



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 337 018**

51 Int. Cl.:

C07D 311/94 (2006.01) **C07D 405/10** (2006.01)
C07D 409/04 (2006.01) **C07D 451/02** (2006.01)
C07D 453/02 (2006.01) **C07D 491/20** (2006.01)
C07D 491/107 (2006.01) **C07D 495/10** (2006.01)
C09K 9/02 (2006.01) **G03C 1/73** (2006.01)
G02B 1/04 (2006.01) **C07D 491/10** (2006.01)
C07D 493/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **00985992 .7**

96 Fecha de presentación : **28.12.2000**

97 Número de publicación de la solicitud: **1184379**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.03.2002**

54

Título: **Compuesto de cromeno.**

30

Prioridad: **21.02.2000 JP 2000-42682**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
20.04.2010

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
20.04.2010

73

Titular/es: **Tokuyama Corporation**
1-1 Mikage-cho
Shunan-shi, Yamaguchi-ken 745-8648, JP

72

Inventor/es: **Izumi, Shinobu;**
Kawabata, Yuichiro;
Takeda, Yasuko;
Momoda, Junji y
Nagoh, Hironobu

74

Agente: **Manresa Val, Manuel**

ES 2 337 018 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

Compuesto de cromo.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de cromo y a la utilización de los compuestos de cromo.

Técnicas anteriores

10

El fotocromismo es una acción reversible de un compuesto que cambia rápidamente de color cuando se ve irradiado con luz que comprende rayos ultravioleta y recupera su color inicial cuando no se continúa irradiando con luz pero se dispone en una zona oscura. El compuesto que presenta dicha propiedad se denomina compuesto fotocromico. Hasta la fecha se han sintetizado diversos compuestos. Entre dichos compuestos fotocromicos, los compuestos de

15

15 cromo presentan una excelente resistencia a la luz y desarrollan unos colores con una amplia variedad de tonalidades tales como el color amarillo hasta el color azul, y se han estudiado con interés en los últimos años. Algunos de los compuestos de cromo que se han desarrollado ya se han utilizado como materiales fotocromicos para lentes fotocromicas orgánicas.

20

20 Las lentes fotocromicas orgánicas comprenden una lente que desarrolla color en un entorno en el que cuando se irradia con rayos ultravioleta tal como en los exteriores y se puede utilizar como gafas de sol, y pierde su color volviendo a su estado incoloro o ligeramente coloreado en un entorno en el que se irradia con rayos ultravioleta débiles tal como en los espacios cerrados. Las lentes fotocromicas orgánicas han de satisfacer determinados requisitos tal como desarrollar un color rápida y densamente cuando se irradian con rayos ultravioleta y perder rápidamente la

25

25 coloración al interrumpir la irradiación con rayos ultravioleta es decir que no presentan color tras la decoloración, y presentar una resistencia excelente a la luz.

30

30 Algunos compuestos de cromo encontrados hasta el momento presentan unas propiedades fotocromicas excelentes tales como un desarrollo del color y una velocidad de decoloración rápidos, y una densidad de color elevada en una disolución. Cuando se dispersan en una matriz macromolecular tal como un material de plástico, sin embargo, el compuesto de cromo deja de presentar sus excelentes propiedades fotocromicas en un grado suficiente, surgiendo problemas tales como una inferior densidad de color, una disminución de la velocidad de decoloración y una menor resistencia a la luz. Dichos problemas aparecen claramente cuando el compuesto de cromo se dispersa en una matriz macromolecular rígida, deteriorándose la velocidad de decoloración hasta un nivel evidente. No se conoce un procedi-

35

35 miento para resolver con efectividad los problemas anteriores y no se conoce, tampoco, un compuesto de cromo que se pueda dispersar en una lente de plástico y que presente una gran resistencia y dureza para presentar las propiedades fotocromicas en un grado suficiente.

40

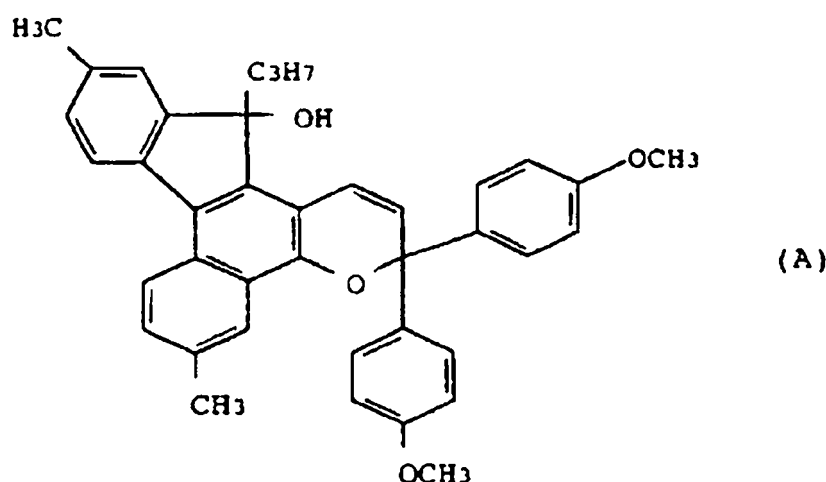
40 Por ejemplo, en la descripción detallada de la solicitud de patente PCT WO 96/14596 se da a conocer un compuesto de cromo representado por la fórmula siguiente (A),

45

50

55

60



65

65 Cuando se dispersa en una matriz macromolecular, sin embargo, el compuesto de cromo anterior presenta una baja sensibilidad de desarrollo del color, una baja velocidad de decoloración y presenta color (denominado asimismo coloración de deterioro) incluso en un estado en que no se irradia con luz cuando se utiliza como, por ejemplo, material fotocromico durante períodos prolongados de tiempo y, además, desarrolla un color con una densidad reducida cuando se irradia con luz.

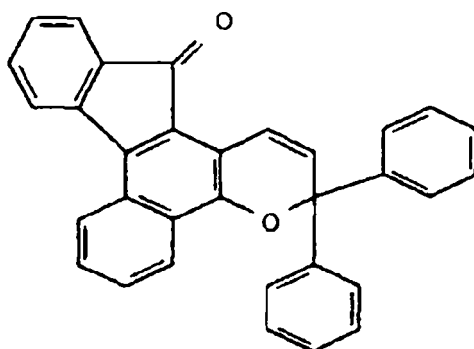
ES 2 337 018 T3

En la descripción detallada de la solicitud de patente PCT WO 97/48762 se da a conocer un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (B),

5

10

15



(B)

Sin embargo, dicho compuesto de cromeno presenta, también el problema de una velocidad lenta de decoloración cuando se dispersa en una matriz macromolecular.

20

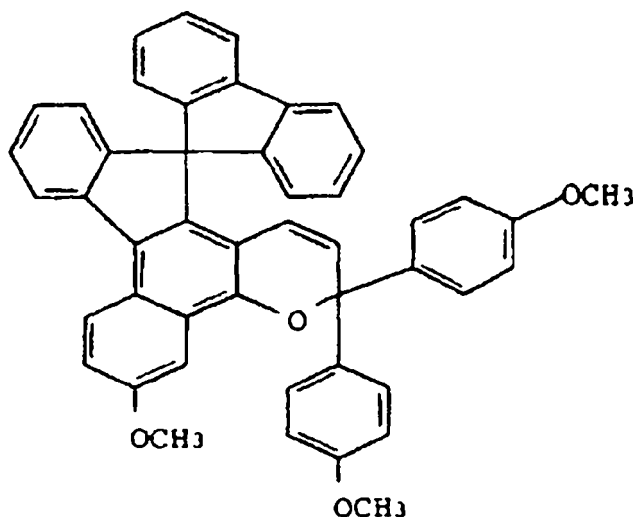
Además, la publicación de patente alemana DE 19902771A1 da a conocer un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (C),

25

30

35

40



(C)

45

Cuando se dispersa en una matriz macromolecular, sin embargo, el compuesto de cromeno anterior presenta una velocidad de decoloración de un nivel insatisfactorio.

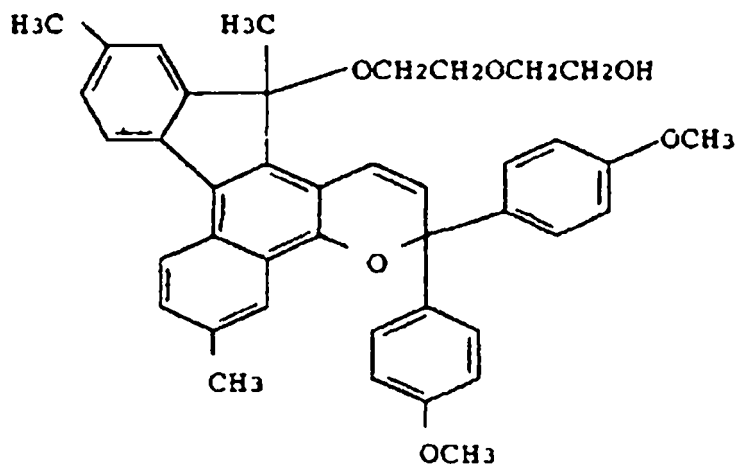
La patente US n.º 6113814 da a conocer un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (D),

50

55

60

65



(D)

que presenta un grupo polialquilenoxi con un grupo polimerizable enlazado en un extremo del mismo de tal modo que se pueda copolimerizar con un monómero que actúa de matriz macromolecular.

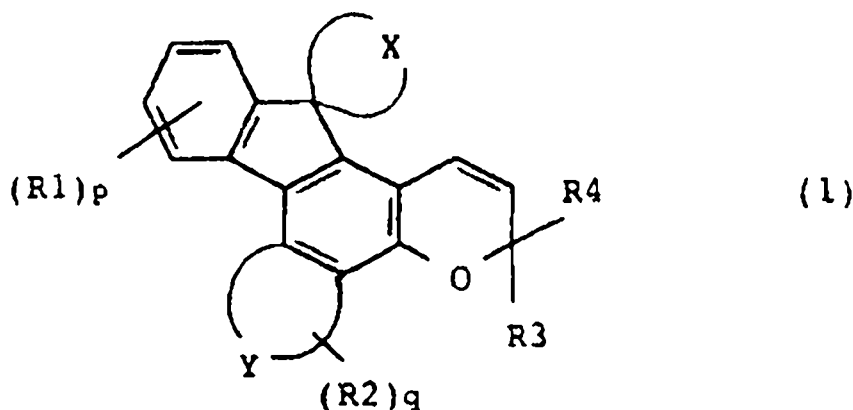
Dicho compuesto, sin embargo, presenta el problema de una velocidad lenta de decoloración cuando se copolimeriza con un monómero que proporciona una dureza elevada o se dispersa en una matriz macromolecular que presenta una dureza elevada.

5 Descripción de la invención

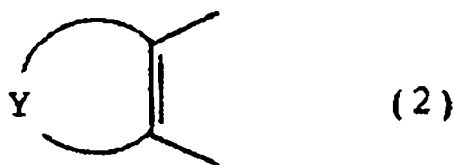
Constituye, por lo tanto un objetivo de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que, cuando se disperse en una matriz macromolecular, presente unas propiedades fotocromicas mejoradas, una sensibilidad elevada de desarrollo del color, una velocidad elevada de decoloración, una coloración inferior de deterioro, y que permita que las propiedades fotocromicas se vean poco deterioradas, lo que se representa por una disminución de la densidad de color, es decir que presente las propiedades fotocromicas al mismo tiempo que mantiene una resistencia excelente a la luz.

Los presentes inventores han realizado un estudio exhaustivo a fin desarrollar un compuesto de cromeno que presente unas propiedades fotocromicas excelentes en una matriz macromolecular Como resultado de dio los presentes inventores han descubierto un nuevo compuesto de cromeno que presenta una sensibilidad elevada de desarrollo del color y una densidad elevada de color, incluso cuando se dispersa en una matriz macromolecular, y que presenta una elevada velocidad de decoloración, menor coloración de deterioro y presenta las propiedades fotocromicas al mismo tiempo que mantiene una resistencia excelente a la luz, y han completado la presente invención.

Es decir la presente invención se refiere a un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula general (1),



en la que un grupo representado mediante la fórmula siguiente (2),

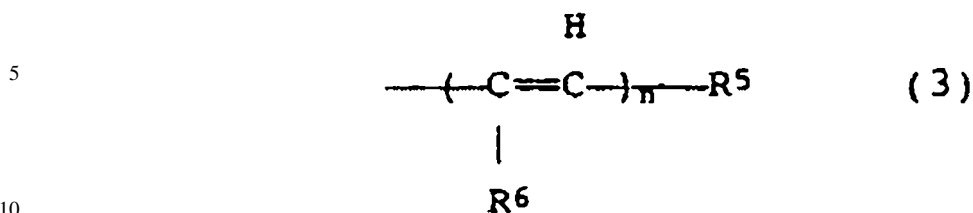


es un grupo hidrocarbúrico aromático o un grupo heterocíclico insaturado;

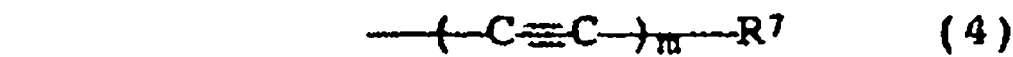
R¹ es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo trifluometilo, un grupo alcoxi, un grupo alcocarbonilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido un grupo ciano, un grupo nitro, un átomo halógeno un grupo aralquilo, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno y al anillo de indeno unidos entre sí, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, y p es un número entero comprendido entre 0 y 3;

R² es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo trifluometilo, un grupo alcoxi, un grupo alcocarbonilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un átomo halógeno, un grupo aralquilo, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno y al anillo representado por la fórmula anterior (2) se enlazan entre sí, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, y q es un número entero comprendido entre 0 y 3;

R³ y R⁴ son, independientemente entre sí, un grupo representado por la fórmula siguiente (3),

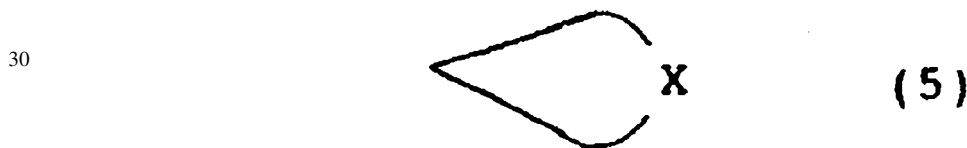


15 en la que R⁵ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, R⁶ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo halógeno, y n es un número entero comprendido entre 1 y 3, un grupo representado por la fórmula siguiente (4),



25 en la que R⁷ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, y m es un número entero comprendido entre 1 y 3, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir o un grupo alquilo, o R³ y R⁴ entre sí constituyen un anillo hidrocarbúrico alifático o un anillo hidrocarbúrico aromático; y

30 el grupo cíclico con enlace espiro en la primera posición del anillo de indeno representado por la fórmula siguiente (5),



45 es un grupo cíclico hidrocarbúrico alifático que es un anillo monocíclico sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 20 en el anillo.

50 El compuesto de cromeno según la presente invención, no presenta en las moléculas del mismo ningún grupo polialquilenoxi con un grupo polimerizable enlazado en el extremo del mismo. Por lo tanto cuando se mezcla el compuesto de cromeno con, por ejemplo, un monómero a polimerizar de tal modo que se disperse en una matriz macromolecular con una dureza elevada disminuye ligeramente el movimiento molecular, y la isomerización tiene lugar suavemente, sin provocar un gran descenso en la velocidad de decoloración.

55 Entre los compuestos de cromeno de la presente invención mencionados anteriormente, presenta una velocidad elevada de decoloración el compuesto de cromeno en el que un grupo cíclico con enlace espiro en la primera posición del anillo de indeno representado por la fórmula anterior (5) es ① un grupo cíclico hidrocarbúrico alifático que consiste en un anillo monocíclico sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 15 en el anillo.

60 La presente invención proporciona además, un material fotocromico que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención mencionado anteriormente. Entre los materiales fotocromicos, aquellos que contienen un estabilizador de rayos ultravioleta presentan una resistencia a la luz particularmente elevada.

65 El compuesto de cromeno de la presente invención o el material fotocromico de la presente invención presenta unas propiedades fotocromicas excelentes incluso cuando se dispersa en una matriz macromolecular y, en particular, en una matriz macromolecular que presenta una dureza elevada y, por lo tanto se puede utilizar ventajosamente como material óptico fotocromico. De este modo el material óptico fotocromico que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención en la matriz macromolecular y, en particular, aquel en el que la matriz macromolecular presenta una dureza en la escala de Rockwell comprendida entre 80 y 120, resulta útil como material óptico tal como unas lentes para gafas que requieran resistencia mecánica.

Dicho material óptico se puede obtener mediante polimerización y endurecimiento, por ejemplo, un monómero polimerizable y una composición fotocromica endurecible de la presente invención que contenga un material fotocromico de la presente invención.

Además, el material fotocromico de la presente invención presenta una densidad de color elevada y una resistencia elevada al color y, por lo tanto, presenta unas propiedades fotocromicas excelentes incluso cuando se dispersa en una matriz macromolecular que presente un espesor reducido, tal como una película. Por ejemplo, se lamina una capa que comprenda el material fotocromico de la presente invención en por lo menos una superficie de la lente para obtener una lente fotocromica excelente.

La presente invención proporciona asimismo:

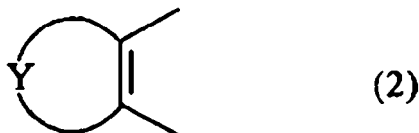
- Un material óptico fotocromico que comprende un material fotocromico de la presente invención;
- un material óptico fotocromico obtenido al dispersar el material fotocromico de la presente invención en una matriz macromolecular;
- una composición fotocromica endurecible que comprende un monómero polimerizable y un material fotocromico de la presente invención; y
- una lente fotocromica obtenida al laminar una capa que contiene un material fotocromico de la presente invención en por lo menos una superficie de la lente.

Breve descripción del dibujo

El dibujo es un espectro de resonancia magnética nuclear protónica de un compuesto del Ejemplo 1.

Mejor modo de realización de la invención

En la fórmula general (1) mencionada anteriormente, el grupo representado por la fórmula siguiente (2),



es un grupo hidrocarbúrico aromático o un grupo heterocíclico insaturado.

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo hidrocarbúrico aromático anterior presenta preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18. Los ejemplos preferidos de grupo hidrocarbúrico aromático comprenden el grupo fenileno, el grupo naftileno, el grupo fenantreno, el grupo tolileno y el grupo xileno que presentan un anillo de benceno o un anillo condensado de 2 a 4 anillos de benceno.

No existe una limitación particular por lo que se refiere al grupo heterocíclico insaturado. Preferentemente, sin embargo, el grupo heterocíclico insaturado es un anillo de 5 elementos, un anillo de 6 elementos que comprende un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno o un grupo heterocíclico de los mismos condensado con un anillo de benceno. Los ejemplos preferidos de grupo heterocíclico insaturado comprenden los grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno tales como el grupo piridileno, el grupo quinolileno, el grupo pirrolileno y el grupo indolileno, grupos heterocíclicos que contienen oxígeno tales como el grupo furileno y el grupo benzofurileno, y grupos heterocíclicos que contienen azufre tales como el grupo tienileno y el grupo benzotienileno.

En el grupo hidrocarbúrico aromático y en el grupo heterocíclico insaturado además, un número de átomos de hidrógeno comprendido entre 1 y 3 puede estar sustituido por R^2 . En este caso, R^2 es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo trifluorometilo, un grupo alcoxi, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino un grupo amino sustituido un grupo ciano, un grupo nitro, un átomo halógeno un grupo aralquilo, un grupo arilo sustituido o sin sustituir un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno y un anillo del grupo representado por la fórmula anterior (2) se enlazan entre sí, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático.

A continuación se describen los grupos distintos del grupo hidroxilo el grupo trifluorometilo, el grupo carboxilo el grupo hidroximetilo, el grupo amino el grupo ciano el grupo nitro, cuyas estructuras resultan conocidas.

A pesar de que no existe una limitación particular, se pretende que el grupo alquilo R^2 presente generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4. Los ejemplos preferidos de 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.

ES 2 337 018 T3

A pesar de que no existe una limitación particular, se pretende que el grupo alcoxi presente generalmente un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5. Los ejemplos preferidos de grupo alcoxi comprenden el grupo metoxi, el grupo etoxi, el grupo n-propoxi, el grupo isopropoxi, el grupo n-butoxi, el grupo sec-butoxi y el grupo t-butoxi.

5

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alcoxicarbonilo presenta habitualmente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 6. Los ejemplos preferidos de grupo alcoxicarbonilo comprenden el grupo metoxicarbonilo, el grupo etoxicarbonilo, el grupo n-propoxicarbonilo, el grupo isopropoxicarbonilo, el grupo n-butoxicarbonilo, el grupo sec-butoxicarbonilo y el grupo t-butoxicarbonilo.

10

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alcoximetilo presenta habitualmente un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 6. Los ejemplos preferidos de grupo alcoximetilo comprenden el grupo metoximetilo, el grupo etoximetilo, el grupo n-propoximetilo, el grupo isopropoximetilo, el grupo n-butoximetilo, el grupo sec-butoximetilo y el grupo t-butoximetilo.

15

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo aralcoxi presenta preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10. Los ejemplos preferidos de grupo aralcoxi comprenden el grupo fenoxi y el grupo naftoxi.

20

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo amino sustituido presenta preferentemente un grupo alquilo o un grupo arilo como sustituyente, tal como un grupo alquilamino, un grupo dialquilamino, un grupo arilamino y un grupo diarilamino. Los ejemplos preferidos de grupo amino sustituido comprenden el grupo metilamino, el grupo etilamino, el grupo fenilamino, el grupo dimetilamino, el grupo dietilamino y el grupo difenilamino.

25

Se pueden presentar a título de ejemplo, como átomo halógeno el átomo de flúor, el átomo de doro, el átomo de bromo y el átomo de yodo.

30

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo aralquilo presenta preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 11. Los ejemplos preferidos del grupo aralquilo comprenden el grupo bencilo, el grupo feniletilo, el grupo fenilpropilo y el grupo fenilbutilo.

35

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo arilo sin sustituir presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10. Los ejemplos preferidos del grupo arilo sin sustituir comprenden el grupo fenilo y el grupo naftilo.

40

El grupo arilo sustituido puede ser uno en que por lo menos uno de los átomos de hidrógeno del grupo arilo se encuentre sustituido por un sustituyente. Tal como anteriormente, el sustituyente en este caso será un grupo hidroxilo un grupo alquilo, un grupo trifluometilo, un grupo alcoxi, un grupo aralcoxi, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carboxilo un grupo alcoximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo amino un grupo amino sustituido un grupo ciano un grupo nitro, un átomo halógeno un grupo arilo o un grupo aralquilo así como un grupo heteroarilo un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno se encuentra enlazado con el grupo arilo un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático {del mismo modo que el grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que se describirá posteriormente que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se encuentra enlazado a un anillo representado por la fórmula anterior (2) con la excepción de que se enlaza a un anillo del grupo arilo o es el mismo grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático; ello también resulta válido en la siguiente descripción con independencia del anillo o grupo que se enlaza}.

50

A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo heteroarilo sin sustituir presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 12. Los ejemplos concretos del grupo comprenden el grupo tienilo, el grupo furilo, el grupo pirrolinilo, el grupo piridilo, el grupo benzotienilo, el grupo benzofuranilo y el grupo benzopirrolinilo.

55

Como grupo heteroarilo sustituido, se puede mencionar a título de ejemplo uno en el que por lo menos un átomo de hidrógeno del grupo heterocíclico sin sustituir se ha sustituido mediante un sustituyente. El sustituyente en este caso puede ser el mismo sustituyente del grupo arilo sustituido mencionado anteriormente.

60

No existe una limitación particular sobre el grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta el átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se enlaza a un anillo del grupo representado mediante la fórmula anterior (2), o sobre el grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o con un anillo heterocíclico aromático. Sin embargo, se pretende el grupo heterocíclico esté constituido por un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10 y, en particular, entre 2 y 6. El anillo heterocíclico puede comprender un heteroátomo, además del átomo de nitrógeno, enlazado al anillo del grupo representado por la fórmula anterior (2). A pesar de que no existe una limitación particular sobre el heteroátomo, se pretende utilizar un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno. Como sustituyente del grupo, se pueden mencionar a título de ejemplo los mismos sustituyentes mencionados anteriormente para el grupo arilo sustituido.

65

ES 2 337 018 T3

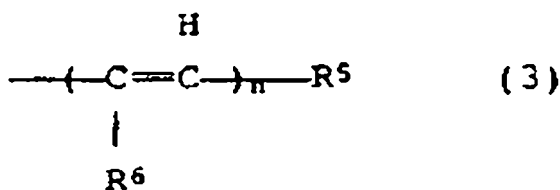
A continuación se describirán unos ejemplos concretos de grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta el átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se enlaza a un anillo del grupo representado mediante la fórmula anterior (2), o ejemplos concretos de grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o con un anillo heterocíclico aromático. Es decir, los ejemplos comprenden el grupo morfolino, el grupo piperidino, el grupo hexametenimino, el grupo tiomorfolino, el grupo pirrolilo, el grupo tetrahidroquinolilo, el grupo carbazol, el grupo indol, el grupo pirrolidinilo, el grupo piperadino, el grupo N-metilpiperadino y el grupo indolinilo.

q es un número entero comprendido entre 0 y 3 y representa el número de sustituyentes R². No existe limitación sobre la posición en la que R² se enlaza y no existe, tampoco, limitación sobre el número total de posiciones. Sin embargo, se pretende que el número de posiciones no sea superior a 2. Cuando q es 2 ó 3, los sustituyentes R² pueden ser distintos entre sí.

En la fórmula general (1) mencionada anteriormente, R¹ es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo trifluorometilo, un grupo alcoxi, un grupo aralcoxi, un grupo alcocarbonilo, un grupo carboxilo, un grupo alcóximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un átomo halógeno, un grupo aralquilo, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se enlaza con un anillo indeno, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático. Como grupos, se pueden mencionar a título de ejemplo los representados por R².

p, que representa el número de sustituyentes R¹ es un número entero comprendido entre 0 y 3. No existe limitación sobre la posición en la que R¹ se enlaza y no existe, tampoco, limitación sobre el número total de posiciones. Sin embargo, se pretende que el número de posiciones no sea superior a 2. Cuando p es 2 ó 3, los sustituyentes R¹ pueden ser distintos entre sí.

En la fórmula general (1) mencionada anteriormente, R³ y R⁴ son, independientemente entre sí, un grupo representado mediante la fórmula siguiente (3),



en la que R⁵ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, R⁶ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo halógeno, y n es un número entero comprendido entre 1 y 3,

un grupo representado por la fórmula siguiente (4),



en la que R⁷ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, y m es un número entero comprendido entre 1 y 3,

un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir o un grupo alquilo.

Además, sin limitarse únicamente a ello, R³ y R⁴ constituyen entre sí un anillo hidrocarbúrico alifático o un anillo hidrocarbúrico aromático.

En la fórmula anterior (3), R⁵ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir. Como grupo arilo sustituido o sin sustituir, se pueden mencionar a título de ejemplo los mismos grupos arilo sustituidos o sin sustituir indicados mediante R¹ y R².

En el grupo arilo sustituido, no existe una limitación particular sobre la posición en la que se enlaza el sustituyente y tampoco existe una limitación particular sobre el número total de posiciones. Cuando el grupo arilo es, sin embargo un grupo fenilo, se prefieren la tercera posición o la cuarta posición y, cuando el grupo arilo es un grupo naftilo, se prefieren la cuarta posición o la sexta posición.

ES 2 337 018 T3

Aunque no existe una limitación particular, se pretende que el grupo arilo sin sustituir presente un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 12. Los ejemplos concretos comprenden el grupo tienilo, el grupo furilo, el grupo pirrolinilo, el grupo piridilo, el grupo benzotienilo, el grupo benzofuranilo y el grupo benzopirrolinilo. Como grupo heteroarilo sustituido, además, se puede mencionar a título de ejemplo uno en el que dos o más átomos de hidrógeno del grupo heterocíclico sin sustituir se han sustituido mediante los mismos grupos sustituyentes del grupo arilo sustituido de R^1 o R^2 . No existe una limitación particular sobre la posición en la que dichos sustituyentes se enlazan y tampoco existe una limitación particular sobre el número total de los mismos.

En la fórmula anterior (3), R^6 es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo halógeno. Los ejemplos preferidos de grupo alquilo comprenden el grupo metilo, el grupo etilo y el grupo propilo. Los ejemplos concretos de átomo halógeno comprenden el átomo de flúor, el átomo de cloro, el átomo de bromo y el átomo de yodo.

En la fórmula anterior (3), n es un número entero comprendido entre 1 y 3. Sin embargo, se pretende que n sea 1 desde el punto de vista de la obtención de los materiales iniciales.

Los ejemplos concretos del grupo representados por la fórmula anterior (3) comprenden el grupo feniletinilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-(N,N-dietilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, el grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, el grupo (4-eurolidinofenil)-etenilo, el grupo (4-metoxifenil)-etenilo, el grupo (4-metilfenil)-etenilo, el grupo (2-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo (2-metoxifenil)-etenilo, el grupo fenil-1-metiletinilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-metiletinilo, el grupo (4-metoxifenil)-1-metiletinilo, el grupo fenil-1-fluoroetenilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo, el grupo 2-tienil-etenilo, el grupo 2-furil-etenilo, el grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenilo, el grupo 2-benzotieniletinilo, el grupo 2-benzofuranil-etenil y el grupo 2-(N-metil)indolil-etenilo.

En la fórmula anterior (4), R^7 es un grupo arilo sustituido o sin sustituir o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir. Dichos grupos son los mismos que se han indicado mediante R^5 .

En la fórmula anterior (4), no existe una limitación particular sobre m , que es un número entero comprendido entre 1 y 3. Se pretende, sin embargo, que m sea 1 desde el punto de vista de la facilidad para obtener de los materiales iniciales.

Los ejemplos concretos del grupo representado mediante la fórmula anterior (4) comprenden el grupo feniletinilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etinilo, el grupo (4-(N,N-dietilamino)fenil)-etinilo, el grupo (4-morfolinofenil)-etinilo, el grupo (4-piperidinofenil)-etinilo, el grupo (4-eurolidinofenil)-etinilo, el grupo (4-metoxifenil)-etinilo, el grupo (4-metilfenil)-etinilo, (2-(N,N-dimetilaminofenil)-etinilo, el grupo (2-metoxifenil)-etinilo, el grupo 2-tienil-etinilo, el grupo 2-furil-etinilo, el grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etinilo, el grupo 2-benzotienil-etinilo, el grupo 2-benzofuranil-etinil y el grupo 2-(N-metil)indolil-etinilo.

Además, el grupo arilo sustituido o sin sustituir o el grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir representados mediante R^3 y R^4 son los mismos que los grupos representados mediante R^6 .

Los grupos alquilo representados mediante R^3 y R^4 son los mismos que los grupos representados mediante R^1 .

No existe una limitación particular sobre el anillo hidrocarbúrico alifático formado por R^3 y R^4 entre sí. Sin embargo, los ejemplos preferidos comprenden el anillo de adamantilideno, el anillo de bicliclonilideno y el anillo de norbornilideno.

No existe una limitación particular sobre el anillo hidrocarbúrico aromático formado por R^3 y R^4 entre sí. Sin embargo, se puede mencionar a título de ejemplo un anillo de fluoreno como anillo preferido.

En este caso se prefiere que tanto R^3 como R^4 sean un grupo arilo sustituido o sin sustituir o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, o un grupo que presente dichos grupos.

Se pretende en particular que por lo menos uno de entre R^3 y R^4 sea uno de los grupos descritos a continuación en cualquiera de los apartados (i) a (ix); es decir,

- (i) un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta un grupo amino como sustituyente;
- (ii) un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se encuentra enlazado al grupo arilo o al grupo heteroarilo;
- (iii) un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico del apartado (ii) anterior se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o con un anillo heterocíclico aromático;

ES 2 337 018 T3

- (iv) un grupo representado por la fórmula (3) en la que R^5 es un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta un grupo amino sustituido como sustituyente;
- (v) un grupo representado por la fórmula (3) en la que R^5 es un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se encuentra enlazado al grupo arilo o al grupo heteroarilo;
- (vi) un grupo representado por la fórmula (3) en la que R^5 es un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico en el apartado (v) anterior se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o con un anillo heterocíclico aromático;
- (vii) un grupo representado por la fórmula (4) en la que R^7 es un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta un grupo amino sustituido como sustituyente;
- (viii) un grupo representado por la fórmula (4) en la que R^7 es un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y en el que el átomo de nitrógeno se encuentra enlazado al grupo arilo o al grupo heteroarilo; o
- (ix) un grupo representado por la fórmula (4) en la que R^7 es un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico en el apartado (viii) anterior se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o con un anillo heterocíclico aromático.

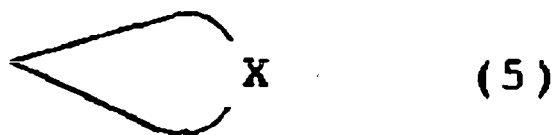
En los grupos arilo sustituidos descritos anteriormente en los apartados (i) a (iii), no existe una limitación particular sobre las posiciones en las que se sustituye el sustituyente y tampoco existe limitación sobre el número total de posiciones. Cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, sin embargo, se pretende que la posición de la sustitución sea la tercera posición o en la cuarta posición y que el número de la posición sea uno. Los ejemplos preferidos de grupo arilo sustituido comprenden el grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-n-propilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-diisopropilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-n-butilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, el grupo 4-morfolinofenilo, el grupo 4-piperidinofenilo, el grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo, el grupo 4-tiomorfolinofenilo y el grupo 4-piperidinofenilo.

En los grupos heteroarilo sustituidos descritos anteriormente en los apartados (i) a (iii), además, no existe una limitación particular por lo que se refiere a la posición en la que se sustituye el sustituyente y tampoco existe limitación sobre el número total de posiciones. Sin embargo, se pretende que el número de la posición sea 1. Los ejemplos preferidos de grupo heteroarilo sustituido comprenden el grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, el grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, el grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, el grupo 4-morfolinopirrolinilo, el grupo 6-piperidinobenzotienilo y el grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

En el grupo representado mediante la fórmula (3) mencionada en los apartados (iv) a (vi) anteriores, además, R^5 de la fórmula (3) es el mismo grupo arilo sustituido o grupo heteroarilo sustituido de los apartados (i) a (iii) anteriores. Los ejemplos preferidos de grupo representado por la fórmula (3) comprenden el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-(N,N-dietilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, el grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, el grupo (4-eurolidinofenil)-etenilo, el grupo (2-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-metiletlenilo y el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo.

En los grupos representados mediante la fórmula (4) mencionada en los apartados (vii) a (ix) anteriores, R^7 de la fórmula (4) representa los mismos grupos arilo sustituidos o grupos heteroarilo sustituidos de los apartados (i) a (iii) anteriores. Los ejemplos preferidos de grupo representado por la fórmula (4) comprenden el grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-(N,N-dietilamino)fenil)-etenilo, el grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, el grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, el grupo (4-eurolidinofenil)-etenilo, el grupo (2-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, el grupo 2-(N-metil)indolil-etenilo y el grupo (4-(N-metilpiperadino)fenil)-etenilo.

En el grupo representado mediante la fórmula (1) mencionada anteriormente, el grupo cíclico representado mediante la fórmula siguiente (5),



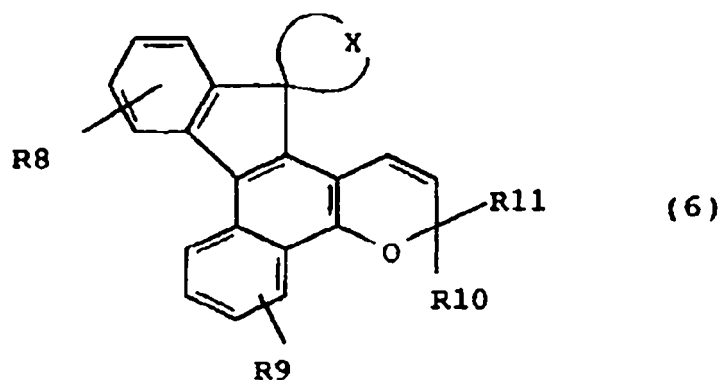
ES 2 337 018 T3

presenta un átomo de carbono (carbono espiro) como átomo espiro, siendo el carbono espiro un átomo de carbono en la primera posición del anillo indeno de la fórmula general (1) mencionada anteriormente para formar un enlace espiro en dicha posición.

5 En la fórmula general (1) mencionada anteriormente, el grupo cíclico representado por la fórmula siguiente (5), es (a) un grupo cíclico hidrocarbúrico alifático que es un anillo monocíclico sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 20 en el anillo.

Los ejemplos concretos de anillo hidrocarbúrico alifático comprenden, como grupos monocíclicos, anillos que
10 presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 15, tales como ciclobutano, el anillo ciclopentano, el anillo ciclohexano, el anillo cicloheptano, el anillo ciclooctano, el anillo ciclónonano, el anillo ciclodecano, el anillo cicloundecano, el anillo ciclododecano, el grupo ciclotridecano, el grupo ciclopentadecano y el grupo 2,4,6-ciclopentatrieno. Se reduce la velocidad de decoloración cuando el número de átomos de carbono se encuentra comprendido entre 4 y 6. El carbono espiro que está unido mediante enlace espiro al anillo indeno se puede encontrar en cualquier posición del anillo hidrocarbúrico alifático. Además, los grupos representados por R¹ que se pueden mencionar a título de ejemplo son el grupo alquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo amino sustituido, el grupo aralquilo sustituido o sin sustituir y el grupo arilo sustituido o sin sustituir que se puede sustituir por el anillo hidrocarbúrico alifático. Como grupo arilo sustituido o sin sustituir, se puede mencionar preferentemente en particular a título de ejemplo el grupo arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10, tales como el grupo fenilo o el grupo naftilo. No existe una limitación particular por lo que se refiere a la posición de la sustitución o sobre el número total de posiciones. Entre dichos grupos cíclicos se pretende en particular, desde el punto de vista de mejorar la velocidad de decoloración, utilizar ① un grupo cíclico hidrocarbúrico alifático que sea un anillo monocíclico sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 15 en el anillo. Además, aquellos que
20 presenten un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 10 se utilizan preferentemente en particular ya que actúan mejorando la velocidad de decoloración.

Desde el punto de vista de los efectos según la presente invención, se pretende que el compuesto de cromeno que presenta un grupo cíclico representado en la fórmula (5) mencionada anteriormente tal como se describe en (a), y el representado por la fórmula siguiente (6),



50 en la que R⁸ y R⁹ son, independientemente entre sí, grupos trifluometilo, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos alcocarbonilo, grupos carboxilo, grupos alcoximetilo, grupos hidroximetilo, grupos aralcoxi, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos arilo sustituidos o sin sustituir, átomos halógenos, grupos aralquilo, grupos heterocíclicos sustituidos o sin sustituir que presentan un átomo de nitrógeno como heteroátomo en los que el átomo de nitrógeno se enlaza a un anillo indeno o a un anillo naftaleno, o grupos heterocíclicos condensados en los que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, R¹⁰ y R¹¹ son, independientemente entre sí, grupos arilo sustituidos o sin sustituir, o grupos heteroarilo sustituidos o sin sustituir, y el grupo cíclico representado por la fórmula (5) mencionada anteriormente es ① un grupo cíclico hidrocarbúrico alifático que es un grupo monocíclico sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 15 en el anillo y, en particular, R¹⁰ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo que presenta un grupo amino como sustituyente; un grupo arilo o un grupo heteroarilo que presenta, como sustituyente un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno se enlaza a un grupo arilo o a un grupo heteroarilo, o un grupo arilo sustituido o un grupo heteroarilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, presentando el grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno se enlaza al grupo arilo o al grupo heteroarilo.

65 Los ejemplos concretos de compuesto de cromeno son tal como se describe a continuación.

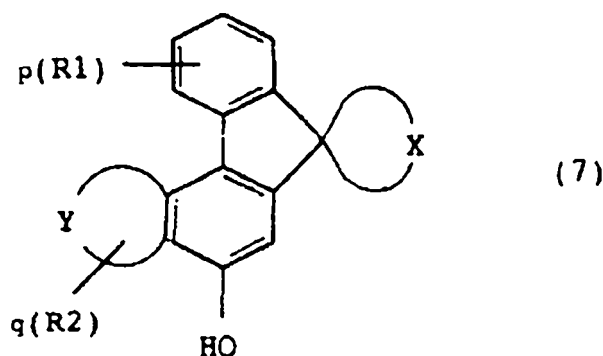
ES 2 337 018 T3

Los compuestos de cromeno representados mediante la fórmula general (1) de la presente invención mencionada anteriormente existen como un sólido o un líquido viscoso que es incoloro o de color amarillo claro a una temperatura normal y bajo una presión, y dio se puede confirmar mediante los medios siguientes (a) a (c).

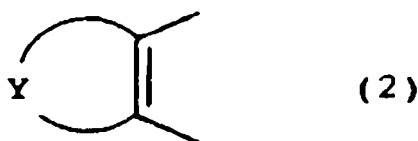
- 5 (a) Un espectro de resonancia magnética nuclear protónica ($^1\text{H-NMR}$) indica unos picos que se basan en los protones aromáticos y los protones de un grupo alqueno aparecen próximos a δ : entre 5,0 y 9,0 ppm, con los picos basados en los protones de un grupo alquilo y de un grupo alquileno próximos a δ : entre 1,0 y 4,0 ppm. Además, se puede conocer el número de protones de los grupos enlazados comparando las intensidades de sus espectros.
- 10 (b) La composición de un producto correspondiente se puede determinar mediante análisis elemental.
- 15 (c) Un espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C ($^{13}\text{C-NMR}$) indica unos picos que se basan en los átomos de carbono y un hidrocarburo aromático próximo a δ : entre 110 y 160 ppm, picos basados en los átomos de carbono de un alqueno y un alquino próximos a δ : entre 80 y 140 ppm, y los picos basados en los átomos de carbono de un grupo alquilo y un grupo alquileno próximos a δ : entre 20 y 80 ppm.

20 No existe una limitación particular sobre el procedimiento de preparación de los compuestos de cromeno representados mediante la fórmula general (1) y se puede utilizar cualquier procedimiento de síntesis. A continuación se describen los procedimientos representativos que se utilizan habitualmente de un modo ventajoso.

25 Un procedimiento de reacción de un derivado del hidroxifluoreno representado mediante la fórmula general siguiente (7),

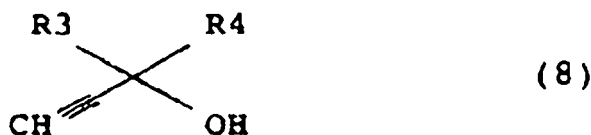


40 en la que R^1 , R^2 , un grupo cíclico que contiene X (corresponde al grupo cíclico representado mediante la fórmula general (5) mencionada anteriormente), p, q y un grupo representado por la fórmula siguiente,



tal como se ha definido en la fórmula general (1) mencionada anteriormente,

con un derivado del alcohol propargílico representado mediante la fórmula general siguiente,



en la que R^3 y R^4 son tal como se han definido en la fórmula general (1) mencionada anteriormente,

65 en presencia de un catalizador ácido.

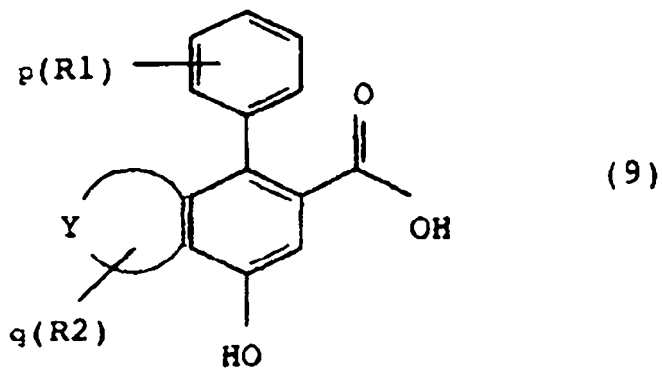
No existe una limitación particular sobre el procedimiento de síntesis del derivado del hidroxifluoreno representado mediante la fórmula general (7) y sobre el procedimiento de síntesis del derivado del alcohol propargílico representado mediante la fórmula general (8) mencionada anteriormente. El derivado del hidroxifluoreno representado mediante la fórmula general (7) se puede sintetizar, por ejemplo, sometiendo un derivado del ácido carboxílico representado

5

10

15

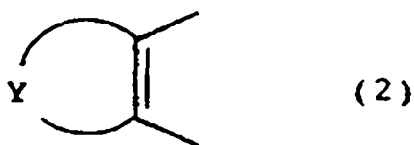
20



en la que R¹, R², p, q y un grupo representado por la fórmula siguiente

25

30



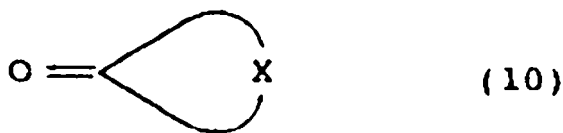
tal como se ha definido en la fórmula general (1) mencionada anteriormente,

35

a la transposición de Curtius, la transposición de Hofmann o la transposición de Lossen para convertir el ácido carboxílico en una amina, convirtiendo una sal de diazonio del mismo en un bromuro del mismo mediante la reacción de Sandmeyer y a continuación el bromuro obtenido se hace reaccionar con magnesio o litio para preparar un reactivo organometálico, haciendo reaccionar el reactivo organometálico con una cetona representada mediante la fórmula siguiente (10),

40

45



en la que un grupo cíclico que contiene X enlazado con el átomo de oxígeno (O) es tal como se ha definido en la fórmula general (5) mencionada anteriormente,

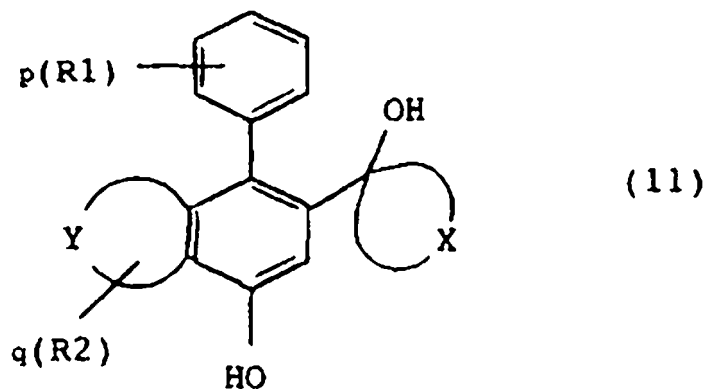
50

a una temperatura comprendida entre -10 y 70°C durante un período comprendido entre 10 minutos y 4 horas para obtener un derivado alcohólico representado mediante la fórmula siguiente (11),

55

60

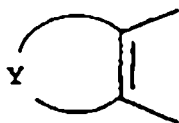
65



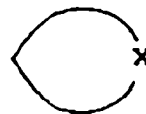
ES 2 337 018 T3

en la que R^1 , R^2 , p, q y unos grupos representados por las fórmulas siguientes,

5



y



10

son tal como se ha definido en la fórmula general (1) mencionada anteriormente,

15

y haciendo reaccionar el derivado del alcohol en unas condiciones neutras a ácidas a una temperatura comprendida entre 10 y 120°C durante un período comprendido entre 20 minutos y 2 horas para convertir el alcohol en una forma espiro. En este caso, cuando se utiliza un derivado de hidroxifluoreno que presenta un sustituyente en un anillo que contiene Y (al que de ahora en adelante se denominará anillo Y en la presente memoria) del hidroxifluoreno se puede sintetizar un compuesto de cromeno que presente un sustituyente en los anillos Y respectivos.

20

La proporción de la reacción entre el reactivo organometálico que se prepara con la cetona representada mediante la fórmula anterior (10) se puede seleccionar dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, la proporción de la reacción se selecciona habitualmente de un intervalo comprendido entre 1:10 y 10:1 (proporción molar). La temperatura se encuentra comprendida habitualmente entre -10 y 70°C, y el disolvente preferido que se utiliza es un disolvente orgánico no protónico tal como el éter dietílico, el tetrahydrofurano, el benceno o el tolueno.

25

A continuación, el derivado alcohólico que se ha obtenido se convierte en una forma espiro en unas condiciones neutras a ácidas. Como catalizador, en este caso, se puede utilizar preferentemente el ácido acético el ácido clorhídrico, el ácido sulfúrico el ácido benzenosulfónico, el ácido p-toluenosulfónico o la alúmina ácida en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso por 100 partes en peso del derivado alcohólico representado por la fórmula anterior (11). La temperatura de la reacción se encuentra habitualmente comprendida entre 10 y 120°C, y el disolvente es por ejemplo ácido acético tetrahydrofurano benceno o tolueno.

30

El derivado del alcohol propargílico representado mediante la fórmula general (8) mencionada anteriores se puede sintetizar, por ejemplo, mediante una la reacción de un derivado cetónico que corresponde a la fórmula general (8) anterior con un compuesto metálico de acetileno tal como el acetiluro de litio.

35

El compuesto representado mediante la fórmula general (7) anterior se hace reaccionar con el compuesto representado mediante la fórmula general (8) en presencia de un catalizador ácido de un modo por ejemplo, tal como se ha descrito anteriormente.

40

Es decir la proporción de la reacción entre dichos dos compuestos se selecciona entre un intervalo comprendido entre 1:10 y 10:1 (proporción molar). Como catalizador ácido se utiliza el ácido sulfúrico el ácido benzenosulfónico, el ácido p-toluenosulfónico o la alúmina ácida en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso por una cantidad total 100 partes en peso del compuesto representado por la fórmula anterior (7) y el compuesto representado por la fórmula anterior (8). La temperatura de la reacción se encuentra habitualmente comprendida entre 0 y 200°C, y el disolvente es por ejemplo un disolvente orgánico no protónico tal como la N-metilpirrolidona, la dimetilformamida, el tetrahydrofurano el benceno o el tolueno.

45

No existe una limitación particular sobre el procedimiento de purificación del producto. Por ejemplo, se realiza una purificación en columna de gel de sílice, seguida por la recristalización para purificar el producto.

50

El compuesto de cromeno de la presente invención representado por la fórmula general anterior (1) se disuelve bien en un disolvente orgánico general tal como el tolueno, el cloroformo o el tetrahydrofurano. Cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve en dicho disolvente, el disolvente presenta en líneas generales una acción fotocromática ventajosa; es decir, el disolvente es sustancialmente incoloro y transparente, desarrolla rápidamente un color cuando se irradia con la luz solar o rayos ultravioleta y recupera de un modo reversible y rápido su estado inicial incoloro cuando se interrumpe la irradiación con luz.

55

La acción fotocromática mencionada anteriormente del compuesto de cromeno de la presente invención se presenta de un modo similar incluso en una matriz macromolecular sólida. Por lo tanto, se puede utilizar ventajosamente el compuesto de cromeno de la presente invención como material fotocromático para proporcionar propiedades fotocromáticas a la matriz macromolecular. En particular, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta una sensibilidad elevada de desarrollo del color, una densidad de color elevada, una gran velocidad de decoloración y una resistencia elevada a la luz incluso cuando se dispersa en la matriz macromolecular que presenta una dureza elevada según la escala de Rockwell comprendida entre 80 y 120, y es superior a los compuestos de cromeno convencionales en los aspectos anteriores.

65

ES 2 337 018 T3

El compuesto de cromeno de la presente invención resulta útil como material fotocromico para los materiales ópticos que requieren una resistencia mecánica elevada, tal como las lentes fotocromicas de plástico para gafas.

5 Se puede utilizar cualquier matriz macromolecular sólida siempre que permita que el compuesto de cromeno de la presente invención se disperse homogéneamente en la misma. Desde el punto de vista óptico, los ejemplos preferidos comprenden resinas termoplásticas tales como poliácrlato de metilo, el poliácrlato de etilo, el polimetacrilato de metilo, el polimetacrilato de trimetilolpropano y el poliestireno, el poliácrlonitrilo, el alcohol polivinílico, la poliácrlamida, el poli (2-hidroxietilmetacrilato), el polidimetilsiloxano y el policarbonato.

10 Se pueden mencionar asimismo a título de ejemplo los ácidos acrílicos polivalentes y los compuestos de ésteres de ácidos metacrílicos polivalentes tales como el diácrlato de etilenglicol, el dimetacrilato de dietilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato de tetraetilenglicol, el bisglicidil metacrilato de etilenglicol, el bisfenol A dimetacrilato el 2,2-bis(4-metacriloxi-etoxifenil)propano, el 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloxi-etoxifenil)propano el trimetacrilato de trimetilolpropano y el tetrametacrilato de pentaeritritol; compuestos alílicos polivalentes tales como el ftalato de dialilo, el tereftalato de dialilo, el isoftalato de dialilo el tartrato de dialilo, el epoxisuccinato de dialilo, el fumarato de dialilo, el clorendato de dialilo, el hexaftalato de dialilo, el carbonato de dialilo, el carbonato de alildiglicol; compuestos del ácido tioacrílico polivalente y de ácido tiometacrílico polivalente tales como el 1,2-bis(metacriloiltio)etano, el éter de bis(2-acriloiltioetilo) y el 1,4-bis(metacriloiltiometil)benzeno; compuestos de ésteres del ácido acrílico tales y compuestos de ésteres del ácido metacrílico tales como el acrilato de glicidilo, el metacrilato de glicidilo, el metacrilato de β -metilglicidilo, el éter-metacrilato de bisfenol A y monoglicidilo, el 4-glicidiloximetacrilato, el metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxipropilo, el acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxipropilo, el acrilato de 3-(glicidiloxi-2-hidroxipropiloxi)-2-hidroxipropilo y el metacrilato de metoxipolietilenglicol; y resinas termoendurecibles obtenidas mediante la polimerización por radicales de monómeros polifuncionales polimerizables tales como el divinilbenzeno y similares.

25 Se pueden mencionar asimismo a título de ejemplo los copolímeros de dichos monómeros con ácidos carboxílicos insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el ácido maleico anhídrido; compuestos de ésteres del ácido acrílico y el ácido metacrílico tales como el acrilato de metilo, el metacrilato de metilo, el metacrilato de bencilo, el metacrilato de fenilo y el metacrilato de 2-hidroxietilo, el éter metílico del metacrilato de polietilenglicol y el γ -metacriloiloxipropiltrimetoxisilano; compuestos de ésteres del ácido fumárico tales como el fumarato de dietilo y el fumarato de difenilo; compuestos de ésteres del ácido tioacrílico y del ácido tiometacrílico tales como el tioacrilato de metilo, el tioacrilato de bencilo y el tiometacrilato de bencilo; o monómeros monofuncionales polimerizables por radicales como los compuestos de vinilo tales como el estireno, el cloroestireno, el metilestireno, el vinilnaftaleno, el dímero de α -metilestireno, el bromoestireno y el éter alílico de metoxipolietilenglicol.

35 No existe una limitación particular sobre el procedimiento de dispersión del compuesto de cromeno de la presente invención en la matriz macromolecular sólida y se puede utilizar en líneas generales cualquier procedimiento. Por ejemplo, se amasan juntos la resina termoplástica y el compuesto de cromeno en un estado fundido y se dispersan los mismos en una resina. O el compuesto de cromeno se disuelve en el monómero polimerizable, se añade un catalizador de polimerización a los mismos para realizar la polimerización con calor o con luz y se dispersan los mismos en la resina. O se dispersa el compuesto de cromeno en la resina mediante la tinción de las superficies de la resina termoplástica y la resina termoendurecible con el compuesto de cromeno.

45 El compuesto de cromeno de la presente invención se puede utilizar exhaustivamente como material fotocromico y resulta útil en materiales ópticos diversos tales como las lentes fotocromicas de plástico para gafas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, el compuesto de cromeno de la presente invención se puede utilizar en diversos materiales con memoria a sustituir con materiales fotosensibles de sales de plata material para copias, un material fotosensible para impresión, un material con memoria para monitores un material fotosensible para haces de rayos láser y un material fotosensible para holografía. Además, el material fotocromico que utiliza el compuesto de cromeno de la presente invención se puede utilizar asimismo como material de un filtro óptico un material para una pantalla, un actinómetro, un material ornamental, una película de revestimiento etc.

55 Cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se utiliza como material fotocromico se pueden utilizar asimismo aditivos tales como un estabilizador de la luz ultravioleta un absorbente de la luz ultravioleta, un agente tensioactivo, un antioxidante, un agente de eliminación de radicales un agente antiestático un colorante fluorescente, un colorante, un pigmento y un perfume a fin de aumentar la resistencia a la luz del compuesto fotocromico aumentar la velocidad de desarrollo del color y mejorar la velocidad de decoloración. Como aditivos se pueden utilizar los compuestos conocidos sin limitación alguna. Tampoco existe limitación sobre la forma de utilización. Sin embargo, se pretende generalmente que se utilicen ambos en un medio líquido en que los dos se disuelvan homogéneamente para que entren en un contacto ventajoso entre sí de tal modo que el efecto del aditivo se pueda manifestar claramente, o se pueden utilizar en la matriz macromolecular obtenida mediante el endurecimiento del monómero polimerizable líquido en el que se disuelven ambos homogéneamente.

65 En general, el compuesto de cromeno se deteriora por fotooxidación. Cuando se utiliza en un medio que presenta una permeabilidad excelente al oxígeno o en una película fina en la que el oxígeno se difunde rápidamente, el compuesto de cromeno tiende a perder sus propiedades fotocromicas. El compuesto de cromeno de la presente invención presenta una resistencia excelente a la luz si se compara con los compuestos de cromeno convencionales. Cuando se utiliza en una forma descrita anteriormente, se pretende asimismo utilizar un estabilizador de la luz ultravioleta.

ES 2 337 018 T3

La utilización del estabilizador de la luz ultravioleta contribuye a obtener una resistencia superior a la luz. No existe problema alguno con la resistencia a la luz cuando el compuesto de cromeno de la presente utilización se utiliza dispersándose en una matriz macromolecular que presente un espesor que no sea inferior a 1 mm. Cuando se utiliza dispersándose en la matriz macromolecular que presenta un espesor inferior a 1 mm, incluso inferior a 0,1 mm, sin embargo, se pretende que el compuesto de la presente invención se utilice junto con el estabilizador de la luz ultravioleta.

Como estabilizador de la luz ultravioleta preferido se puede utilizar cualquier estabilizador de la luz ultravioleta sin limitación alguna. Desde el punto de vista de mejorar la resistencia a la luz, sin embargo, se pretende utilizar un agente de eliminación de oxígeno en estado de singulete y un fotoestabilizador de amina trabada (comprendiendo un fotoestabilizador que presente una estructura de amina trabada y una estructura de fenol trabado en una molécula).

El agente de eliminación de oxígeno en el estado singulete que se utiliza ventajosamente en la presente invención puede ser un complejo de Ni^{2+} y un ligando orgánico un carbamato de cobalto (III)-tris-di-n-butilditio, un carbamato de hierro (III)-diisopropilditio y un carbamato de cobalto (II)-diisopropilditio. Entre dichos agentes de eliminación del oxígeno del estado singulete, se prefiere en particular el complejo entre el Ni^{2+} y el ligando orgánico.

Los ejemplos concretos del complejo comprenden el [2,2'-tiobis(4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolato)butilamina]níquel, el níquel-bis[o-etil(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)]fosfonato, el níquel-dibutilditiocarbamato, el bis[2,2'-tiobis-4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenolato]níquel y diversos complejos de Ni comercializados por Ferro Corporation con las marcas comerciales de UV-Check AM-105, UV-Check AM-126 y UV-Check AM-205.

Los ejemplos concretos de fotoestabilizador de amina trabada preferidos comprenden el bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, el bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, la 1-[2-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}etil]-4-{3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propioniloxi}-2,2,6,6-tetrametil piperidina, el éster del ácido 2-metilacrílico y el 1,2,2,6,6-pentametil-piperidin-4-ilo, el éster del ácido 2-metilacrílico y el 2,2,6,6-tetrametil-piperidin-4-ilo el éster del ácido succínico y el bis (2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo), el éster del ácido 2-(3,5-di-t-butil-4-hidroxibencil)-2-n-butilmalónico y el bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo), el ácido propanodiónico el éster del [(4-metoxifenil)-metileno] y el bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo).

Como fotoestabilizadores de amina trabada se pueden mencionar a título de ejemplo los Sumisorb LS-2000 y LS-2001 (marcas comerciales) fabricadas por Sumitomo Kagaku Co.

A pesar de que no existe una limitación particular sobre la proporción de la mezcla del estabilizador de la luz ultravioleta, se pretende utilizarlo en una cantidad comprendida entre 0,01 y 10.000 partes en peso y, en particular, entre 10 y 500 partes en peso por 100 partes en peso del compuesto de cromeno de la presente invención.

Como aditivo distinto al estabilizador de la luz ultravioleta se pueden utilizar los siguientes compuestos. Es decir el agente tensioactivo puede ser del tipo no iónico del tipo aniónico o del tipo catiónico. Como antioxidante, agente de eliminación de radicales y absorbente de la luz ultravioleta se pueden utilizar ventajosamente un antioxidante fenólico trabado un agente de eliminación de radicales basado en el fenol, un antioxidante basado en el azufre, un compuesto de benzotriazol y un compuesto de benzofenona. Dichos tensioactivos, antioxidantes agentes de eliminación de radicales y absorbentes de la luz ultravioleta se pueden utilizar en una combinación de dos o más tipos para el material fotocromático de la presente invención. Se pretende que la cantidad total que se añade de antioxidantes agentes de eliminación de radicales y absorbentes de la luz ultravioleta se encuentre comprendida entre 0,001 y 10.000 partes en peso basándose en 100 partes en peso del compuesto de cromeno de la presente invención.

No existe una limitación particular sobre el procedimiento de utilización del material fotocromático de la presente invención que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención como lente fotocromática siempre que se obtenga un efecto de oscurecimiento homogéneo. Los ejemplos del procedimiento que se pueden utilizar preferentemente comprenden un procedimiento según el que una película polimérica en la que se dispersa homogéneamente el material fotocromático de la presente invención se intercala en una lente, un procedimiento según el que el material fotocromático de la presente invención se dispersa en el monómero polimerizable mencionado anteriormente y se polimeriza según un procedimiento predeterminado, un procedimiento según el que una lente de plástico se sumerge en una disolución obtenida disolviendo el material fotocromático de la presente en un disolvente tal como aceite de silicona, se trata a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C durante un período comprendido entre 10 y 60 minutos de tal modo que las superficies de la lente se impregnan con el compuesto de cromeno y, a continuación se cubren las superficies con un material endurecible, y un procedimiento según el que una película polimérica en la que se dispersa homogéneamente el material fotocromático de la presente invención se adhiere a la superficie de la lente de plástico y la superficie se reviste con un material endurecible.

Entre los procedimientos mencionados anteriormente, un procedimiento particularmente útil es aquél en que se endurece por polimerización la composición fotocromática endurecible (la composición de la presente invención) que contiene un monómero polimerizable y el material fotocromático de la presente invención, ya que hace posible obtener de un modo estable y eficiente lentes con una calidad elevada.

No existe una limitación particular por lo que se refiere al monómero polimerizable utilizado para la composición de la presente invención siempre que disuelva el compuesto de cromeno de la presente invención y se pueda utilizar una

ES 2 337 018 T3

mezcla de un isocianato polifuncional y un compuesto mercapto polifuncional, una mezcla de isocianato polifuncional y un compuesto hidroxil polifuncional, un compuesto epoxi polifuncional y un monómero polimerizable por radicales. Entre los mismos, desde el punto de vista de obtener unos productos ópticos tales como unas lentes fotocromáticas de plástico, se pretende utilizar el monómero polimerizable por radicales y, en particular, el monómero polimerizable por radicales de (met)acrilato mencionado anteriormente debido a la transparencia, resistencia mecánica y propiedades fotocromáticas excelentes del producto endurecido.

En la composición de la presente invención, no existe una limitación particular sobre la cantidad a añadir del compuesto fotocromático. Generalmente, sin embargo, el compuesto fotocromático se añade en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en peso por 100 partes en peso del total de todos los monómeros polimerizables. Cuando la cantidad a añadir del compuesto fotocromático no es superior a 0,001 partes en peso, con frecuencia disminuye la densidad de color. Cuando la cantidad a añadir no es inferior a 10 partes en peso, por otro lado, el compuesto fotocromático no se disuelve suficientemente en el monómero polimerizable y se vuelve heterogéneo, provocando el oscurecimiento de la densidad de color.

No existe una limitación particular sobre el procedimiento de endurecimiento de la composición fotocromática polimerizable y se puede utilizar cualquier procedimiento de polimerización conocido en función del tipo de monómero que se utiliza. Se puede iniciar la polimerización utilizando un iniciador de la polimerización por radicales tal como diversos peróxidos y compuestos azo, o mediante la irradiación con rayos ultravioleta, rayos α , rayos β o rayos γ , o utilizando ambos sistemas.

Tampoco existe una limitación particular sobre el procedimiento de polimerización. Cuando la composición fotocromática polimerizable se utiliza como material óptico tal como una lente fotocromática sin embargo, se pretende utilizar la polimerización en molde. Un procedimiento representativo de polimerización en molde se describirá en detalle a continuación.

Según dicho procedimiento la composición endurecible de la presente invención a la que se añade el iniciador polimerizable por radicales se vierte en los moldes sostenidos mediante una junta elastomérica o un separador, se calienta en una estufa de ventilación, de tal modo que se endurezca por polimerización, y se extrae de los mismos.

No existe una limitación particular sobre el iniciador de la polimerización por radicales y se pueden utilizar los conocidos. 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; los ésteres de peróxidos tales como el t-butilperoxi-2-etilhexanoato, el t-butilperoxidicarbonato, el cumilperoxinodecanato y el t-butilperoxibenzoato; percarbonatos tales como el diisopropilperoxidicarbonato, el di-2-etilhexilperoxidicarbonato y el di-sec-butiloxicarbonato; y compuestos azo tales como el 2,2'-azobisisobutironitrilo, el 2,2'-azobis(4-dimetilvaleronitrilo), el 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y el 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo).

La cantidad de iniciador de polimerización radical vara en función de las condiciones de la polimerización, el tipo de iniciador y el tipo y la composición endurecible de la presente invención y no se puede indicar de un modo específico. Sin embargo, el iniciador de la polimerización por radicales se utiliza generalmente en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del conjunto de monómeros polimerizables.

Entre las condiciones de polimerización, la temperatura influye particularmente en las propiedades de la resina obtenida. Las condiciones de la temperatura varían en función del tipo y la cantidad de iniciador y del tipo de monómero y no se puede indicar de un modo específico. Generalmente, sin embargo, se prefiere llevar a cabo la denominada "polimerización de variación progresiva en dos etapas" que se realiza iniciando la polimerización a una temperatura relativamente baja, aumentando lentamente la temperatura y endureciendo la composición a una temperatura elevada en el instante en que se ha finalizado la polimerización.

La duración de la polimerización, asimismo, varía en función de diversos factores tales como la temperatura y se pretende determinar la duración óptima de antemano en función de dichas condiciones. Generalmente, se pretende seleccionar las condiciones para terminar la polimerización en un período comprendido entre 2 y 40 horas.

Además, la polimerización en molde se puede realizar de un modo similar mediante la conocida fotopolimerización utilizando luz ultravioleta. En dicho caso, pueden utilizarse como iniciador de la fotopolimerización el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, el óxido de bis(2,6)dimetoxibenzofl)-2,4,4-trimetilpentilfosfina, la benzoína, el éter metílico de benzoína, el éter butílico de benzoína, el benzofenol, la acetofenona, la 4,4'-diclorobenzofenona, la dietoxiacetofenona, la 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, el bencilmetilcetal, la 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropan-1-ona, la 1-hidroxidoheptilfenilacetona o la 2-isopropiltioxantona. En general, dichos iniciadores de la fotopolimerización se utilizan preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,001 a 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del conjunto de monómeros.

La matriz macromolecular obtenida mediante el endurecimiento del monómero fotocromático polimerizable de la presente invención obtenido mediante el procedimiento descrito anteriormente se puede someter al siguiente tratamiento en función de su utilización. Es decir puede teñirse utilizando un tinte tal como una dispersión de tinte, tratarse con una capa dura de revestimiento utilizando un agente de adherencia de sustancialmente silano y un sol de óxido de silicio circonio antimonio o aluminio, o un agente para formar una capa dura de recubrimiento compuesto sus-

tancialmente de moléculas orgánicas de alto peso molecular; someterse a un tratamiento antirreflector depositando una película fina de un óxido metálico tal como SiO₂, TiO₂ o ZrO₂ o revistiendo con una película fina de moléculas orgánicas de alto peso molecular; realizando un tratamiento antiestático; y un tratamiento secundario.

5

Ejemplos

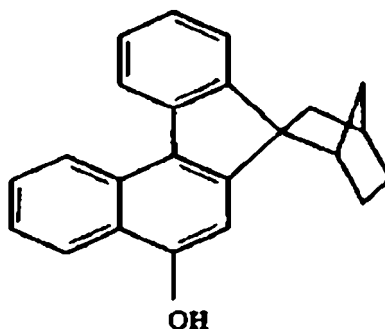
La presente invención se describirá a continuación con un mayor detalle mediante los Ejemplos a los que, sin embargo, la invención no se encuentra limitada.

10

Ejemplo de referencia 1

1,0 gramos (0,0032 moles) del derivado del 5-hidroxi-(7H) benzo(c)fluoreno

15



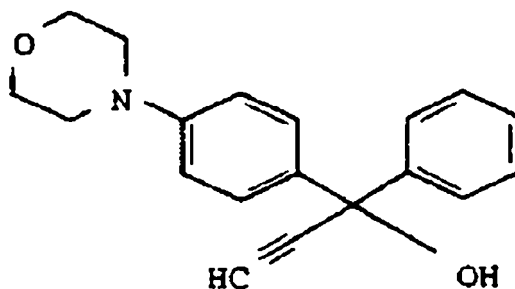
20

25

30

y 0,94 g (0,0032 moles) del derivado del alcohol propargílico,

35



40

45

se disolvieron en 50 ml de tolueno al que se añadieron adicionalmente 0,05 g de ácido p-toluenosulfónico, y la mezcla se agitó durante 30 minutos mientras se calentaba y se sometía a reflujo. Tras la reacción, se retiró el disolvente y se refinó el residuo mediante cromatografía en gel de sílice para obtener 0,6 g de un producto pulverulento amarillento, rendimiento 32%.

50

El análisis elemental del producto resultó ser de: C 86,05%, H 6,46%, N 2,21%, O 5,28%, que concuerda con los valores calculados de C 85,83%, H 6,35%, N 2,38%, O 5,44% de C₄₂H₃₇NO₂.

55

La determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica indicaron, tal como se representa en la figura 1, unos picos de 10H próximos a δ : 1,0 a 3,0 ppm basándose en un protón de metilo y metileno de un anillo de norbornilideno, unos picos de 8H próximos a δ : 3,0 a 4,0 ppm basándose en un protón de metileno de un grupo morfolino, y unos picos de 19H próximos a δ : 5,6 a 9,0 ppm basándose en un protón aromático y en un protón de un alqueno.

60

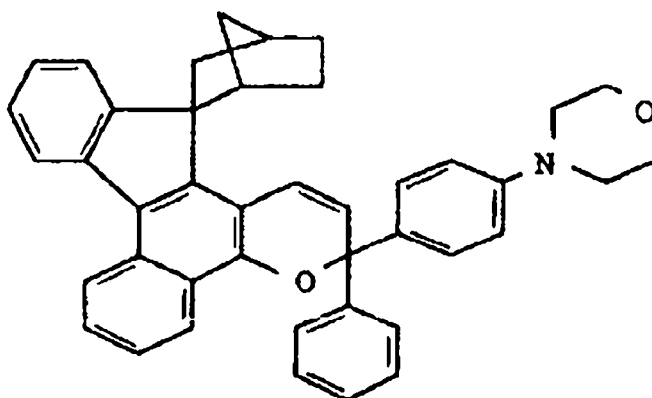
En la figura 1, los picos muy marcados que aparecen a aproximadamente δ : 7,2 y 1,5 ppm proceden de impurezas del DCCl₃ utilizado como disolvente.

65

Además, la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear ¹³C indicó un pico próximo a δ : 110 a 160 ppm basándose en un átomo de carbono de un anillo aromático, un pico próximo a δ : 80 a 140 ppm basándose en un átomo de carbono de un alqueno y un pico en δ : 20 a 60 ppm basándose en un átomo de carbono de un alquilo.

ES 2 337 018 T3

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural,



Ejemplos 2 a 7

Los compuestos de cromeno representados en las Tablas 1 y 2 se sintetizaron del mismo modo del ejemplo de referencia 1. Los productos obtenidos se analizaron con respecto a sus estructuras basándose en los mismos medios de confirmación de la estructura del ejemplo de referencia 1. Se confirmó que productos obtenidos eran los compuestos que presentaban las fórmulas estructurales representadas en las Tablas 1 y 2. La Tablas 3 presenta los valores obtenidos a partir del análisis elemental de dichos compuestos, los valores calculados a partir de las fórmulas estructurales de dichos compuestos y los espectros característicos en el espectro de $^1\text{H-NMR}$.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla I

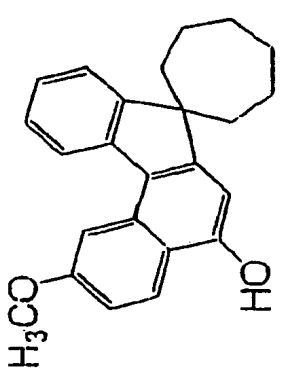
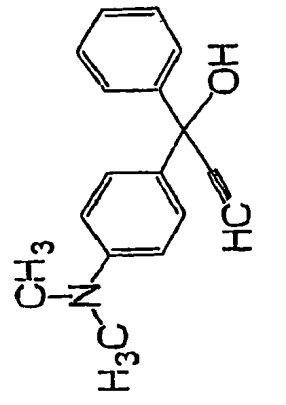
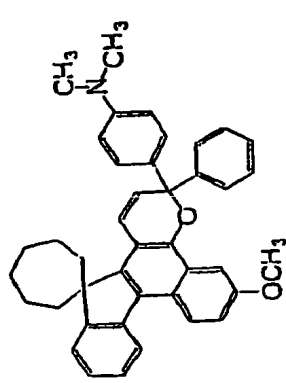
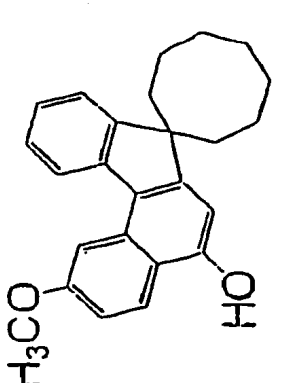
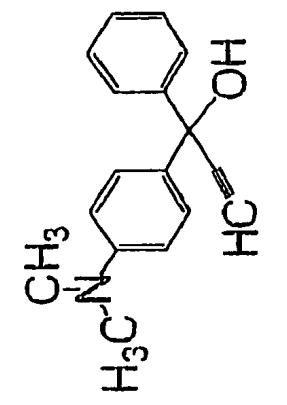
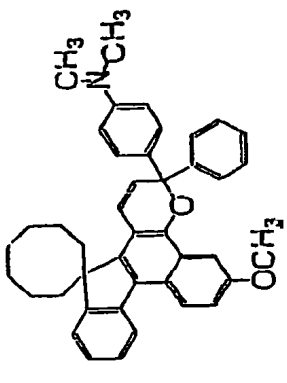
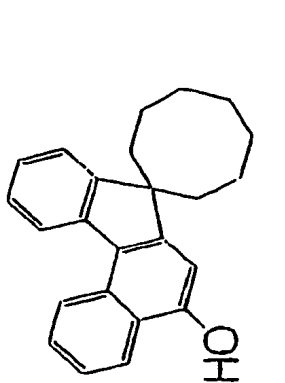
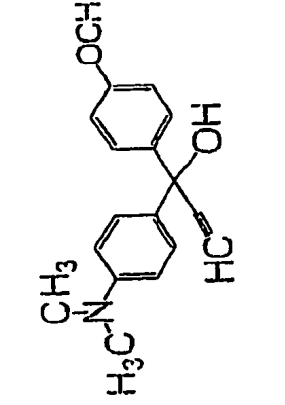
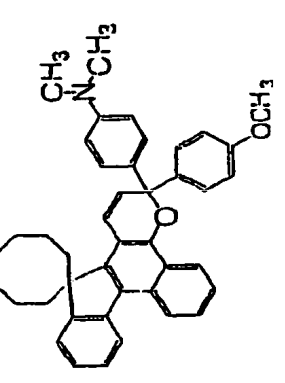
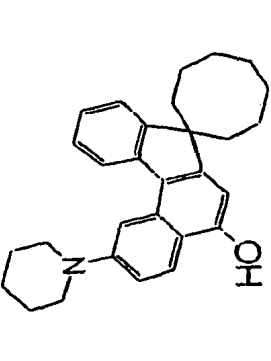
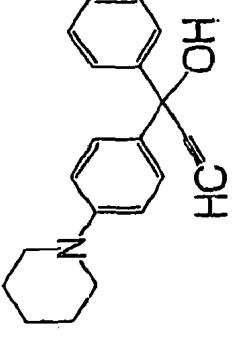
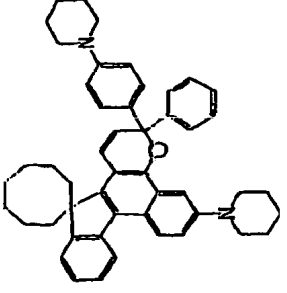
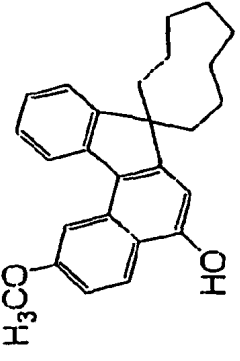
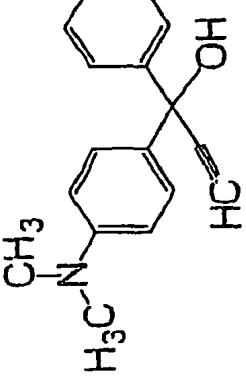
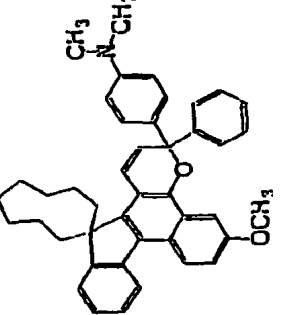
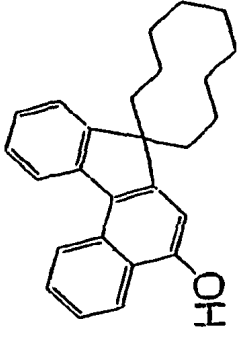
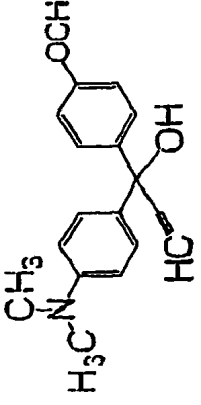
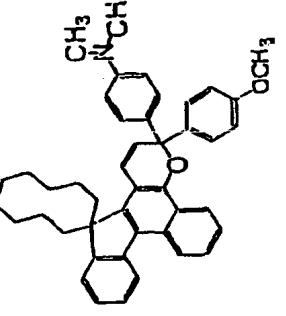
Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del benzofluoreno	Derivado del alcohol propargílico		
2				12
3				9
4				12

Tabla 2

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del benzofluoreno	Derivado del alcohol propargílico		
5				22
6				30
7				8

ES 2 337 018 T3

TABLA 3

Ej. No.	Análisis elemental										1H-NMR (ppm)
	Detectado					Calculado					
	C	H	N	O	Otros	C	H	N	O	Otros	
10	2	85.28	6.82	2.41	5.51	85.23	6.80	2.42	5.54		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:21H
15	3	85.26	7.00	2.36	5.39	85.24	6.98	2.37	5.41		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:23H
20	4	85.32	6.87	2.39	5.53	85.24	6.98	2.37	5.41		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:23H
25	5	85.96	7.67	4.07	2.32	85.92	7.65	4.09	2.34		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:34H
30	6	85.27	7.17	2.29	5.24	85.25	7.15	2.31	5.28		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:25H
35	7	85.29	7.34	2.24	5.13	85.26	7.32	2.26	5.16		δ 5.6~9.0:18H δ 1.5~4.5:27H

Ejemplo de referencia 8

Se añadieron 0,05 partes en peso del compuesto de cromeno obtenido en el ejemplo de referencia 1 y se añadieron 10 partes en peso de dimetacrilato de tetraetilenglicol, 50 partes en peso de 2,2-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano, 10 partes en peso de un metacrilato del éter metílico del nonaetilenglicol, 20 partes en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 10 partes en peso de metacrilato de glicidilo. A continuación se añadieron a los mismos 1 parte en peso de un hexanato de t-butilperoxi-2-etilo como iniciador de la polimerización y se mezclaron suficientemente. Dicha disolución mixta se vertió en un molde que consistía en unas pacas de cristal y unas juntas de estanqueidad que comprendía un copolímero de acetato de etileno y vinilo, y se procedió a la polimerización en molde. La polimerización se realizó en una estufa de ventilación, aumentando gradualmente la temperatura de 30°C a 90°C durante un período de 18 horas y manteniendo la a 90°C durante 2 horas. Tras la polimerización, se retiró el polímero del molde de cristal.

La muestra del polímero obtenido (con un espesor de 2 mm) se ir adió con la luz de una lámpara de xenón L-2480 (300 W) SHL-100 comercializada por Hamamatsu Photonics Co., a través de un filtro de aeromasa (de Coning Co., Ltd.) a una temperatura de 20°C \pm 1°C y a unas intensidades de irradiación sobre la superficie del polímero de 365 nm = 2,4 mW/cm² y 245 nm = 24 μ W/cm² durante 120 segundos para desarrollar el color y determinar las propiedades fotocromáticas. Se analizaron las propiedades fotocromáticas mediante los procedimientos siguientes, y resultaron tal como se describen a continuación.

- (1) La longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$): una longitud de onda de absorción máxima tras haber desarrollado color tal como se ha detectado utilizando un espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD 1000) fabricado por Otsuka Denshi Co. La longitud de onda de absorción máxima se encuentra relacionada con un tono de color en el instante de desarrollar un color.
- (2) El color inicial $\{\epsilon(0)\}$: absorbancia a la longitud de onda de absorción máxima en un estado de no irradiación con luz. En un material óptico tal como una lente para gafas, se puede afirmar que cuanto más reducido sea este valor, más excelentes resultarán las propiedades fotocromáticas.
- (3) La densidad de color $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$: diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ en la longitud de onda de absorción máxima tras irradiar con luz durante 120 segundos y la absorbancia $\epsilon(0)$ anterior. Se puede afirmar que cuanto más reducido sea este valor, más excelentes resultarán las propiedades fotocromáticas.

ES 2 337 018 T3

- (4) La sensibilidad de desarrollo del color (seg.): período transcurrido hasta que la absorbancia de la muestra irradiada con luz de la máxima longitud de onda anterior alcanza la saturación. Se puede afirmar que cuanto más reducido sea este período, más excelente resultará la sensibilidad de desarrollo del color.
- 5 (5) La semivida de decoloración $[[t_{1/2} \text{ (min)}]$: Período hasta que la absorbancia de la muestra en la longitud de onda máxima disminuye hasta la mitad de $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ desde el instante en el que no se continúa irradiando la muestra con luz tras haberse irradiado con luz durante 120 segundos. Se puede afirmar que cuanto más reducido sea este período, más excelentes resultarán las propiedades fotocromáticas.
- 10 (6) La proporción restante (%) = $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$: se realizó la siguiente prueba de estimulación del deterioro a fin de analizar la resistencia del color ante la irradiación con luz. Es decir se deterioró el polímero obtenido (muestra) durante 200 horas utilizando un aparato medidor de las condiciones atmosféricas de xenón, X25, fabricado por Suga Shikenki Co. Se analizaron las densidades del color antes y después de la prueba; es decir se determinaron la densidad del color (A_0) antes de la prueba y la densidad de color (A_{200}) tras la prueba, se consideró el valor $\{(A_{200}/A_0) \times 100\}$ como la proporción restante (%) y se utilizó como índice de la resistencia del color ante la luz. Cuanto más elevada sea la proporción restante, resultará superior la resistencia del color ante la luz.
- 15
- 20 (7) El cambio en el grado de coloración (ΔYI) = $YI(200) - YI(0)$: a fin de analizar la resistencia del tono de color cuando no se irradia con luz, las muestras tomadas antes y después de la prueba de estimulación del deterioro se determinaron con respecto a su diferencia de color utilizando un dispositivo medidor de la diferencia de color (SM-4) fabricado por Suga Shikenki Co. Se detectó un cambio en el grado de coloración (ΔYI) debido al deterioro al encontrar una diferencia $\{\Delta YI(0)\}$ entre el grado de color obtenido antes de la prueba del valor $\{YI(200)\}$ y el grado de coloración de después de la prueba para analizar la resistencia ante la luz. Cuando menor es la diferencia ΔYI , superior resulta la resistencia del tono del color cuando no se irradia con luz.
- 25

30 Como resultado la curva de absorbancia era bimodal, presentando dos picos de absorción, las longitudes de onda ($\lambda_{\text{máx}}$) de los picos era de 460 y 562 nm, y el ΔYI resultó de 1,5. En la longitud de onda de 460 nm, $\varepsilon(0)$ era de 0,03, $\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$ era de 0,45, la sensibilidad de desarrollo del color resultó de 55 segundos, $\tau_{1/2}$ resultó de 0,8 minutos, y la proporción restante resultó del 95%. Además, en la longitud de onda de 562 nm, $\varepsilon(0)$ era de 0,03, $\varepsilon(120) - \varepsilon(0)$ era de 0,86, la sensibilidad de desarrollo del color resultó de 55 segundos, $\tau_{1/2}$ resultó de 0,8 minutos, y la proporción restante resultó del 95%.

35

A continuación se mantuvieron las muestras en una sala a 25°C durante un día y se determinaron con respecto a su escala L de dureza de Rockwell obteniéndose un 95 utilizando el medidor de durezas Akashi Rockwell (modelo AR-10).

40

Ejemplo 9 a 14

Los polímeros fotocromáticos se obtuvieron del mismo modo descrito en el Ejemplo de referencia 8, pero utilizando, como compuestos de cromo, los compuestos obtenidos en los Ejemplos 2 a 7, para analizar sus propiedades. Los resultados fueron los representados en las Tablas 4 y 5.

45

50 (Tabla pasa a página siguiente)

55

60

65

ES 2 337 018 T3

TABLA 4

Ej. No	Compuesto No.	λ máx	Color inicial	Densidad color	Sensibilidad de desarrollo del color	Semivida de la decoloración $\tau/1/2$	Resistencia a la luz	
		(nm)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	(seg.)	(min.)	ΔYI	Proporción restante (%)
9	2	470	0.03	0.55	70	2.0	2.2	94
		606	0.03	1.51	70	2.0		
10	3	472	0.03	0.52	65	1.8	2.0	92
		606	0.03	1.43	65	1.8		
11	4	484	0.03	0.36	60	1.1	2.2	91
		596	0.03	0.94	60	1.1		
12	5	470	0.03	0.56	60	1.5	2.4	90
		616	0.03	0.92	60	1.5		
13	6	470	0.04	0.50	60	1.8	2.6	90
		606	0.04	1.33	60	1.8		
14	7	470	0.04	0.42	65	1.5	2.3	90
		606	0.04	0.88	65	1.5		

TABLA 5

Ej. No	Compuesto No.	λ máx	Color inicial	Densidad color	Sensibilidad de desarrollo del color	Semivida de la decoloración $\tau/1/2$	Resistencia a la luz	
		(nm)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	(seg.)	(min.)	ΔYI	Proporción restante (%)
15	1	460	0.05	0.47	65	1.0	1.5	95
		562	0.05	0.92	65	1.0		

Ejemplo de referencia 15

Se añadieron tres partes en peso del compuesto de cromo obtenido en el ejemplo de referencia 1 y se añadieron 10 partes en peso de dimetacrilato de tetraetilenglicol, 50 partes en peso de 2,2-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano, 10 partes en peso de un metacrilato del éter metílico del nonaetilenglicol, 20 partes peso de trimetacrilato de trimetilolpropano y 10 partes en peso de metacrilato de glicidilo, y se mezclaron suficientemente. A la mezcla se añadieron 3 partes en peso de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) sebacato como estabilizador de la luz ultravioleta, 0,02 partes en peso de un óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina como iniciador de la fotopolimerización y 0,5 partes en peso de un hexanato de t-butilperoxi-2-etilo como iniciador de la polimerización térmica, seguido por una agitación suficiente y una desaireación bajo una presión reducida.

La disolución mixta se vertió en un molde que consistía en unas pacas de cristal, una paca de resina ADC (con un espesor de 2 mm) y una junta de estanqueidad que comprendía un copolímero de acetato de etileno y vinilo, se irradiaron ambas superficies del mismo con rayos de energía activa utilizando una lámpara de haluro metálico de 1,5 kw (con un filtro) de rayos caloríficos desde una distancia de 25 cm durante un minuto para realizar la polimerización. A continuación, se endureció la disolución en una estufa de polimerización a 110°C durante una hora y se separó del

ES 2 337 018 T3

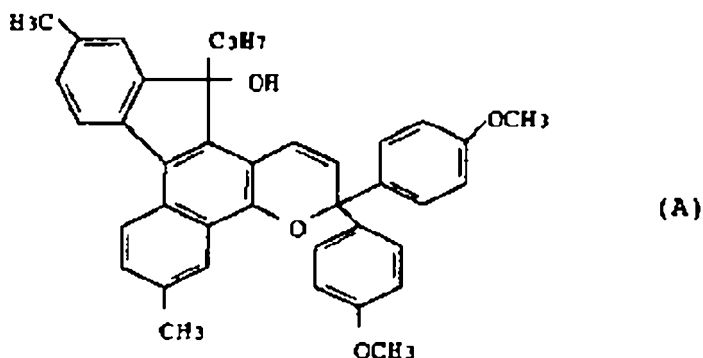
molde de cristal para obtener una resina ADC que presentaba un polímero fotocromático con un espesor de 0,1 mm laminado en una superficie de la misma. Se analizaron las propiedades fotocromáticas del material óptico mediante el mismo procedimiento del ejemplo de referencia 8. Los resultados se representan en la Tabla 5.

5 A pesar de este espesor, que es de un tamaño tan reducido como 0,1 mm, el polímero fotocromático del ejemplo de referencia 15 presentó una densidad elevada de desarrollo del color y una gran resistencia ante la luz, tal como el polímero fotocromático que presenta un espesor de 2 mm obtenido en el ejemplo de referencia 8.

10 Ejemplos comparativos 1 a 4

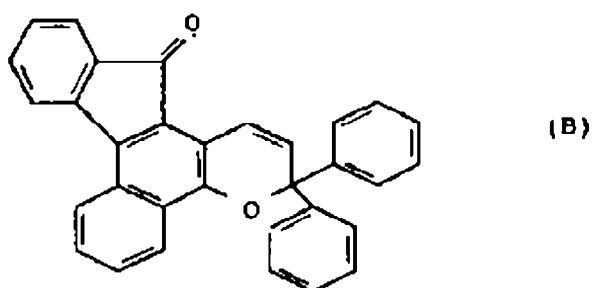
Con el propósito de realizar una comparación, se obtuvieron de un modo similar unos polímeros fotocromáticos utilizando los compuestos representados mediante las fórmulas siguientes (A), (B), (C) y (D),

15



25

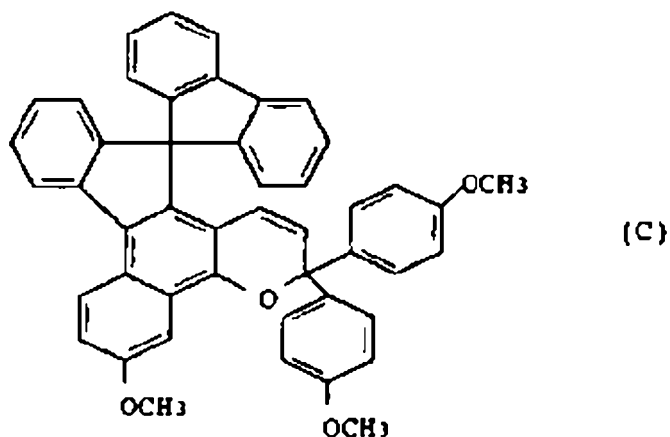
30



35

40

45

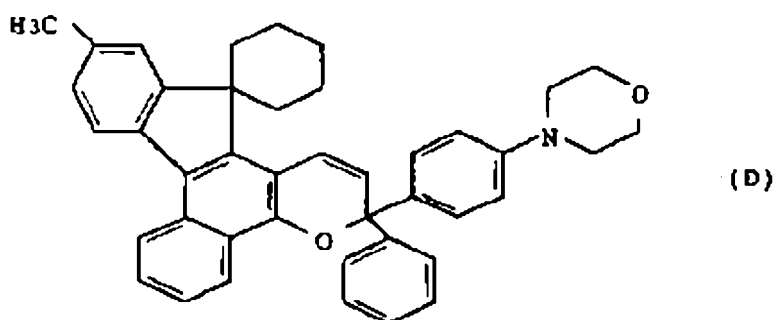


50

55

60

65



15 a fin de analizar sus propiedades. Los resultados se representan en la Tabla 6.

TABLA 6

20

25

Comp. Ej. No.	Compuesto No.	λ máx	Color inicial	Densidad color	Sensibilidad de desarrollo del color	Semivida de la decoloración	Resistencia a la luz	
		(nm)	$\epsilon(0)$	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	(seg.)	(min.) $\tau/1/2$	ΔYI	Proporción restante (%)
1	(A)	440	0.03	0.40	125	10.0	8	73
		570	0.03	0.5	125	10.0		
2	(B)	425	0.05	0.20	150	15.0	15	70
		536	0.03	0.3	150	15.0		
3	(C)	460	0.03	0.70	140	5.0	3	90
		575	0.03	1.1	140	5.0		
4	(D)	460	0.03	0.50	90	13.0	1.2	93
		566	0.03	1.18	90	13.0		

30

35

40

45

Los polímeros fotocromicos de los ejemplos 8 a 15 que utilizan los compuestos de cromeno de la presente invención son todos ellos superiores a los polímeros fotocromicos de los ejemplos comparativos 1 y 2 con respecto a la sensibilidad de desarrollo del color, la velocidad de decoloración y la resistencia a la luz entre las propiedades fotocromicas. Además, los polímeros fotocromicos de la presente invención presentan unas velocidades de decoloración superiores a las del ejemplo comparativo 3.

50

Aplicabilidad industrial

Los compuestos de cromeno de la presente invención presentan una resistencia excelente a la luz, aparte de presentar unas propiedades fotocromicas excelentes tales como poca coloración inicial, una sensibilidad elevada de desarrollo del color y una densidad de color elevada cuando se dispersan en una matriz macromolecular y, en particular, en una matriz macromolecular que presente una dureza elevada sí como unas velocidades elevadas de decoloración cuando se dispersan en una disolución o en una matriz macromolecular sólida.

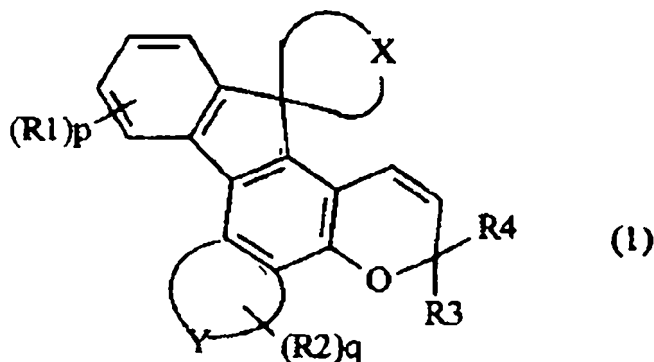
60

Al utilizar los compuestos de cromeno de la presente invención, por lo tanto se puede obtener unas lentes fotocromicas que desarrollen rápida y densamente el color cuando se disponen en el exterior, que se decoloran rápidamente para volver a la tonalidad del color inicial cuando se devuelven al interior desde el exterior, que presentan una gran resistencia a la luz incluso tras su utilización durante períodos prolongados de tiempo y que presentan una resistencia excelente.

65

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula general (1),



20 en la que el grupo representado por la siguiente fórmula (2),



es un grupo hidrocarbúrico aromático o un grupo heterocíclico insaturado;

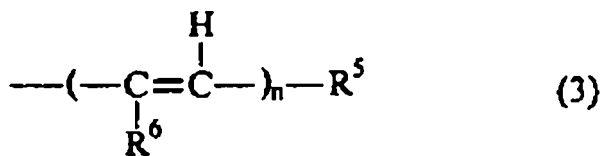
30 R¹ es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo trifluometilo, un grupo alcoxi, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un átomo halógeno, un grupo aralquilo, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir, un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno y al anillo de indeno unidos entre sí, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático, y p es un número entero comprendido entre 0 y 3;

35

40 R² es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo trifluometilo, un grupo alcoxi, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo carboxilo, un grupo alcoximetilo, un grupo hidroximetilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un átomo halógeno, un grupo aralquilo, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir un grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo en el que el átomo de nitrógeno y al anillo del grupo representado por la fórmula anterior (2) se enlazan entre sí, o un grupo heterocíclico condensado en el que el grupo heterocíclico se condensa con un anillo hidrocarbúrico aromático o un anillo heterocíclico aromático y q es un número entero comprendido entre 0 y 3;

45

R³ y R⁴ son, independientemente entre sí, un grupo representado por la fórmula siguiente (3),



en la que R⁵ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir R⁶ es un átomo de hidrógeno un grupo alquilo o un átomo halógeno y n es un número entero comprendido entre 1 y 3,

60 un grupo representado por la fórmula siguiente (4),

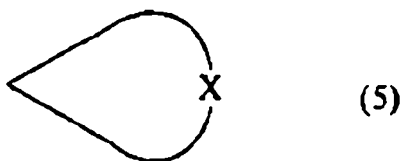


65 en la que R⁷ es un grupo arilo sustituido o sin sustituir o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir y m es un número entero comprendido entre 1 y 3, un grupo arilo sustituido o sin sustituir o un grupo heteroarilo sustituido o sin sustituir o un grupo alquilo, o R³ y R⁴ entre sí constituyen un anillo hidrocarbúrico alifático o un anillo hidrocarbúrico aromático; y

ES 2 337 018 T3

el grupo cíclico con enlace espiro en la primera posición del anillo de indeno representado por la fórmula siguiente (5),

5



10

es un grupo cíclico hidrocarbúrico alifático que es un anillo monocíclico sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 20 en el anillo.

15

2. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que el grupo cíclico con enlace espiro en la primera posición del anillo de indeno representado por la fórmula anterior (5) es un anillo monocíclico hidrocarbúrico alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 15 en el anillo.

20

3. Material fotocromático que contiene el compuesto de cromeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2.

4. Material fotocromático según la reivindicación 3 que contiene un estabilizador de la luz ultravioleta.

25

5. Material óptico fotocromático que contiene el material fotocromático según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4.

6. Material óptico fotocromático obtenido dispersando el material fotocromático según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4 en una matriz macromolecular.

30

7. Material óptico fotocromático según la reivindicación 6, en el que la matriz macromolecular presenta una dureza de Rockwell comprendida entre 80 y 120.

8. Composición fotocromática endurecible que comprende un monómero polimerizable y un material fotocromático según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4.

35

9. Lente fotocromática obtenida mediante la laminación de una capa que comprende el material fotocromático según cualquiera de las reivindicaciones 3 ó 4 sobre por lo menos una superficie de la lente.

40

45

50

55

60

65

