil)propano, un éster del ácido di(met)acrílico de un aducto hidrogenado del óxido del bisfenol A etileno, el polietoxidi(met)acrilato de dimetiloltricitododecano, el tri(met)acrilato de trimetilolpropano, el producto de la reacción entre el etilenglicol o el macrogol y el (met)acrilato de glicidilo, el producto de la reacción entre el macrogol o el polipropilenglicol con el (met)acrilato de glicidilo, el producto de la reacción entre el óxido del bisfenol A etileno o el aducto del óxido de propileno con el (met)acrilato de glicidilo, y el producto de la reacción entre el óxido hidrogenado del bisfenol A etileno o el aducto del óxido de propileno con el (met)acrilato de glicidilo.

En la composición fotocromática polimerizable de la presente invención puede añadirse un monómero conocido tal como se requiera como monómero copolimerizable aparte del monómero de (met)acrilato polifuncional mencionado anteriormente a fin de mejorar las propiedades mecánicas del material fotocromático obtenido al endurecer la composición polimerizable. Los ejemplos aptos de monómero copolimerizable comprenden monómeros de (met)acrilato monofuncionales tales como el (met)acrilato de metilo, el (met)acrilato de etilo, el (met)acrilato de butilo, el (met)acrilato de isobornilo, el (met)acrilato de bencilo, el (met)acrilato de fenilo, el (met)acrilato de fenoximetilo, el (met)acrilato de fenoxipolietilenglicol, el (met)acrilato de alcoxipolietilenglicol, el (met)acrilato de 2-hidroxietilo y el (met)acrilato de tribromofenilo; compuestos alílicos multivalentes tales como el ftalato de dialilo, el tereftalato de dialilo, el isoftalato de dialilo, el tartarato de dialilo, el epoxisuccinato de dialilo, el fumarato de dialilo, el clorurato de dialilo, el hexaftalato de dialilo, el carbonato de dialilo, el carbonato de alil diglicol y el carbonato de trimetilolpropanotrialilo; el ácido tioacrílico multivalente y ésteres del ácido tiometacrílico multivalente tales como el 1,2-bis(metacrilato)etano, el bis(2-acrilato)éter y el 1,4-bis(metacrilato)benzeno; y compuestos aromáticos de vinilo tales como el divinilbenzeno, el estireno, el cloroestireno, el  $\alpha$ -metilestireno, el dímero de  $\alpha$ -metilestireno, el vinilnaftaleno, el isopropenilnaftaleno y el bromoestireno.

Se puede utilizar un tipo de dichos monómeros copolimerizables o se pueden mezclar dos o más tipos. La cantidad de la mezcla puede determinarse en función de su utilización. Generalmente, sin embargo, los monómeros copolimerizables se mezclan en una cantidad comprendida entre 0,5 y 80 partes en peso por 100 partes en peso del total de monómeros (nota: la suma de los monómeros de (met)acrilato polifuncionales y los monómeros copolimerizables, que pueden comprender además un compuesto epoxi polimerizable (descrito posteriormente) cuando se utiliza como compuesto epoxi (al que de ahora en adelante se hará referencia simplemente como "conjunto de monómeros") en la composición fotocromática polimerizable de la presente invención. Cuando la cantidad de la mezcla de los monómeros copolimerizables está comprendida entre 0,5 y 30 partes en peso por 100 partes en peso del total de monómeros, el material fotocromático obtenido presenta una mayor resistencia al calor, lo que resulta particularmente deseable.

### Componente (b)

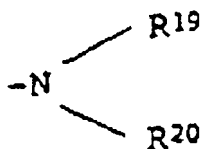
A continuación se describirá un compuesto de cromeno que es el componente (b) de la composición fotocromática polimerizable de la presente invención.

El compuesto de cromeno utilizado en la presente invención se representa mediante la fórmula general (I) mencionada anteriormente.

En la presente invención el compuesto de cromeno presenta un grupo amino sustituido o sin sustituir en el anillo de benzocromeno o en un sustituyente enlazado al anillo de benzocromeno.

El compuesto de cromeno que es el componente (b) hace que aparezca el problema mencionado anteriormente del color inicial cuando se polimeriza y se endurece al mezclarlo con el monómero de (met)acrilato polifuncional mencionado anteriormente sin que se le añada el compuesto (componente (c)) que presenta un grupo epoxi en la molécula del mismo. En la presente invención, por lo tanto, el componente (b) y el componente (c) se han de utilizar en combinación.

En el compuesto de cromeno de fórmula (I), el grupo R16 es un grupo amino sustituido o sin sustituir representado por la fórmula,



en la que R19 y R20 pueden ser iguales o distintos y representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 o un grupo hidrocarbúrico aromático sustituido o sin sustituir que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 o grupos heterocíclicos, o un grupo

heterocíclico que contiene nitrógeno que presente, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno enlazado con el anillo de benzocromeno.

5 Se pueden utilizar como sustituyentes R19 y R20 del grupo amino sustituido o sin sustituir, representado por la fórmula anterior, grupos conocidos tales como átomos de hidrógeno, grupos alquilo sustituidos o sin sustituir que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, grupos hidrocarbúricos aromáticos sustituido o sin sustituir que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 o anillos heterocíclicos sin limitación alguna. Preferentemente, sin embargo, se utilizan grupos alquilo, anillos de benceno o anillos de naftaleno que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4. Aquí, los sustituyentes R19 y R20 pueden ser iguales o distintos. Los ejemplos concretos del grupo amino representado por la fórmula anterior comprenden el grupo metilamino, el grupo etilamino, el grupo propilamino, el grupo isopropilamino, el grupo dimetilamino, el grupo dietilamino, el grupo dipropilamino, el grupo metiletilamino, el grupo 2-hidroxiethylamino, el grupo di(hidroxiethyl)amino, el grupo di(cianometil)amino y el grupo difenilamino.

15 Se pretende que el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno que presenta, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno enlazado con el anillo de benzocromeno, presente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10 y, preferentemente, un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 6 para constituir el grupo heterocíclico. El grupo heterocíclico puede contener un heteroátomo aparte del átomo de nitrógeno que está enlazado al anillo de benzocromeno y puede, preferentemente, contener un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno sin limitarse al heteroátomo. Como anillo hidrocarbúrico aromático o anillo heterocíclico aromático pueden presentarse a título de ejemplo un anillo hidrocarbúrico aromático que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 y un anillo heterocíclico aromático, tal como el anillo de benceno, el anillo de tiofeno y el anillo de furano. Como anillo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presente, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno que está enlazado con el anillo de benzocromeno o como anillo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se encuentra condensado con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, pueden presentarse a título de ejemplo el grupo pirrolidinilo, el grupo piperidino, el grupo hexametiliminilo, el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino, el grupo morfolino, el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo N-etilpiperadinilo, el grupo tiomorfolino, el grupo indolilo, el grupo 2-metilindolilo, el grupo tetrahidroquinolilo y el grupo aziridinilo.

30 Además, un sustituyente conocido puede sustituirse en R16, tal como el grupo alquilo, el grupo aralquilo, el grupo alcoxilo, el grupo trifluorometoxilo, el grupo acilo, el grupo alcoxycarbonilo, el grupo ciano, el grupo arilo, el grupo aciloxilo, el grupo nitro, el grupo hidroxilo o un átomo halógeno.

35 Los sustituyentes mencionados anteriormente se describirán a continuación.

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alquilo mencionado anteriormente presenta generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 y, particularmente, un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis. Los ejemplos concretos del grupo alquilo comprenden el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo sec-butilo y el grupo t-butilo.

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo aralquilo mencionado anteriormente presenta generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 16 y, particularmente, un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 10 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis. Los ejemplos concretos del grupo aralquilo comprenden el grupo bencilo, el grupo feniletilo, el grupo fenilpropilo y el grupo fenilbutilo.

50 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alcoxilo mencionado anteriormente es generalmente un grupo alquilo sustituido o sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, un grupo arilo sustituido o sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 o un heteroanillo. Los ejemplos concretos del grupo alcoxilo comprenden el grupo metoxilo, el grupo etoxilo, el grupo propoxilo, el grupo isopropoxilo, el grupo n-butoxilo, el grupo t-butoxilo, el grupo fenoxilo y el grupo naftoxilo.

55 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo acilo mencionado anteriormente presenta generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 15 y, particularmente, un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 7 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis. Los ejemplos concretos del grupo acilo comprenden el grupo metilcarbonilo, el grupo etilcarbonilo, el grupo propilcarbonilo, el grupo isopropilcarbonilo, el grupo n-butilcarbonilo y el grupo t-butilcarbonilo.

60 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alcoxycarbonilo mencionado anteriormente presenta generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 15, particularmente, un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 7 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis. Los ejemplos concretos del grupo acilo comprenden el grupo metoxycarbonilo, el grupo etoxycarbonilo, el grupo n-propoxycarbonilo, el grupo isopropoxycarbonilo, el grupo n-butoxycarbonilo y el grupo isobutoxycarbonilo.

65 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo arilo mencionado anteriormente presenta generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 20 y, particularmente, un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 14 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis. Los ejemplos concretos del grupo arilo comprenden el grupo fenilo, el grupo naftilo y el grupo toliilo.

## ES 2 273 473 T3

5 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo aciloxilo mencionado anteriormente presenta generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 15 y, particularmente, un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 7 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis. Los ejemplos concretos del grupo aciloxilo comprenden el grupo acetoxilo, el grupo propioniloxilo, el grupo benzoiloxilo y el grupo (met)acrililoxilo.

10 A pesar de que no existe una limitación particular, los ejemplos concretos del átomo halógeno mencionado anteriormente que se pueden utilizar favorablemente en la presente invención comprenden el átomo de flúor, el átomo de cloro y el átomo de bromo.

15 A pesar de que no existe una limitación particular sobre las posiciones de los sustituyentes y sobre el número de los sustituyentes, se pretende que en R16 el número total de sustituyentes no sea generalmente superior a 3 y, preferentemente, no sea superior a 2 desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis.

20 En la fórmula general (I) mencionada anteriormente, R17 y R18 representan grupos alquilo sustituidos o sin sustituir, grupos arilo sustituidos o sin sustituir, o grupos heterocíclicos aromáticos sustituidos o sin sustituir, siendo R17 y R18 distintos entre sí y pudiendo además enlazarse entre sí para formar un anillo.

25 Como grupo alquilo mencionado anteriormente, se puede utilizar uno conocido sin limitación alguna. Preferentemente, sin embargo, el grupo alquilo presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 y, más preferentemente, un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6. Los ejemplos concretos del grupo alquilo comprenden el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo propilo, el grupo isopropilo, el grupo ciclopropilo, el grupo t-butilo y el grupo ciclohexilo.

30 Como grupo arilo mencionado anteriormente, se puede utilizar uno conocido sin limitación alguna. Preferentemente, sin embargo, se utiliza un grupo arilo que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10. Los ejemplos concretos del grupo arilo comprenden el grupo fenilo, el grupo tolilo, el grupo xililo y el grupo naftilo.

35 Como grupo heterocíclico aromático mencionado anteriormente, se puede utilizar uno conocido sin limitación alguna. Preferentemente, sin embargo, se utiliza un grupo heterocíclico aromático que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12 y que presente, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno, un átomo de azufre o un átomo de oxígeno. Los ejemplos concretos del grupo heterocíclico aromático comprenden el grupo furilo, el grupo benzofurilo, el grupo cíclico dibenzofurano, el grupo tienilo, el grupo benzotienilo, el grupo cíclico dibenzotiofeno, el grupo N-metilpirrolilo, el grupo indolilo, el grupo piridinilo, el grupo quinolilo, el grupo isoquinolilo y el grupo N-metilcarbazol.

40 Como anillo formado mediante el enlace entre R17 y R18, se pueden presentar además a título de ejemplo el anillo norbornano, el anillo biciclo[3.3.1], el anillo adamantano y el anillo 9-nonano aparte de aquellos que se forman al enlazar los grupos alquilo, los grupos arilo o los grupos heterocíclicos aromáticos mencionados anteriormente.

45 Los grupos alquilo, los grupos arilo o los grupos heterocíclicos aromáticos representados por R17 y R18 pueden presentar un sustituyente conocido. Los ejemplos preferidos de sustituyente comprenden el grupo alquilo, el grupo alcoxilo, el grupo aralquilo, el grupo arilo, el grupo acilo, el grupo alcoxicarbonilo, el grupo amino sustituido o sin sustituir, el grupo aciloxilo, el grupo nitro, el grupo hidroxilo, el grupo ciano y un átomo halógeno. Dichos sustituyentes pueden ser los mismos sustituyentes mencionados en relación con el grupo R16. A pesar de que no existe una limitación particular sobre el número de sustituyentes, se pretende que su número se encuentre generalmente comprendido entre 0 y 4 y, preferentemente, entre 0 y 3 desde el punto de vista de su facilidad de síntesis.

50 En la composición de cromeno de la presente invención, los ejemplos concretos del compuesto de cromeno de fórmula (I) son los siguientes:

- 1) 6-morfolino-3,3-bis(3-fluoro-4-metoxifenil)-3H-benzo(f)cromeno;
- 2) 6-morfolino-3-(4-metoxifenil)-3-(4-trifluorometoxifenil)-3H-benzo(f)cromeno;
- 55 3) 6-piperidino-3-metil-3-(2-naftil)-3H-benzo(f)cromeno;
- 4) 6-piperidino-3-metil-3-fenil-3H-benzo(f)cromeno;
- 60 5) 6-morfolino-3,3-bis(4-metoxifenil)-3H-benzo(f)cromeno;
- 6) 6-hexametilenimino-3-metil-3-(4-metoxifenil)-3H-benzo(f)cromeno;
- 7) 6-morfolino-3-(2-furil)-3-metil-3H-benzo(f)cromeno;
- 65 8) 6-morfolino-3-(2-tienil)-3-metil-3H-benzo(f)cromeno;
- 9) 6-morfolino-3-(2-benzofuril)-3-metil-3H-benzo(f)cromeno;

## ES 2 273 473 T3

10) 6-indolino-3-metil-3-(2-naftil)-3H-benzo(f)cromeno;

11) 3-(2-benzotienil)-3-metil-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno; y

5 12) 6-hexametilenimino-3-metil-3-(4-morfolinofenil)-3H-benzo(f)cromeno.

Los compuestos de cromeno de fórmula (I) se pueden utilizar de un solo tipo o mezclándose entre sí dos o más tipos en función de su utilización.

10 No existe una limitación particular sobre la cantidad de la mezcla de los compuestos de cromeno de fórmula (I) en la composición fotocromica polimerizable de la presente invención y la cantidad puede determinarse apropiadamente en función de su utilización. Cuando la composición fotocromica polimerizable de la presente invención se utiliza, por ejemplo, en lentes ópticas tales como lentes para gafas, el compuesto de cromeno se mezcla generalmente en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros.

15 Generalmente, la densidad del color del producto endurecido que se obtiene al endurecer la composición fotocromica polimerizable de la presente invención varía proporcionalmente a la cantidad de la mezcla hasta un cierto punto. Cuando el compuesto de cromeno se mezcla en cantidades demasiado grandes, sin embargo, la densidad del color no aumenta proporcionalmente a la cantidad de la mezcla pero la resistencia fotocromica se deteriora. Por lo tanto, la cantidad de la mezcla del compuesto de cromeno se encuentra comprendida entre 0,01 y 5 partes en peso y, preferentemente, entre 0,01 y 1 parte en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros.

Componente (c)

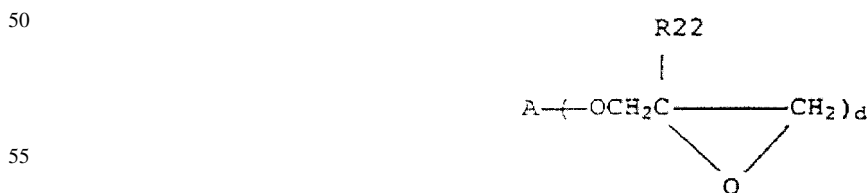
25 A continuación se describirá un compuesto epoxi que es el componente (c) de la composición fotocromica polimerizable de la presente invención.

30 Se puede utilizar cualquier compuesto epoxi conocido en la presente invención sin limitación alguna siempre y cuando presente al menos uno o más grupos epoxi en la molécula. Por ejemplo se puede utilizar el producto de una reacción entre la epiclorhidrina con un compuesto de un alcohol monohídrico, dihídrico o trihídrico que contenga un grupo hidroxilo alcohólico o con un compuesto que contenga un grupo hidroxilo fenólico tal como el fenol o la hidroquinona; y un producto de la reacción entre la epiclorhidrina con un ácido carboxílico tal como el ácido benzoico o el ácido tereftálico.

35 En la presente invención, sin embargo, se pretende utilizar un compuesto epoxi que presente al menos uno o más dobles enlaces insaturados en la molécula debido a los siguientes motivos. Es decir, cuando se utiliza un compuesto epoxi que presenta al menos uno o más dobles enlaces insaturados en la molécula, el compuesto epoxi se fija a una matriz que se copolimeriza con otro monómero tal como un monómero de (met)acrilato polifuncional en el momento en que se polimeriza y se endurece la composición fotocromica polimerizable de la presente invención, perjudicando muy poco a las propiedades del producto endurecido obtenido.

40 Como doble enlace insaturado comprendido en el compuesto epoxi, se puede presentar a título de ejemplo un grupo vinilo, un grupo alilo y un grupo (met)acrililo. Para obtener unas propiedades fotocromicas favorables, sin embargo, se pretende utilizar el grupo (met)acrililo.

45 Entre los compuestos epoxi que se pueden utilizar en la presente invención, un compuesto epoxi preferido que presenta un doble enlace insaturado en la molécula se expresa mediante la fórmula siguiente,



60 en la que A es un residuo de un compuesto que contiene un grupo hidroxilo alcohólico que presenta un valor d, un residuo de un compuesto que contiene un grupo hidroxilo fenólico que presenta un valor d, o un residuo de un ácido carboxílico que presenta un valor d, R22 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo y d es un valor entero comprendido entre 1 y 4.

65 En la fórmula mencionada anteriormente que representa el compuesto epoxi sin un doble enlace insaturado, d es un valor entero de 1 ó 2 y, cuando d vale 1, A es un grupo alquilo que se puede encontrar sustituido con un grupo hidroxilo y que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 20, un grupo representado por -(OR)<sub>e</sub>-OH (en el que R es un grupo alquileo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 4, y e es un valor entero comprendido entre 1 y 20), un grupo cicloalquilo que se puede encontrar sustituido con un grupo hidroxilo que



## ES 2 273 473 T3

La cantidad de mezcla del compuesto epoxi en la composición fotocromica polimerizable de la presente invención se puede determinar adecuadamente en función de los tipos y las proporciones de mezcla del monómero de (met) acrilato polifuncional y el compuesto de cromeno que se utilizan, y del tipo de compuesto epoxi que se utiliza. Cuando se utiliza un monómero de (met)acrilato polifuncional disponible comercialmente, el compuesto epoxi se utiliza en una cantidad no inferior a 1 parte en peso y, preferentemente, comprendida entre 1 y 30 partes en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros sin considerar las cantidades del compuesto de cromeno y del compuesto epoxi que se utiliza, eliminando de este modo el problema del color inicial y presentando una resistencia fotocromica en un grado viable. Cuando se utiliza el compuesto epoxi sin doble enlace insaturado, tiende a retardarse el endurecimiento cuando se utiliza en una cantidad excesiva. Cuando se utiliza el compuesto enlace sin doble enlace insaturado, por lo tanto, su cantidad ha de encontrarse comprendida entre 1 y 10 partes en peso y, preferentemente, entre 1 y 5 partes en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros.

La composición fotocromica polimerizable obtenida de este modo se puede polimerizar y endurecer en función del objeto.

### Componente (d)

A continuación se describe el iniciador de la polimerización que es el componente (d) de la composición fotocromica polimerizable de la presente invención.

Puede utilizarse como iniciador de la polimerización cualquier iniciador conocido de polimerización radical sin limitación alguna. Los ejemplos representativos comprenden los peróxidos de dialilo tales como el peróxido de benzoilo, el peróxido de p-clorobenzoilo, el peróxido de decanoilo, el peróxido de lauroilo y el peróxido de acetilo; ésteres de peróxidos tales como el hexanato de t-butilperoxi-2-etilo, el neodecanato de t-butilperoxi, el neodecanato de cumilperoxi, el benzoato de t-butilperoxi, el isobutilato de t-butilperoxi y el hexanato de 1,1,3,3-tetrametilbutilperoxi-2-etilo; percarbonatos tal como el diisopropilperoxi carbonato y el di-sec-butilperoxi dicarbonato; y compuestos azo tales como el azobisisobutilonitrilo y similares. Como catalizador de la fotopolimerización se pueden utilizar compuestos de acetofenona tales como la 1-fenil-2-hidroxi-2-metilpropano-1-ona, la 1-hidroxiciclohexilfenil cetona, y la 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropano-1-ona; compuestos de  $\alpha$ -carbonilo tales como el 1,2-difeniletano diona y el glioxilato de metilfenilo; y compuestos de oxido de acilfosfina tales como el óxido de 2,6-dimetilbenzoildifenilfosfina, el fosfinóxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilo, el fosfinóxido de 2,6-diclorobenzoildifenilo y el fosfinóxido de 2,6-dimetoxibenzoildifenil. Se puede utilizar un solo tipo de dichos iniciadores de la polimerización o pueden utilizarse dos o más tipos en cualquier proporción en función del monómero utilizado. Además, el catalizador calentado de la polimerización y el catalizador de la fotopolimerización se pueden utilizar en combinación. Cuando se utiliza el catalizador de la fotopolimerización, se puede utilizar en combinación un promotor conocido de la polimerización tal como una amina terciaria o un producto similar.

La cantidad del iniciador de la polimerización radical varía en función de las condiciones de la polimerización, del tipo del iniciador y de la composición del monómero con el que se puede realizar una polimerización radical, y no se puede determinar exclusivamente pero se encuentra comprendida, generalmente, entre 0,001 y 10 partes en peso y, preferentemente, entre 0,01 y 5 partes en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros polimerizables.

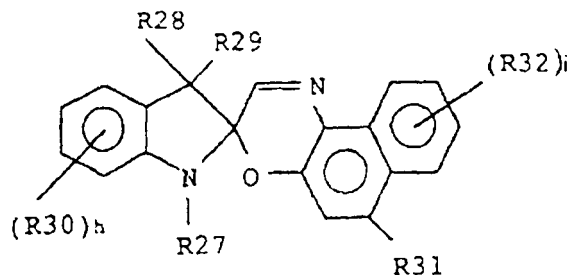
### Otros componentes

La composición polimerizable de la presente invención se puede mezclar con diversos aditivos en función de la utilización del material fotocromico que se obtiene al polimerizar y endurecer la composición polimerizable dentro de unos valores que no perjudican el endurecimiento, a fin de mejorar las propiedades.

Por ejemplo, el compuesto de cromeno utilizado en la presente invención presenta una tonalidad de color entre amarilla y violeta. Se puede, sin embargo, utilizar el compuesto de cromeno en combinación con otros compuestos fotocromicos para obtener una composición fotocromica que desarrolle una coloración neutra tal como el gris, el ámbar, el marrón, etc., que generalmente se prefiere para las lentes fotocromicas. No existe una limitación particular sobre la combinación con otros compuestos fotocromicos; es decir, se puede utilizar un compuesto fotocromico conocido, tal como un compuesto de oxazina, un compuesto de fulgimida y/o un compuesto conocido de cromeno (a los que de ahora en adelante se hará referencia como "otros compuestos conocidos de cromeno") además del compuesto de cromeno utilizado en la presente invención.

Como compuesto de fulgimida y compuesto de oxazina se pueden utilizar los compuestos conocidos que se describen en las patentes U.S. nº 4882438, 4960678, 5130058, 4913544 y EP 0600669.

Como compuesto de oxazina, se puede utilizar sin limitación alguna cualquier compuesto conocido que presente una cadena principal de espirooxazina y propiedades fotocromicas, tal como el compuesto de oxazina representado por la fórmula siguiente,



5

10

15

20

en la que R27 es un grupo alquilo que se puede encontrar ramificado, R28 y R29 representan grupos alquilo que pueden ser distintos entre sí, pudiéndose encontrar R28 y R29 enlazados entre sí para formar un anillo cicloalcano, R30 y R31 representan grupos alquilo, grupos alcoxilo o átomos halógenos, R32 es un átomo de hidrógeno, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno enlazado a un anillo de benzocromeno, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o con un anillo heterocíclico aromático, h es un número entero comprendido entre 0 y 2 que representa el número de los sustituyentes R30, e i es un número entero comprendido entre 0 y 2 que representa el número de los sustituyentes R32.

25

No existe una limitación particular sobre los grupos alquilo indicados mediante R27, R28 y R29 en la fórmula mencionada anteriormente, y se pueden utilizar aquellos grupos alquilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5, tales como el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo isopropilo, el grupo n-propilo, el grupo n-butilo, el grupo isobutilo y el grupo neopentilo. Como anillo cicloalcano formado al enlazar los grupos R28 y R29 se pueden presentar a título de ejemplo el anillo de ciclopropano, el anillo de ciclobutano, el anillo de ciclopentano, el anillo de ciclohexano y el anillo de cicloheptano.

30

No existe una limitación particular sobre los grupos alcoxilo indicados mediante R30 y R31 en la fórmula mencionada anteriormente, y se pueden utilizar aquellos grupos alcoxilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 tales como el grupo metoxilo, el grupo etoxilo, el grupo n-propoxilo, el grupo n-butoxilo, el grupo isobutoxilo y el grupo t-butoxilo.

35

No existe una limitación particular sobre los átomos halógenos representados mediante R30 y R31 en la fórmula mencionada anteriormente, y se pueden utilizar, por ejemplo, el átomo de flúor, el átomo de cloro o el átomo de bromo.

40

No existe una limitación particular sobre los grupos heterocíclicos sustituidos o sin sustituir indicados mediante R32 en la fórmula mencionada anteriormente que presenten, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno que se encuentre enlazado a un anillo de benzocromeno, y se pueden utilizar generalmente aquellos grupos que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10 constituyendo el grupo heterocíclico. El anillo puede contener un heteroátomo además del átomo de nitrógeno enlazado al anillo de benzocromeno. A pesar de que no existe una limitación particular, el heteroátomo puede ser un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno. Como anillo hidrocarbúrico aromático o como anillo heterocíclico aromático condensado con el grupo heterocíclico para formar un grupo heterocíclico condensado, se pueden presentar a título de ejemplo un anillo hidrocarbúrico aromático y un anillo heterocíclico aromático que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10, tales como el anillo de benceno, el anillo de tiofeno, el anillo de furano y, particularmente, el anillo de benceno.

45

50

Como sustituyente para el grupo heterocíclico que presenta, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno enlazado con el anillo de benzocromeno, o para el grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se encuentra condensado con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, se puede utilizar cualquier sustituyente conocido sin limitación alguna. Desde el punto de vista de la facilidad de sus síntesis, sin embargo, se utilizan grupos alquilo tales como el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo isopropilo, el grupo n-propilo y el grupo t-butilo; grupos alcoxilo tales como el grupo metoxilo, el grupo etoxilo, el grupo isopropoxilo, el grupo n-propoxilo y el grupo t-butoxilo; y átomos halógenos tales como el átomo de flúor, el átomo de cloro y el átomo de bromo.

55

60

Los ejemplos concretos de anillos sustituidos o sin sustituir que presenten, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno enlazado al anillo de benzocromeno, o los ejemplos concretos de grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con el anillo hidrocarbúrico aromático o el anillo heterocíclico aromático, comprenden el grupo pirrolidinilo, el grupo piperidino, el grupo hexametilnimino, el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino, el grupo morfolino, el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo N-metilpiperadinilo, el grupo tiomorfolino, el grupo indolilo, el grupo 2-metilindolilo, el grupo tetrahydroquinolilo y el grupo aziridinilo.

65

Los ejemplos concretos de compuesto de oxazina que se pueden utilizar favorablemente en la presente invención son los siguientes:

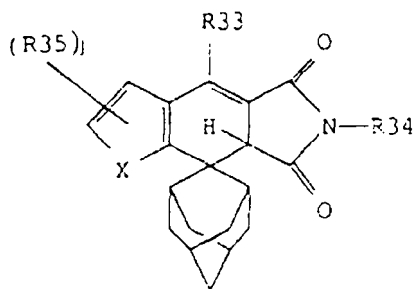
- 1) 1',5'-dimetil-6'-fluoro-6''-morfolinodiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina;

## ES 2 273 473 T3

- 2) 6'-fluoro-1'-metil-8''-metoxi-6''-piperidinodiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina;
- 3) 6'-fluoro-6''-morfolino-1'-neopentildiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina;
- 4) 5',7'-difluoro-1'-metil-6''-morfolinodiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina;
- 5) 6'-fluoro-1'-(2-metil)propil-6''-morfolinodiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina;
- 6) 6''-indolino-1',5'-dimetil-6'-fluorodiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina; y
- 7) 6'-metil-6'-fluoro-1-(2-metil)propildiespiro(ciclohexano)-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina.

Se puede utilizar un solo tipo de los compuestos de oxazina mencionados anteriormente o mezclarse dos o más tipos juntos en cualquier proporción.

Como compuesto de fulgimida de la presente invención mencionado anteriormente se puede utilizar, sin limitación alguna, cualquier compuesto conocido que presente una cadena principal de fulgimida y propiedades fotocromicas, tales como el compuesto de fulgimida representado por la fórmula siguiente,



en la que R33 es un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o un grupo heteroarilo, R34 es un grupo ciano, un grupo cianometilo o un grupo m-cianofenilo, R35 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo arilo que se puede encontrar sustituido o un átomo halógeno, X es un átomo de azufre o un átomo de oxígeno, j es un número entero comprendido entre 0 y 2 que representa el número de sustituyentes R35, y cuando j vale 2, los grupos R35 pueden ser distintos entre sí.

A pesar de que no existe una limitación particular sobre los grupos alquilo indicados mediante R33 y R35 en la fórmula general mencionada anteriormente, se pueden utilizar aquellos grupos alquilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, tales como el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo y el grupo isobutilo.

A pesar de que no existe una limitación particular sobre los grupos cicloalquilo indicados mediante R33 en la fórmula general mencionada anteriormente, se pueden utilizar aquellos grupos cicloalquilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 6, tales como el grupo ciclopropilo, el grupo ciclobutilo, el grupo ciclopentilo y el grupo ciclohexilo.

A pesar de que no existe una limitación particular sobre los grupos arilo indicados mediante R33 en la fórmula general mencionada anteriormente, se puede utilizar generalmente un grupo fenilo. Se puede utilizar cualquier sustituyente conocido en el grupo arilo sin limitación alguna. Los ejemplos preferidos son los grupos alcoxilo tales como el grupo metoxilo y el grupo etoxilo; los grupos alquilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, tales como el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo y el grupo t-butilo; átomos halógenos tales como el átomo de flúor, el átomo de cloro y el átomo de bromo; el grupo ciano; y el grupo trifluorometilo. No existe una limitación particular sobre el número de sustituyentes en el grupo arilo. Desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis, sin embargo, el número de sustituyentes se encuentra comprendido entre 0 y 3, preferentemente, entre 0 y 2.

A pesar de que no existe una limitación particular sobre los grupos heteroarilo indicados mediante R33 en la fórmula general mencionada anteriormente, se utilizan generalmente aquellos grupos heteroarilo tales como el anillo

## ES 2 273 473 T3

de tiofeno, el anillo de furano, el anillo de bezotifeno y el anillo de benzofurano. Como sustituyente para el grupo heteroarilo, puede utilizarse un sustituyente conocido sin limitación alguna. Los ejemplos comprenden los grupos alcoxilo tales como el grupo metoxilo y el grupo etoxilo; los grupos alquilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 tales como el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo y el grupo t-butilo; átomos halógenos tales como el átomo de flúor, el átomo de cloro y el átomo de bromo; el grupo ciano; y el grupo trifluorometilo. No existe una limitación particular sobre el número de sustituyentes en el grupo arilo. Desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis, sin embargo, el número de sustituyentes se encuentra comprendido entre 0 y 3 y, preferentemente, entre 0 y 2.

A pesar de que no existe una limitación particular sobre los grupos arilo indicados mediante R35 en la fórmula general mencionada anteriormente, se puede utilizar generalmente un grupo fenilo. Se puede utilizar cualquier sustituyente conocido en el grupo arilo sin limitación alguna. Los ejemplos preferidos son los grupos alcoxilo tales como el grupo metoxilo, el grupo etoxilo, el grupo n-propoxilo, el grupo isopropoxilo, el grupo n-butoxilo, el grupo isobutoilo y el grupo t-butoxilo; los grupos alquilo que presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, tales como el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo y el grupo t-butilo; átomos halógenos tales como el átomo de flúor, el átomo de cloro y el átomo de bromo; el grupo ciano; y el grupo trifluorometilo. No existe una limitación particular sobre el número de sustituyentes en el grupo arilo. Desde el punto de vista de la facilidad de su síntesis, sin embargo, el número de sustituyentes se encuentra comprendido entre 0 y 3 y, preferentemente, entre 0 y 2.

Los ejemplos concretos de compuesto de fulgimida que se pueden utilizar favorablemente en la presente invención son los siguientes:

- 1) N-cianometil-6,7-dihidro-4-metil-2-fenilespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 2) N-cianometil-6,7-dihidro-2-(4'-metoxifenil)-4-metilespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 3) N-ciano-6,7-dihidro-4-metil-2-fenilespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 4) N-ciano-6,7-dihidro-4-metilespiro(5,6-benzo[b]furandicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 5) N-ciano-4-ciclopropil-6,7-dihidroespiro(5,6-benzo[b]furandicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 6) N-ciano-6,7-dihidro-4-metilespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 7) N-cianometil-4-ciclopropil-6,7-dihidroespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 8) N-cianometil-4-ciclopropil-6,7-dihidro-2-(4'-metoxifenilespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);
- 9) N-cianometil-4-ciclopropil-6,7-dihidro-2-fenilespiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano); y
- 10) N-(3'-cianofenil)-6,7-dihidro-4-metil-2-(4' metoxifenil)espirobenzotiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano.

Se puede utilizar un solo tipo de los compuestos de fulgimida mencionados anteriormente o mezclarse dos o más tipos juntos en cualquier proporción.

A parte del compuesto de cromeno utilizado en la presente invención, se puede utilizar cualquier otro compuesto de cromeno que presente propiedades fotocromicas.

En la presente invención, las proporciones de las mezclas de los compuestos de oxazina, los compuestos de fulgimida y otros compuestos conocidos de cromeno no se encuentran particularmente limitadas pero se pueden determinar adecuadamente tomando en consideración las propiedades de los compuestos fotocromicos. Cuando los compuestos de oxazina, los compuestos de fulgimida y/o los otros compuestos conocidos de cromeno se han de añadir a la composición fotocromica polimerizable de la presente invención, la cantidad a añadir se encuentra comprendida normalmente entre 0,001 y 10 partes en peso y, preferentemente, entre 0,01 y 1 parte en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros.

Además, puede añadirse una sustancia estabilizadora ante los rayos ultravioleta a la composición fotocromica polimerizable de la presenten invención. Cuando se añade la sustancia estabilizadora ante los rayos ultravioleta, se puede aumentar además la resistencia fotocromica. Cuando se utiliza el compuesto de fulgimida en combinación, en particular, aumenta la resistencia a la luz. Cuando se intenta conseguir una coloración natural utilizando el compuesto

de oxazina y el compuesto de fulgimida en combinación, por lo tanto, resulta posible evitar un cambio en la tonalidad de la coloración neutra con el paso del tiempo.

5 Puede utilizarse una sustancia estabilizadora ante los rayos ultravioleta que sea conocida sin limitación alguna, tal como un fotoestabilizador de amina trabada, un fotoestabilizador de fenol trabado, una sustancia antioxidante de tipo azufre y un fotoestabilizador de tipo éster de fósforo.

10 No existe una limitación particular sobre la cantidad de a utilizar de la sustancia estabilizadora ante los rayos ultravioleta. Normalmente, sin embargo, la cantidad de la misma que se utiliza se encuentra comprendida entre 0,01 y 5 partes en peso y, preferentemente, entre 0,02 y 1 parte en peso por 100 partes en peso del conjunto de monómeros.

15 Si se requiere, además, se pueden añadir diversos aditivos tales como una sustancia absorbente de los rayos ultravioleta del tipo del benzotriazol, o una sustancia absorbente de los rayos ultravioleta del tipo de la benzofenona, una sustancia antioxidante, una sustancia que impida la coloración, una sustancia antiestática, un tinte fosforescente, un pigmento y un perfume.

#### *Polimerización y endurecimiento de la composición polimerizable*

20 A continuación se describirá un procedimiento de obtención del material fotocromico de la presente invención mediante la polimerización y el endurecimiento de la presente invención.

25 Según la presente invención, no existe una limitación particular sobre el procedimiento de polimerización para obtener un polímero a partir de la composición fotocromica polimerizable y se puede utilizar cualquier procedimiento de polimerización radical. Se consigue la polimerización utilizando iniciadores de la polimerización radical tales como diversos peróxidos y compuestos azo, o mediante la irradiación con rayos ultravioleta, rayos  $\alpha$ , rayos  $\beta$  o rayos  $\gamma$ , o utilizando ambos sistemas. Un procedimiento representativo de polimerización en el que la composición fotocromica polimerizable de la presente invención que contiene un iniciador de la polimerización radical se vierte en un molde sostenido mediante una junta elastomérica o un separador, se polimeriza en un horno o mediante la irradiación con rayos ultravioleta o luz visible, y se extrae.

30 Entre las condiciones de la polimerización, la temperatura de polimerización varía en función del tipo de monómero polimerizable y del iniciador de la polimerización radical y no se puede determinar exclusivamente. En general, sin embargo, la polimerización se inicia con una temperatura relativamente baja. A continuación se eleva la temperatura gradualmente y al final de la polimerización, se endurece la composición fotocromica polimerizable, realizándose la denominada polimerización de variación progresiva en dos etapas. Como la temperatura, el período de polimerización varía en función de diversos factores y se pretende determinar un período óptimo en función de las condiciones. En general, sin embargo, se pretende que la polimerización se complete en un período comprendido entre 2 y 40 horas.

#### *Material fotocromico*

40 El material fotocromico de la presente invención obtenido de este modo presenta unas propiedades fotocromicas favorables incluso en un polímero. El polímero se puede utilizar ventajosamente para aplicaciones tales como cristales fotocromicos y lentes fotocromicas.

45 El material fotocromico de la presente invención se puede utilizar en una amplia variedad de productos, tales como diversos materiales destinados a sustituir el material fotosensible de sal de plata, materiales para copiar, materiales fotosensibles para imprimir, materiales de almacenamiento para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para un rayo láser y materiales fotosensibles para holografías. El material fotocromico de la presente invención se puede utilizar además para lentes fotocromicas, fibras ópticas, como material de visualización, como actinómetro y para un uso decorativo.

55 Cuando se utiliza, por ejemplo, en las lentes fotocromicas, se puede utilizar, sin limitación alguna, un procedimiento que permita obtener un oscurecimiento uniforme. Concretamente, se puede utilizar un procedimiento mediante el que una película de polímero en la que el material fotocromico de la invención se encuentra disperso homogéneamente se intercala en la lente, y un procedimiento mediante el que el compuesto de cromeno de la invención se dispersa en el monómero mencionado anteriormente y se polimeriza según un procedimiento predeterminado.

#### **Ejemplos**

60 La presente invención se describirá con un mayor detalle mediante Ejemplos que no limitan en modo alguno la presente invención.

A continuación se describen las abreviaturas de los compuestos utilizados en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos.

65

## ES 2 273 473 T3

### 1. *Compuestos epoxi*

GMA: metacrilato de glicidilo

5 GA: acrilato de glicidilo

MGMA: metacrilato de  $\beta$ -metilglicidilo

MGA: acrilato de  $\beta$ -metilglicidilo

10 BPMGMA: bisfenol A-monoglicidilo éter metacrilato

GBMA: metacrilato de 4-glicidiloxibutilo

GEHPMA: metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxi-propilo

15 GIHPA: acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxi-propilo

EGGE: etilenglicol glicidil éter

20 PGGE: propilenglicol glicidil éter

FDGE: éter diglicidil del ácido tereftálico

BGE: butil glicidil éter

25 HDGE: 1,6-hexanodiol diglicidil éter

### 2. *Monómeros de (met)acrilato polifuncionales*

30 3G: dimetacrilato de trietilenglicol (nombre comercial: NK Ester 3G, producido por Shin-Nakamura Kagaku Co.)

4G: dimetacrilato de tetraetilenglicol (nombre comercial: NK Ester 4G, producido por Shin-Nakamura Kagaku Co.)

35 3PG: dimetacrilato de tripropilenglicol (nombre comercial: NK Ester 3PG, producido por Shin-Nakamura Kagaku Co.)

BP-2EM: 2,2-bis(4-metacrililoixietoxifenil)propano (una mezcla que presenta un número molar promedio de una cadena de óxido de etileno de 2,2) (nombre comercial: Light Ester BP-2EM, producido por Kyoisha Kagaku Co.)

40 BR-MA: 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacrililoixietoxifenil)propano (nombre comercial: Light Ester BR-MA, producido por Kyoisha Kagaku Co.)

45 TEGDMA: dimetacrilato de trietilenglicol (nombre comercial: TEGDMA, producido por Mitsubishi Gas Kagaku Co.)

3EG: dimetacrilato de trietilenglicol (nombre comercial: Light Ester 3EG, producido por Kyoisha Kagaku Co.)

50 PRO-631: 2,2-bis(4-metacrililoixietoxifenil)propano (nombre comercial: PRO-631, producido por Sertomar Co.)

### 3. *Monómeros copolimerizables*

MMA: metacrilato de metilo

55 MS:  $\alpha$ -metilestireno

MSD: dímero de  $\alpha$ -metilestireno

60 BzMA: metacrilato de bencilo

HEMA: metacrilato de 2-hidroxietilo

### 4. *Iniciador de la polimerización radical*

65 Perbutil ND: neodecanato de t-butilperoxi (nombre comercial: Perbutyl ND, producido por Nippon Yushi Co.)

5. *Compuestos de cromeno*

C1) 3,3-bis(3-fluoro-4-metoxifenil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno;

5 C2) 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno;

C3) 3-(4-metoxifenil)-3-(3-trifluorometil-4-metoxifenil)-6-piperidino-3H-benzo(f)cromeno;

10 C4) 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-N-metilpiperidino-3H-benzo(f)cromeno;

C5) 3-(2-furil)-3-metil-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno;

C6) 3-metil-3-(2-naftil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno;

15 C8) 6-morfolinoespiro(floureno-9,3'-3H-benzo(f)cromeno);

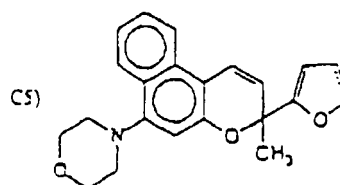
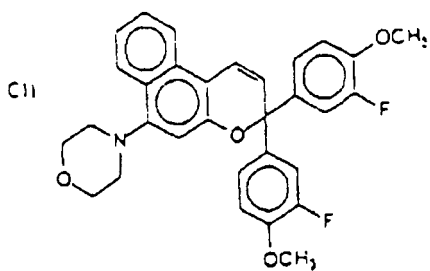
C9) 6-indolino-3-metil-3-(2-naftil)-3H-benzo(f)cromeno;

20 C10) 3-(2-benzofuril)-3-metil-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno;

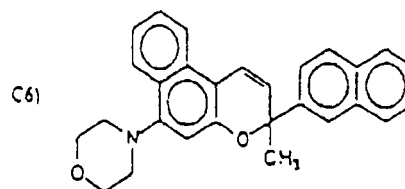
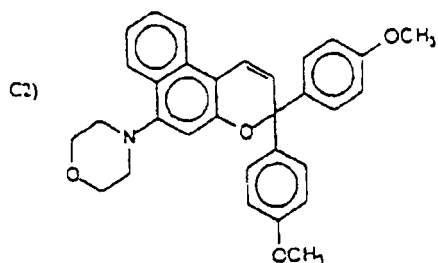
C11) 6-hexametilenimino-3-metil-3-(4-morfolinofenil)-3H-benzo(f)cromeno.

A continuación se describen las fórmulas estructurales de los compuestos de cromeno mencionados anteriormente (C1 a C11)

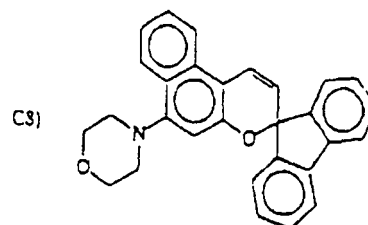
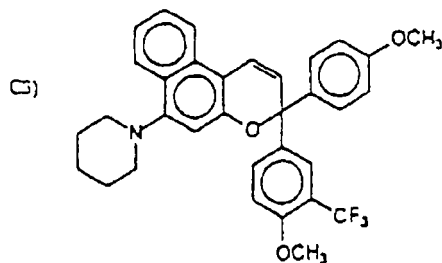
25



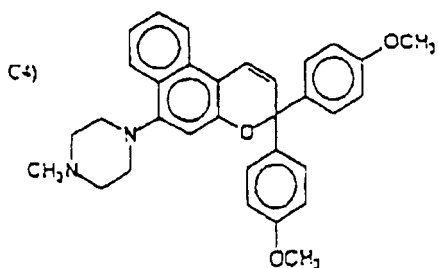
35



45

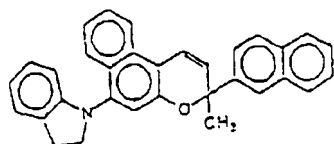


55

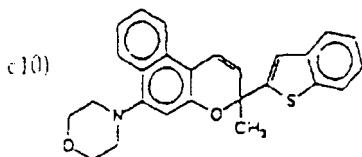


65

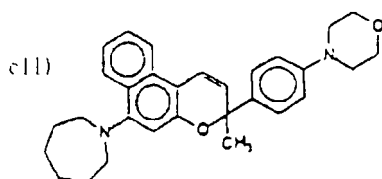
ES 2 273 473 T3



c9)



c10)



c11)

6. Compuestos de fulgimida

F1) N-cianometil-4-metil-6,7-dihidro-2-fenilspiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano);

F2) N-cianometil-4-metil-6,7-dihidro-2-4'-metoxifenilspiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano); y

F3) N-cianometil-6,7-dihidro-4'-metilspiro(5,6-benzo[b]tiofendicarboxiimida-7,2-triciclo[3.3.1.1<sup>3,7</sup>]decano).

7. Compuestos de oxazina

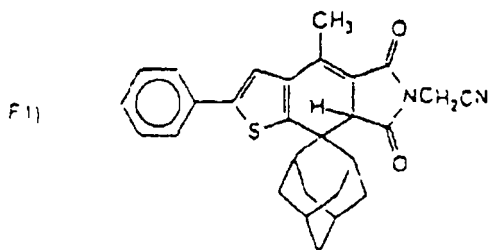
SP1) 6'-fluoro-1'-metil-8''metoxi-6''-morfolinodiespiro(ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina);

SP2) 6'-fluoro-1',5'-dimetil-6''-morfolinodiespiro(ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina);

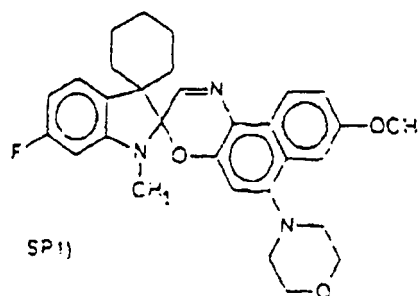
SP3) 6'-fluoro-1'-isobutil-6'-morfolinodiespiro(ciclohexano-1,3'-(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina); y

SP4) 3',3'-dimetil-1'-isobutilespiro(3H)indol-2'-(2H),3''-(3H)nafto(3,2-a)(1,4)oxazina.

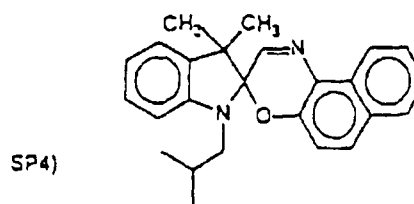
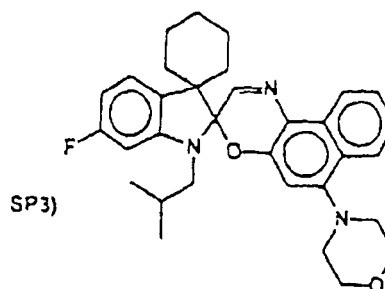
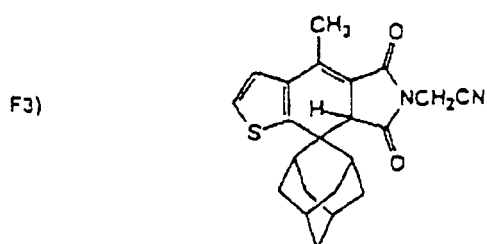
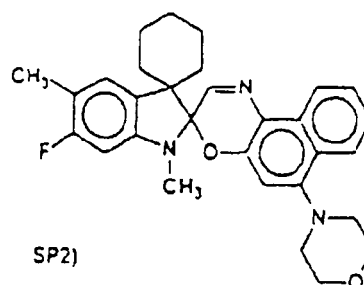
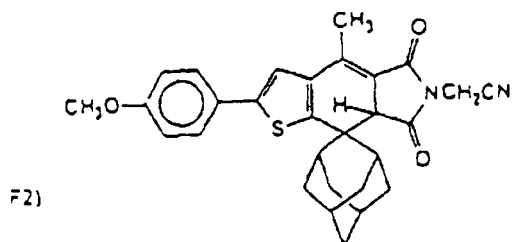
A continuación se describen las fórmulas estructurales de los compuestos de fulgimida (F1 a F3) y los compuestos de oxazina (SP1 a SP4) mencionados anteriormente.



F1)



SP1)



40

### Ejemplo 1

(Referencia)

45 90 partes en peso de "3G" que es un monómero de (met)acrilato polifuncional y 10 partes en peso del compuesto epoxi "GMA" se mezclaron y se agitaron a temperatura ambiente durante 2 horas y se disolvieron en la mezcla disolvente, agitando, 0,05 partes en peso del compuesto de cromo "C1" y 1 parte en peso del perbutil ND como iniciador de la polimerización. Prácticamente no se produjo cambio alguno en la coloración de la disolución de la mezcla una vez se hubo disuelto el compuesto de cromo. La disolución de la mezcla se vertió en un molde realizado de una placa de cristal y una junta de estanqueidad de un copolímero de acetato de etileno y vinilo, y se polimerizó en fundido. La polimerización se realizó utilizando un horno de tiro natural mientras se aumentaba la temperatura de 50 30°C a 90°C durante un período de 18 horas, y se mantuvo a 90°C durante 2 horas. Tras la polimerización, se extrajo el polímero del molde de cristal.

55 Utilizando una lámpara de xenón L-2480 (300 W) SHL-100 fabricada por Hamamatsu Photonics Co., el polímero obtenido (de 2 mm de espesor) se irradió con unos rayos de intensidades de 365 nm = 2,4 mW/cm<sup>2</sup> y 245 nm = 24 μW/cm<sup>2</sup> la superficie del polímero a través de un filtro Aeromas (producido por Corning Co.) durante 120 segundos para determinar las propiedades fotocromáticas que se expresaron del modo descrito a continuación.

(1) Longitud de onda de absorción máxima ( $\lambda_{\text{máx}}$ ):

60 Una vez se hubo desarrollado el color, se determinó la  $\lambda_{\text{máx}}$  del polímero utilizando un espectrómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD 1000) fabricado por Otsuka Denshi Kogyo Co.

(2) Densidad de color ( $T_0$ ) =  $\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$

65 (3)  $\varepsilon(120)$ : Absorbancia del polímero en la longitud de onda de absorción máxima tras irradiar durante 120 segundos bajo las condiciones mencionadas anteriormente.

## ES 2 273 473 T3

- (4) Color inicial  $\varepsilon(0)$ : Absorbancia del polímero en la misma longitud de onda que la onda de absorción máxima cuando se irradió con luz bajo unas condiciones de no irradiación.

Se realizaron las siguientes pruebas a fin de provocar la maduración. Se realizaron las determinaciones utilizando un fadómetro de xenón (FA-25AX-HC) fabricado por Suga Shikenki Co. Se analizó la resistencia a la luz provocando que el producto endurecido desarrollase el color mediante el procedimiento mencionado anteriormente tras irradiarlo con luz utilizando el fadómetro de xenón mencionado anteriormente durante 200 horas, y encontrando la densidad de color ( $T_{200}$ ) a partir de la absorbancia en la longitud de onda de absorción máxima basándose en el color del compuesto fotocromico en dicho instante. Se analizó la densidad del color antes y después de la maduración, se determinaron la densidad del color inicial ( $T_0$ ) y la densidad del color ( $T_{200}$ ) tras la prueba para provocar la maduración, y la resistencia a la luz se expresó del siguiente modo:

- (5) Resistencia a la luz (%) =  $(T_{200}/T_0) \times 100$

### Ejemplos 2 a 22

En el Ejemplo 1, los tipos y cantidades de los monómeros de (met)acrilato polifuncionales y de los compuestos epoxi se cambiaron tal como se ilustra en la Tabla 1 o, en función de los casos, el procedimiento se realizó del mismo modo que en el Ejemplo 1 pero añadiendo además un monómero copolimerizable para obtener los productos endurecidos. Los productos endurecidos obtenidos se analizaron en relación con su resistencia fotocromica y su color inicial mediante el mismo procedimiento de análisis del Ejemplo 1. Los resultados se ilustran en la Tabla 1.

### Ejemplos 23 a 34

Se obtuvieron los productos endurecidos mediante el mismo procedimiento del Ejemplo 4 pero cambiando el compuesto de cromo que se utiliza para los compuestos de cromo ilustrados en la Tabla 2, y se analizaron en relación con su resistencia fotocromica y su color inicial. Se obtuvieron los resultados que se ilustran en la Tabla 2.

### Ejemplos 35 a 38

Los productos endurecidos se obtuvieron mediante el mismo procedimiento que en el Ejemplo 4 pero cambiando los tipos y las cantidades de los compuestos de cromo que se utilizaron tal como se ilustra en la Tabla 3 y se añadieron además compuestos de oxazina y compuestos de fulgimida, y se analizaron en relación con su resistencia fotocromica y su color inicial. Se obtuvieron los resultados que se ilustran en la Tabla 3.

### Ejemplos Comparativos 1 a 17

Se obtuvieron unas composiciones polimerizables añadiendo 1 parte en peso de perbutil ND como iniciador de la polimerización para las composiciones ilustradas en la Tabla 4 y a continuación se mezclaron y se agitaron, pero sin utilizar compuesto epoxi alguno. Las composiciones polimerizables obtenidas se sometieron al mismo procedimiento que en el Ejemplo 1 para obtener los productos endurecidos que a continuación se analizaron en relación con su resistencia fotocromica y su color inicial del mismo modo que en el ejemplo 1. Se obtuvieron los resultados que se ilustran en la Tabla 4.

Los productos endurecidos obtenidos en los Ejemplos Comparativos presentaron unos colores iniciales muy manifiestos en comparación con los de los productos endurecidos obtenidos en los Ejemplos y presentaron además una notable disminución en la resistencia fotocromica. Cuando no se añadió compuesto epoxi alguno, la tonalidad del color desarrollado cambió en comparación con el caso en que se añadió un compuesto epoxi y, además, cambió la coloración en función del tipo de monómero.

# ES 2 273 473 T3

## TABLA 1

Ej. nº	Compuesto epoxi (partes en peso)	Monómero polimerizable radical (partes en peso)		Densidad del color	T <sub>0</sub>	Resistencia a la luz	Color inicial	T <sub>200</sub> /T <sub>0</sub> (%)	ε (0)	Tonalidad del color inicial
		(met)acrilato polifuncional	Otros monómeros							
10	1* GMA: 10	3G: 90	-	1.01	amarillo	87	0.06	amarillo claro		
	2* GMA: 1	4G: 99	-	1.12	amarillo	85	0.05	amarillo claro		
	3 GMA: 30	3PG: 70	-	1.18	amarillo	82	0.05	amarillo claro		
	4* GMA: 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.10	amarillo	86	0.05	amarillo claro		
15	5 GMA: 9	4G: 45, 3PG: 45	MSD: 1	1.15	amarillo	85	0.05	amarillo claro		
	6* GMA: 10	3G: 35, BP-2EM:48	MS:7 MSD: 1	1.05	amarillo	86	0.05	amarillo claro		
	7* GMA: 10	3G: 40, BR-MA: 20	MS: 9 MSD: 1	1.03	amarillo	87	0.06	amarillo claro		
20	8 GMA: 10	3PG: 60	BzMA: 20 MMA: 22 MS: 7 MSD: 1	1.00	amarillo	86	0.06	amarillo claro		
25	9* GA 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.09	amarillo	86	0.05	amarillo claro		
	10* MGMA 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.10	amarillo	85	0.05	amarillo claro		
30	11* MGA: 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.10	amarillo	86	0.05	amarillo claro		
	12* BPMGMA: 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.08	amarillo	86	0.05	amarillo claro		
35	13* GBMA: 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.10	amarillo	86	0.05	amarillo claro		
	14* GEHPMA: 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.10	amarillo	85	0.05	amarillo claro		
40	15* GIHPA: 9	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.11	amarillo	85	0.05	amarillo claro		

45

50

55

60

65

## ES 2 273 473 T3

Ej. nº	Compuesto epoxi (partes en peso)	Monómero polimerizable radical (partes en peso)		T <sub>0</sub>		Resistencia a la luz T <sub>200</sub> /T <sub>0</sub> (%)	Color inicial		
		(met)acrilato polifuncional	Otros monómeros	Densidad del color	Tonalidad del color		ε (0)	Tonalidad del color inicial	
5	16*	EGGE: 4	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.08	amarillo	85	0.05	amarillo claro
10	17*	PGGE: 4	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.08	amarillo	86	0.05	amarillo claro
	18*	FDGE: 4	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.09	amarillo	85	0.05	amarillo claro
15	19*	HDGE: 4	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.07	amarillo	86	0.05	amarillo claro
20	20*	BGE: 4	3G: 15, 4G: 65	MS: 8 MSD: 1 HEMA: 2	1.08	amarillo	86	0.05	amarillo claro
	21*	GMA: 10	3G: 45, TEGDMA: 45	-	1.02	amarillo	87	0.06	amarillo claro
25	22	GMA: 10	BP-2EM;45, PRO-631:45	-	1.07	amarillo	86	0.05	amarillo claro

\* Únicamente referencia

TABLA 2

Ej. nº	Compuesto de cromeno (partes en peso)	Cantidad de cromenol (partes en peso)	T <sub>0</sub>		Resistencia a la luz T <sub>200</sub> /T <sub>0</sub> (%)	Color inicial		
			Densidad del color	Tonalidad del color		ε (0)	Tonalidad del color inicial	
40	23	C2	0.05	1.18	naranja amarillento	84	0.10	naranja amarillento claro
45	24	C3	0.05	1.21	amarillo	82	0.11	amarillo claro
	25	C4	0.05	0.83	naranja amarillento	79	0.10	naranja amarillento claro
	26	C5	0.05	1.10	amarillo	82	0.07	amarillo claro
	27	C6	0.05	0.88	amarillo	83	0.01	sin color
50	29	C8	0.05	1.58	amarillo	71	0.12	amarillo claro
	30	C9	0.05	0.90	amarillo	70	0.02	amarillo pálido
	31	C10	0.05	1.40	amarillo	72	0.05	amarillo claro
	32	C11	0.05	0.66	amarillo	64	0.04	amarillo claro
	33	C1	0.01	0.81	amarillo	71	0.02	amarillo pálido
55	34	C1	0.15	1.33	amarillo	88	0.11	amarillo claro

# ES 2 273 473 T3

## TABLA 3

Ej. n°	Compuesto de cromeno	Cantidad de cromeno (partes en peso)	Espiro-oxazina	Cantidad de espirooxazina (partes en peso)	Compuesto de Fulgimida	Cantidad de fulgimida (partes en peso)	T <sub>0</sub>	Resistencia a la luz		
								T <sub>200</sub> /T <sub>0</sub> (%)	Color inicial	
							Densidad del color	Tonalidad del color	ε (0)	
35	C1	0.03	SP2	0.09	F2	0.05	0.82	gris	81	0.03
36	C2	0.03	SP1	0.07	F1	0.04	0.85	gris	80	0.06
37	C3	0.05	SP3	0.05	F3	0.05	0.80	marrón	76	0.05
38	C5	0.04	SP4	0.07	F2	0.05	0.78	marrón	72	0.02

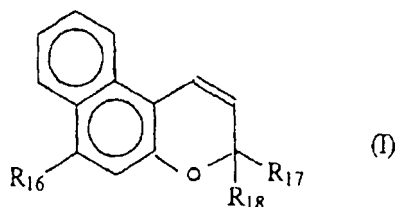
## TABLA 4

Ej. n°	Compuesto de cromeno	Cantidad de cromeno (partes en peso)	Polimerizable radical		T <sub>0</sub>	Resistencia a la luz	Color inicial		
			(met)acrilato polifuncional	Otros monómeros					
					Densidad del color	Tonalidad del color	T <sub>200</sub> /T <sub>0</sub> (%)	ε (0)	Tonalidad del color inicial
1	C1	0.05	3G: 100	-	1.08	rojo	37	0.22	rojo
2	C1	0.05	4G: 100	-	1.21	rojo	34	0.28	rojo
3	C1	0.05	3PG: 70	MMA: 30	1.19	naranja	33	0.26	naranja
4	C2	0.05	3G: 100	-	1.15	violeta	36	0.44	violeta
5	C1	0.05	3G: 50, TEGDMA: 50	-	1.10	rojo	35	0.23	rojo
6	C1	0.05	TEGDMA: 50, 3EG: 50	-	0.99	rojo	32	0.20	rojo
7	C1	0.05	BP-2EM: 50, PRO-631: 50	-	1.00	naranja	30	0.19	naranja

REIVINDICACIONES

1. Composición fotocromica polimerizable que comprende:

- (a) un monómero de (met)acrilato polifuncional;
- (b) al menos un compuesto de cromeno de fórmula (I)



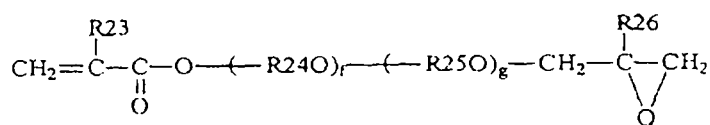
en la que R16 es un grupo amino sustituido o sin sustituir o un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno que presenta, como heteroátomo, un átomo de nitrógeno que se encuentra enlazado a un anillo de benzocromeno, R17 y R18 pueden ser iguales o distintos y son grupos alquilo, grupos arilo o grupos heterocíclicos aromáticos que pueden presentar un sustituyente, y pudiéndose encontrar R17 y R18 enlazados entre sí para formar un anillo, y

- c) un compuesto que presenta al menos uno o más grupos epoxi en él, con la condición de que el monómero de (met)acrilato polifuncional no consista únicamente en un monómero de diacrilato de etilenglicol, un monómero de dimetacrilato de dietilenglicol, un monómero de dimetacrilato de trietilenglicol, un monómero de dimetacrilato de tetraetilenglicol, un monómero de bisglicidil metacrilato de etilenglicol, un monómero de bisfenol A dimetacrilato, un monómero de 2,2-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano o un monómero de 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloxietoxifenil)propano, o una mezcla de dimetacrilato de tetraetilenglicol y dimetacrilato de trietilenglicol.

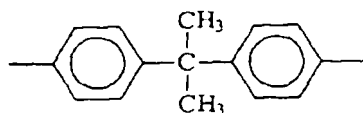
2. Composición fotocromica polimerizable según la reivindicación 1, que comprende además un iniciador de la polimerización (d).

3. Composición fotocromica polimerizable según la reivindicación 1, presentando el compuesto al menos uno o más grupos epoxi en la molécula, que es el componente (c), presentando además al menos uno o más grupos (met)acrilato en la molécula.

4. Composición fotocromica polimerizable según la reivindicación 1, presentando el compuesto al menos uno o más grupos epoxi en las moléculas, que es el componente (c), representándose mediante la fórmula siguiente,



en la que R23 y R26, independientemente entre sí, son átomos de hidrógeno o grupos metilo, R24 y R25 son grupos alquilenos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 que se pueden ser sustituidos con grupos hidroxilo iguales o distintos, o son grupos representados por la fórmula siguiente,



y f y g son, independientemente entre sí, 0 ó 1.

5. Composición fotocromica polimerizable según la reivindicación 1, que contiene el compuesto de cromeno que es el componente (b) en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en peso para un total de 100 partes en peso del conjunto de monómeros en la composición.

## ES 2 273 473 T3

6. Composición fotocromática polimerizable según la reivindicación 1, que contiene el monómero de (met)acrilato polifuncional (a) en una cantidad comprendida entre 70 y 100 partes en peso, y un compuesto que presenta al menos uno o más grupos epoxi en las moléculas, que es el componente (c) en una cantidad comprendida entre 1 y 30 partes en peso.

5

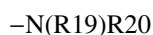
7. Material fotocromático que comprende una composición polimerizable según la reivindicación 1.

8. Composición según la reivindicación 1, en la que en el compuesto de fórmula (I), R16 es un grupo metilamino, un grupo etilamino, un grupo propilamino, un grupo isopropilamino, un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo dipropilamino, un grupo metiletilamino, un grupo 2-hidroxiethylamino, un grupo di(hidroxiethyl)amino, un grupo di(cianometil)amino, un grupo difenilamino, un grupo pirrolidinilo, un grupo piperidino, un grupo hexametenimino, un grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino, un grupo morfolino, un grupo 2,6-dimetilmorfolino, un grupo N-metilpiperadinilo, un grupo tiomorfolino, un grupo indolilo, un grupo 2-metilindolilo, un grupo tetrahydroquinolilo y un grupo aziridinilo.

15

9. Composición según la reivindicación 1, en la que el grupo amino sustituido o sin sustituir se encuentra representado por la fórmula,

20



25

en la que R19 y R20 pueden ser iguales o distintos y representan átomos de hidrógeno, grupos alquilo sustituidos o sin sustituir que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, un grupo hidrocarbúrico aromático sustituido o sin sustituir que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10, o grupos heterocíclicos.

30

10. Composición según la reivindicación 1, en la que el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno sustituido o sin sustituir es al menos un compuesto seleccionado de entre el grupo que consiste en el grupo pirrolidinilo, el grupo piperidino, el grupo hexametenimino, el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino, el grupo morfolino, el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo N-metilpiperadinilo, el grupo tiomorfolino, el grupo indolilo, el grupo 2-metilindolilo, el grupo tetrahydroquinolilo y el grupo aziridinilo.

35

11. Composición según la reivindicación 1, en la que el compuesto de cromeno en (b) es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en (C1) 3,3-bis(3-fluoro-4-metoxifenil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno, (C2) 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno, (C3) 3-(4-metoxifenil)-3-(3-trifluorometil-4-metoxifenil)-6-piperidino-3H-benzo(f)cromeno, (C4) 3,3-bis(4-metoxifenil)-6-N-metilpiperidino-3H-benzo(f)cromeno, (C5) 3-(2-furil)-3-metil-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno, (C6) 3-metil-3-(2-naftil)-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno, (C8) 6-morfolinoespiro(fluoreno-9,3'-3H-benzo(f)cromeno), (C9) 6-indolino-3-metil-3-(2-naftil)-3H-benzo(f)cromeno, (C10) 3-(2-benzofuril)-3-metil-6-morfolino-3H-benzo(f)cromeno y (C11) 6-hexametenimino-3-metil-3-(4-morfolinofenil)-3H-benzo(f)cromeno.

40

12. Composición fotocromática polimerizable según la reivindicación 1, en la que el monómero de (met)acrilato polifuncional (a) es al menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en el di(met)acrilato de propilenglicol, el di(met)acrilato de dipropilenglicol, el di(met)acrilato de tripropilenglicol, el di(met)acrilato de tetrapropilenglicol, el di(met)acrilato de polipropilenglicol, el di(met)acrilato de polibutileno glicol, el di(met)acrilato de 1,6-hexanodiol, el di(met)acrilato de neopentilglicol, el 2,2-bis(4-(met)acriloiloxipolietoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-(met)acriloiloxipropoxifenil)propano, el 2,2-bis(4-(met)acriloiloxipolipropoxifenil)propano, un éster del ácido di(met)acrílico y un aducto hidrogenado del óxido del bisfenol A etileno, el polietoxidi(met)acrilato de dimetiloltricitododecano, el tri(met)acrilato de trimetilolpropano, el producto de la reacción entre el óxido del bisfenol A etileno o el aducto del óxido de propileno con el (met)acrilato de glicidilo y el producto de la reacción entre el óxido hidrogenado del bisfenol A etileno o el aducto del óxido de propileno con el (met)acrilato de glicidilo.

55

60

65