



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 347 931**

51 Int. Cl.:

G03C 1/73 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

C07D 311/78 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07857097 .5**

96 Fecha de presentación : **21.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2115533**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.11.2009**

54 Título: **Benzo[f]cromenos h-anillados fotocromicos.**

30 Prioridad: **22.12.2006 DE 10 2006 062 280**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.11.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.11.2010

73 Titular/es: **Rodenstock GmbH**
Isartalstrasse 43
80469 München, DE

72 Inventor/es: **Weigand, Udo;**
Melzig, Manfred y
Rohlfing, Yven

74 Agente: **Aymat Escalada, Carlos Jesús**

ES 2 347 931 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

Benzo[f]cromeno h-anillados fotocromicos.

5 La presente invención se refiere a derivados fotocromicos específicos de benzo[f]cromeno h-anillado, así como su utilización en plásticos de todo tipo, en particular para fines oftálmicos. La presente invención se refiere en particular a compuestos fotocromicos derivados de benzo[f]cromenos que amarillean menos que los compuestos comparables, disponibles en el estado de la técnica, pero que sin embargo presentan, en la forma cerrada, máximos de absorción de onda particularmente larga, y en la forma abierta, cromática, asimismo un buen rendimiento, con lo cual pueden armonizar bien, al utilizarlos en cristales fototrópicos, con los indeno nafto piranos de utilización cada vez más extendida.

15 Se conocen diversas clases de colorantes que cambian de color, de forma reversible, al recibir la radiación luminosa de determinadas longitudes de onda, en particular rayos solares. Esto es debido a que estas moléculas de colorante, debido a la aportación de energía en forma de luz, pasan a un estado cromático excitado, que vuelven a abandonar al interrumpirse la aportación de energía, regresando a su estado normal incoloro o por lo menos de poco color. A estos colorantes fotocromicos pertenecen por ejemplo los naftopiranos, que ya han sido descritos en el estado de la técnica, con diversos sustituyentes.

20 Los piranos, y en particular los naftopiranos y los mayores sistemas anulares derivados de éstos son compuestos fotocromicos que han sido objeto, hasta la fecha, de estudios intensivos. Pese a que se solicitó ya la patente en el año 1966 (US 3.567.605), no fue hasta los años 90 que se desarrollaron compuestos que parecían adecuados para su utilización para cristales de gafas.

25 En el mercado mundial de cristales fotocromicos para gafas, tanto de silicato como de plástico, dominan los colores gris y marrón. Las coloraciones como verde, azul, magenta, naranja o amarillo ocupan un lugar enteramente secundario.

30 En todos los cristales fotocromicos para gafas que se encuentran actualmente en el mercado, estos dos colores se consiguen mezclando por lo menos dos colorantes fotocromicos. Estos se pueden dividir en dos grupos, como se indica en la patente US 6.306.316; por una parte, en aquellos cuyo máximo de absorción de onda más larga se sitúa por encima de 550 nm, que dan por lo tanto, en estado excitado, un color de transmisión violeta, azul a verde, y en aquellos cuyo máximo de absorción de onda más larga se sitúa por debajo de 550 nm. Su color de transmisión va del amarillo al rojo, pasando por el naranja.

35 Pertenecen al primer grupo los 2H-naftopiranos derivados de 1-naftoleno y sus derivados análogos superiores derivados por anillación. Se describen por ejemplo en las patentes US 5.698.141, US 5.723.072, US 6.146.554, US 6.225.466, US 6.331.625 o US 6.340.765. Los compuestos fotocromicos pertenecientes a otras clases, como los que se describen en la patente US 4.931.220 o EP 0 600 688, si bien presentan máximos de absorción superiores a 550 nm, ya no se utilizan en el comercio debido a su poca duración o al ancho de banda reducido de la absorción de onda larga. Los colorantes fotocromicos absorbentes de onda larga de todos los cristales de plástico fotocromicos grises o marrones que se encuentran en el mercado (por ejemplo Rodenstock Perfalit ColorMatic Extra® - desde 1999 - Transitions Next Generation® - desde 2002 - Hoya Solio® 1,55 - desde 2004) pertenecen a los compuestos anteriores derivados de 1-naftoleno.

45 Los colorantes pertenecientes al segundo grupo son por lo general 3H-Benzo- o 3H-naftopiranos aril- o heteroaril sustituidos, derivados de 2-naftoleno, como los que se describen en las patentes US 5.244.602, US 5.427.774, US 5.552.090, US 5.552.091, US 5.585.042 y WO 97/20239. Pertenecen también a este grupo los compuestos espiroadamantano sustituidos descritos en la patente US 4.826.977. Los 2H-nafto[1,2-b]piranos derivados de 1-naftoleno sólo se pueden utilizar, si la forma abierta está estéricamente impedida por sustitución en posición 5 del sistema, como se describe en la patente EP 1 248 778. Sin este impedimento, resulta muy lento el aclaramiento para su utilización en cristales para gafas.

55 Los compuestos fotocromicos que se obtienen en el comercio, como Reversacol Sunflower, Corn Yellox, Flame y Ruby (James Robinson) o CNN-4 y CNN-8 (Tokuyama Soda) se describen en las patentes EP 0 691 965 y US 6.719.926. Estos compuestos poseen todos en posición 6 del sistema naftopirano, un grupo amino, por lo general piperidina o morfolina, que da como resultado una extinción molar muy elevada ($IOD > 1,5$) en el máximo de absorción. Sin este grupo funcional, el valor es aproximadamente 1,5 más bajo. Lamentablemente, esta muestra de sustitución fuertemente polar tiene como consecuencia una solvatocromía acusada, por lo que un parte del colorante utilizado se encuentra en forma abierta en la solución sólida (matriz de plástico). Esto se puede apreciar en cristales ligeramente coloreados, con exclusión total de luz de excitación. Además. La transmisión según V_d se reduce también aprox. en 4-10%. Se pueden mencionar aquí, a modo de ejemplo, principalmente las variantes marrones de Rodenstock ColorMatic Extra® y Hoya Solio® 1,55.

65 Otra desventaja es la absorción, desplazada hipsocromicamente 20-25 nm de la forma cerrada, comparado con los colorantes del primer grupo. El ajuste de la composición, es decir las concentraciones respectivas de los colorantes fotocromicos utilizados, para obtener un color gris o marrón, se realiza de forma que se consigue el color deseado

con luz del sol normal, directa o indirecta. Si se filtra o se bloquea la parte, enteramente de onda corta, de la luz solar visible (380 - 400 nm), por ejemplo mediante cristal compuesto o cristal de ventanas con recubrimiento aislante contra el calor, entonces los cristales adoptan un color azul, en el caso de cristal gris, o gris, en el caso de cristal marrón. Esto se puede observar muy bien en locales con claridad del día, en los cristales de plástico fotocromicos que se pueden obtener en el mercado, y constituye una desventaja cosmética.

En la patente WO 02/22594 se describen compuestos que, debido a su estructura, presentan una absorción de onda más larga de la forma cerrada. Sin embargo, el aspecto esencial reside aquí en la preparación de colorantes potentes absorbentes en onda larga, o sea de color violeta a azul, es decir que presentan una absorción de onda larga de la forma abierta. Esto se consiguió introduciendo sustituyentes amino en el sistema naftopirano. Estos compuestos presentan también aquí de nuevo la coloración previa cuando se utilizan materiales de plástico para cristales para gafas.

La patente US 5.869.658 describe una estructura básica similar, cuya forma abierta absorbe en la región espectral deseada. En este escrito sin embargo, sólo se tratan nafto[2,1-b]piranos indeno-anillados, que son sustituidos además en posición 6 por un grupo alcoxi. Esto es imprescindible a través de la síntesis, ya que el cierre anular no se produce sin un sustituyente activador, que vuelve nucleófilo el punto de enlace, en posición p. No se describen sistemas anulares anillados mayores que el anillo 5, y no son posibles por este camino. Además, las velocidades de aclaramientos son muy altas. Esto solo conduce, con iluminación equilibrada, a una pequeña proporción de molécula abierta, es decir, de color. El oscurecimiento es reducido ($\Delta OD < 0,5$). Así mismo, la absorción de la forma cerrada con máximos por lo general inferiores a 370 nm es de onda claramente más corta que la de los compuestos del primer grupo. Sin embargo, esto no es suficiente para aprovechar la parte UV de onda larga de la luz solar. Las moléculas de colorante descritas en la patente US 5.869.658 son relativamente planares, ya que la repulsión de los átomos de H (en la posición 8 y 9 de la fórmula en la columna 21). El ejemplo 3 queda descartado ya que aquí, el aclaramiento lento y por consiguiente el mayor oscurecimiento ΔOD es causado por un sustituyente de flúor en posición 2 en los anillos de fenilo B o B'. Este efecto, es decir una multiplicación del valor ΔOD , ya se describe en la patente US 5.066.818. Esta sustitución, que impide la libre rotación conduce sin embargo a una fuerte dependencia no deseada del aclaramiento respecto de la matriz que rodea la molécula, es decir a una distribución muy amplia de la velocidad de aclaramiento, si se considera el conjunto de las moléculas en una matriz, o una velocidad de aclaramiento muy diferenciada en diversos materiales de plástico.

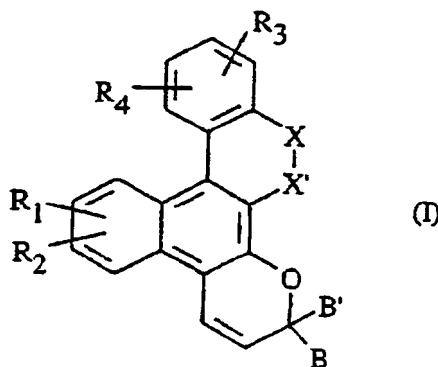
La patente EP 1 230 234 describe también 2H-diarilnaftopiranos, sustituidos por anillos unidos por condensación. La condensación con un anillo indeno en la estructura mostrada conduce a compuestos que, debido a que no existe el impedimento estérico entre el grupo CH_2 y del anillo-5 y el átomo H en posición 8, se suelen aclarar tan rápidamente como el compuesto de referencia C5. Los compuestos de esta estructura, como los que se describen en la patente US 3 567 605, sólo son suficientemente fotocromicos a temperaturas muy bajas. También en el anillo-6 el impedimento es todavía muy reducido, el aclaramiento rápido y por lo tanto la coloración observada muy pequeña. Además, la elección de compuestos posibles es muy reducida, la síntesis descrita sólo permite la obtención en posición 6 y 7 de compuestos sustituidos por grupos activadores. Utilizando solamente un grupo metoxi o grupos alcoxi superiores menos activantes, no se produce ninguna reacción de cierre anular. Es posible obtener sintéticamente anillo alcano mayores, pero el impedimento estérico sigue siendo pequeño, comparado con los compuestos de la estructura según US 5.869.658 o WO 02/22594, así como la capacidad de oscurecimiento. El aspecto esencial de estos compuestos según EP 1 230 234 ha sido sin embargo en primer lugar la obtención de compuestos intrínsecamente grises o marrones. En la forma abierta corresponde el grupo fenil (sustituido) meta en lugar del para al puente de etileno; esto tiene como consecuencia un comportamiento completamente diferente, en parte incluso controvertido.

En la patente WO 2006/045495 se describen derivados fotocromicos específicos de benzo[f]cromeno h-anillado que presentan en la forma cerrada máximos de absorción de onda particularmente larga así como un buen rendimiento en la forma cromática abierta. No obstante, los compuestos descritos presentan un comportamiento en cuanto al amarilleado que no es todavía satisfactorio.

Lo que se pretende por lo tanto con la presente invención es ofrecer nuevos colorantes fotocromicos que posean propiedades mejoradas respecto de los compuestos descritos en el estado de la técnica. En particular, los compuestos fotocromicos deben amarillear menos que los compuestos comparables, disponibles en el estado de la técnica, y presentar sin embargo en la forma cerrada, máximos de absorción de onda particularmente larga así como un buen rendimiento en la forma cromática abierta.

Este problema se resuelve con los objetos mencionados en las reivindicaciones.

En particular se presentan benzo[f]cromenos h-anillados fotocromicos de fórmula general (I):



donde X y X' se eligen, independientemente entre sí, entre O, S, NR₅ o CR₆R₇ con la condición de que por lo menos uno de los grupos X o X' esté representado por CR₆R₇

los restos R₁, R₂, R₃ y R₄ constituyen cada uno, independientemente entre si, un sustituyente, elegido dentro

del grupo α , que consta de un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆)-alquilo, un resto (C₃-C₇ cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, un resto (C₁-C₆)-alcoxi, un resto (C₁-C₆)- tioalquilo, un grupo hidroxí, un grupo trifluormetilo, bromo, cloro y flúor:

del grupo β , que consta de un resto fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftilo o naftoxi, no sustituido, mono-sustituido o di-sustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo α y fenilo; o

del grupo γ donde los restos R₁ y R₂ o R₃ y R₄ forman cada vez un grupo -A-(CH₂)_k-D- o un grupo -A-(C((CH₃)₂))_k-D, unido al anillo aromático con k = 1 ó 2, donde A y D se eligen, independientemente entre si, dentro del grupo formado por oxígeno, azufre, CH₂; C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂, y donde a este grupo -A-(CH₂)_k-D- se puede anillar a su vez un anillo benzo;

el resto R₅ representa un sustituyente, elegido dentro del grupo β o puede ser un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆) - alquilo, o un resto (C₃-C₇)-cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos;

o el resto R₅, cuando X está por NR₅, junto con el resto R₃ del anillo benzo directamente contiguo forma una cadena C₂-C₄, que puede presentar uno o varios sustituyentes del grupo $\alpha+\beta$;

los restos R₆ y R₇ representan, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro del grupo α y fenilo, no pudiendo ser R₆ y R₇ ambos -OH;

o los restos R₆ y R₇, cuando X está por CR₆R₇, junto con el resto R₃ del anillo benzo directamente contiguo forman un anillo benzo o pirido anillado, insustituido, monosustituido o disustituido, cuyos sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo α y fenilo;

o los restos R₆ y R₇ juntos constituyen un resto (C₃-C₇) cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, como por ejemplo oxígeno o azufre, pudiendo estar anillado a este resto cicloalquilo un anillo benzo;

B y B' se eligen, independientemente entre si, de uno de los grupos siguientes a), b), c) o d), donde

a) son restos fenilo o naftilo mono sustituidos, di sustituidos y tri sustituidos;

b) son restos heteroarilos no sustituidos, mono sustituidos y di sustituidos, siendo el resto heteroarilo: piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, dibenzo furanilo, tienilo, benztien-2-ilo, benztien-3-ilo o dibenzo tienilo;

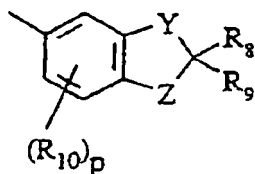
donde los sustituyentes de los restos arilo o heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro de los grupos α , β o dos sustituyentes directamente contiguos forman un grupo -E-(CH₂)_k-F, donde k es 1 o 2 y E y F son, independientemente entre sí, oxígeno, azufre, CH₂, C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂ y este grupo -E-(CH₂)_k-F lleva anillado un anillo benzo:

o elegido

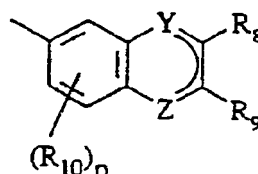
dentro de un grupo amino insustituido, mono- o disustituido, donde los sustituyentes amino se pueden elegir entre un resto (C₁-C₆)-alquilo, un resto (C₃-C₇)-cicloalquilo, un resto fenilo o bencilo insustituido o sustituido por uno o varios sustituyentes del grupo α ;

o de un grupo N-morfolina, N-tiomorfolina, N-piperidina, N-azacicloheptano, N-piperazina, N-(N'-(C₁-C₆-alquil) piperazina, N-pirrolidina, N-imidazolidina, N-pirazolidina, N-aziridina, N-acetidina, N-indolina, N-carbazol, N-fenotiazina, N-enazina, N-fenoxazina, N-tetrahydroquinolina que pueden ser insustituídos o presentar uno o varios sustituyentes del grupo α o β ;

c) son unidades estructurales con las fórmulas siguientes (II) y (III):



(II)



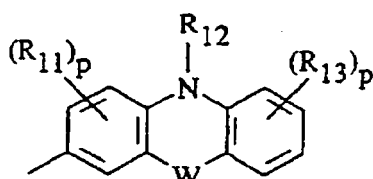
(III)

donde

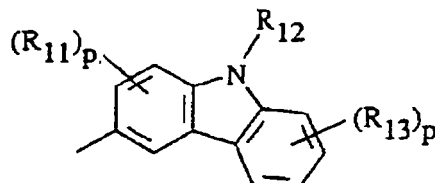
Y y Z, independientemente entre si, son O, S, CH₂, CMe₂, NH, N-fenilo o

N(C₁-C₆-alquilo, los restos R₈ y R₉, independientemente entre si, representan hidrógeno o un resto (C₁-C₆) alquilo y el resto R₁₀ es un sustituyente del grupo α donde p es igual a 1, 2 ó 3,

d) son unidades estructurales con las fórmulas siguientes (IV) y (V);



(IV)



(V)

donde

W es O, S o [C(R₆)(R₇)]_g con g = 1, 2 o 3 y R₆ y R₇ se definen como antes, R₁₁ y R₁₃ se eligen, independientemente entre si, dentro del grupo α , donde p es 1, 2 o 3 y R₁₂ representa un sustituyente, elegido dentro del grupo β o es un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆) alquilo o un resto (C₃-C₇) cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos;

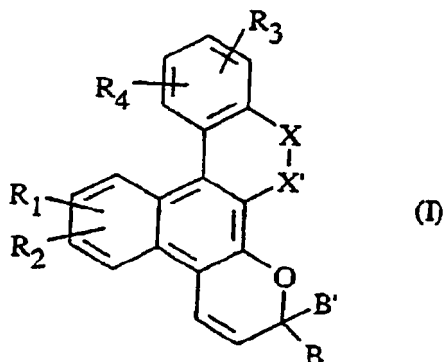
con la condición de que por lo menos uno de los restos B o B' se elige dentro de d).

En los compuestos según la fórmula (I), el ciclo o heterociclo anillado en la posición h del sistema benzo[f]cromeno es un penta anillo.

El sistema de penta anillo con un puente CH₂ es casi planar, aunque fuertemente deformado. Con el programa de geometría molecular Hyperchem 7 (Monte Cario, Mm+, 100 ciclos) se obtiene para el ángulo ϵ (torsión del anillo fenilo contra el plano del anillo naftalina) el valor -0,27°. La introducción de un átomo de oxígeno distiende la molécula por torsión del ángulo ϵ hasta -27,25°. El mismo efecto tiene la sustitución del puente CH₂ por un puente CH₂-CH₂ en el hexa anillo (ϵ = -25,39°). El hepta anillo con un puente CH₂-CH₂-CH₂ conduce ya a una estructura similar a una hélice (ϵ = -49,25°).

El hexa anillo anillado en la posición h del sistema benzo[f] cromeno con N, O o S en el lugar X tiene un carácter aromático notablemente superior a lo que ocurre con un grupo CH₂ o CR₂. Esto produce un desplazamiento batocrómico de la absorción.

Los derivados h-anillados fotocromicos de benzo[f]cromeno preferidos según la presente invención presentan la siguiente fórmula general (I):



donde X, X', R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ están definidos como antes, y

el resto respecto de B y B' elegido en d), se elige entre los siguientes restos: carbazolil-(N-metil)-carbazolil, (N-etil)-carbazolil, (N-fenil)-carbazolil, fenoxacinil, (N-metil)-fenoxacinil, (N-etil)-fenoxacinil, (N-fenil)-fenoxacinil, imidobencil, (N-metil)-imidobencil, (N-etil)-imidobencil, o (N-fenil)-imidobencil.

Los restos R₁ y R₂ o R₃ y R₄ pueden formar cada vez un grupo -A-(CH₂)_k-D, unido al anillo aromático, con k= 1 o 2, donde A y D se eligen, independientemente entre sí, entre oxígeno, azufre, CH₂, C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂, pudiéndose anillar un anillo benzo a este grupo -A-(CH₂)_k-D. Como unidad -A-(CH₂)_k-D se puede citar en particular -O-(CH₂)₂-O, pudiendo estar anillado eventualmente un ciclo benzo al grupo etilénico. La unidad -A-(CH₂)_k-D está unida por medio de A y D o E y F en posición orto al anillo benzo correspondiente. Esto se aplica también a la unidad -E-(CH₂)_k-F.

Los restos R₁, R₂, R₃ y R₄ según la fórmula (I) anterior se eligen de preferencia dentro de los grupos α y β .

El resto R₅ se elige de preferencia entre un resto (C₁-C₆) alquilo, un resto (C₃-C₇) ciclo alquilo, que puede tener uno o varios heteroátomos, y fenilo.

Los restos R₆ y R₇ se eligen, independientemente entre sí, de preferencia dentro del grupo α . X puede ser en particular O y CR₆R₇, donde los restos R₆ y R₇ son los definidos anteriormente. Si X corresponde a CR₆R₇, los restos R₆ y R₇, como por ejemplo oxígeno o azufre, pueden ser un resto (C₃-C₇) ciclo alquilo, que puede tener uno o varios heteroátomos.

En una forma de realización particularmente preferida, B y B' son, en las fórmulas antes citadas (I), (II), (III) y (IV), un resto arilo mono-, di- o tri sustituidos, donde el resto arilo es un resto fenilo o un resto naftilo, mientras que el otro resto B y/o B' se elige dentro de d).

Como derivados fotocromicos h-anillados de benzo[f]cromeno particularmente preferidos según la presente invención se puede citar:

1)

6-metoxi-2-(4-metoxifenil)-2-(3-(N-metil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidronafto[1,2-h]benzo[f]cromeno

2)

13-metil-2-(3-(N-metil)-carbazolil)-2-fenil-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

3)

13-metil-2-(3-(N-etil)-carbazolil)-2-fenil-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

4)

2-(4-metoxifenil)-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

5)

2-(4-metoxifenil)-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-13-dimetil-2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f] cromeno

6)

13-metil-2-fenil-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

7)

6-metoxi-2-fenil-2(3-(N-metil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]benzo[f]cromeno

8)

2-(4-metoxifenil)-2-fenil-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-13,14-tetrametil-2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f]cromeno

9)

6-fenil-2-(4-metilfenil)-2-(3-(N-fenil)-fenoxacinil)2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f]cromeno

10)

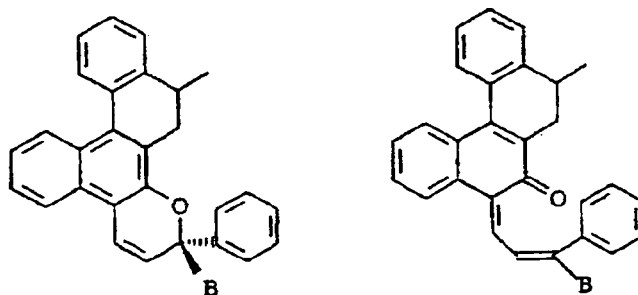
6-metoxi-2-fenil-2(3-(N-metil)-iminodibencil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]benzo[f]cromeno y

11)

13-metil-2-fenil-2-(3-(N-fenil)-iminodibencil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno.

Según la presente Invención, se preparan por h-anillación de sistemas benzo[f]cromenos unos compuestos cuyas propiedades fotocromicas presentan ventajas respecto de los compuestos conocidos en el estado de la técnica. En particular, los compuestos según la invención presentan unos máximos de absorción de onda larga en la forma cerrada (incolora).

Asimismo, los derivados h-anillados de benzo[f]cromeno fotocromicos según la invención presentan, con respecto a los compuestos correspondientes del estado de la técnica, unas buenas propiedades comparativas tanto cinéticas como de duración, es decir una rápida velocidad de aclaramiento comparables a los colorantes fotocromicos de absorción de onda larga, que se utilizan en la actualidad, así como un buen comportamiento en la prueba de duración. En particular, los benzo[f]cromenos según la invención se caracterizan por un mejor comportamiento respecto del amarilleado ("Yellowing"), como se puede apreciar en la siguiente tabla.



No excitado (incolore), excitado (cromático)

Grupo B

Amarilleado (no excitado)

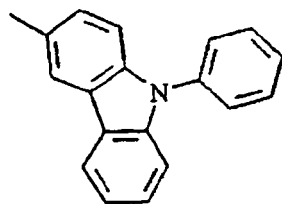
$\lambda_{\max}$ (excitado)

Aumento índice de amarillo Δb^*

tras la prueba de duración

(2 mm planglas; 500 ppm)

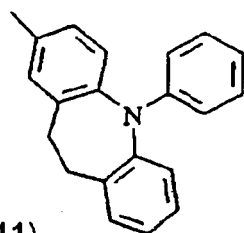
en matriz de acrilato



Compuesto (6)

$\Delta b^* = 4,3$

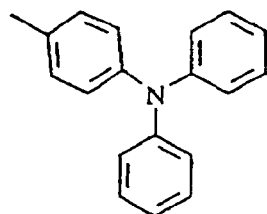
480 nm



Compuesto (11)

$\Delta b^* = 5,5$

450 nm



$\Delta b^* = 15,5$

540 nm

Estado de la técnica (WO 2006/045495)

Para medir las propiedades de los colorantes fotocromicos según la invención así como del compuesto del estado de la técnica se disolvieron 500 ppm del colorante en una matriz de monómero de acrilato y, después de añadir un iniciador de polimerización, se polimerizó térmicamente con la ayuda de un programa de temperatura.

Las propiedades de transmisión de los cristales plásticos así producidos (grosor 2 mm) se midieron a continuación según DIN EN ISO 8980-3. En la tabla se indica la diferencia del valor de amarillo b^* del cristal en estado no excitado y después del test de duración ("Amarilleado" durante la vida útil). Cuanto menor es este valor, tanto menor es el amarilleado.

El test de duración comprende la radiación ininterrumpida durante 50 horas con lámparas de arco de xenón en un equipo de radiación habitual para dicha prueba.

Los compuestos según la invención pueden utilizarse en materiales de plástico u objetos de plástico de cualquier tipo y forma, para una diversidad de aplicaciones, en las que el comportamiento fotocromico es importante. Se puede utilizar para ello un colorante según la presente invención o una mezcla de estos colorantes. Así por ejemplo, los colorantes de benzo[f]cromeno fotocromicos según la invención se pueden utilizar en lentes, particularmente en lentes oftálmicas, cristales para gafas de todo tipo, como por ejemplo gafas para esquiar, gafas de sol, gafas para moto, ventanas de cascos protectores y similares. Los colorantes fotocromicos de benzo[f]cromeno según la invención se pueden utilizar por ejemplo también como protección contra el sol en vehículos y viviendas, en forma de ventanas, paneles de protección, cubiertos, tejados o similares.

Para la fabricación de dichos objetos fotocromicos, se pueden aportar los colorantes de benzo[f]cromeno fotocromicos según la invención, utilizando diversos métodos descritos en el estado de la técnica, como ya se indicó en WO 99/15518, a un material polímero, como material sintético orgánico, o se puede incrustaren el mismo.

Se distinguen aquí los denominados métodos de coloración de masa y de superficie. Un método de coloración de masa comprende, por ejemplo, la disolución o dispersión del compuesto o de los compuestos fotocromicos según la presente invención en un material de plástico, añadiendo por ejemplo el o los compuestos fotocromicos a un material polímero, antes de realizar la polimerización. Otra posibilidad de fabricar un objeto fotocromico consiste en hacer penetrar el o los compuestos fotocromicos en el o los materiales de plástico, sumergiendo el material de plástico en una

solución caliente de los colorantes fotocrómicos según la invención o también utilizando un método de transferencia térmica. Los compuestos fotocrómicos pueden preverse también en forma de, por ejemplo, una capa separada entre capas contiguas del material de plástico, por ejemplo como parte de una lámina polímera. Además, también es posible aportar el compuesto fotocrómico como parte de un revestimiento que se encuentra sobre la superficie del material de plástico. La expresión “penetración” se refiere a la migración de los compuestos fotocrómicos en el material de plástico, por ejemplo por transferencia reforzada por disolvente de los compuestos fotocrómicos a una matriz polímera, transferencia en fase de vapor u otros procesos de difusión superficial. Estos objetos fotocrómicos, como por ejemplo cristales para gafas, se pueden fabricar ventajosamente, no solamente con la coloración habitual de masa, sino de la misma forma, con la coloración de superficie, pudiéndose obtener en la última variante una tendencia a la migración sorprendentemente inferior. Esto resulta sobre todo ventajoso en las etapas posteriores de acabado ya que, por ejemplo, en el caso de un revestimiento anti-reflexivo, debido a la menor difusión en el sentido inverso en el vacío - se reducen drásticamente los desprendimientos de capa y defectos similares.

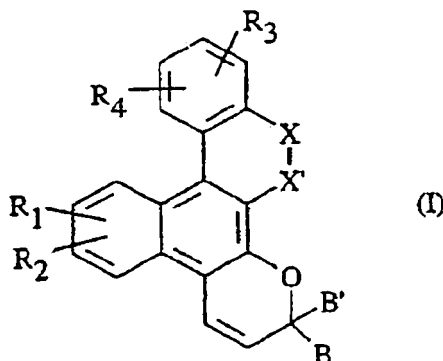
En general, sobre la base de los derivados h-anillados de benzo[f]cromeno fotocrómico según la invención, se pueden aplicar sobre el material plástico o incrustar en el mismo, todo tipo de coloraciones, es decir de colorantes compatibles, desde el punto de vista químico y de color, con el objeto de satisfacer tanto puntos de vista estéticos como aspectos médicos o de moda. El o los colorantes específicos elegidos pueden variar en función de los efectos deseados así como de los requisitos.

Los derivados h-anillados de benzo[f]cromeno fotocrómicos según la invención de fórmula general (I) se pueden sintetizar haciendo reaccionar derivados de 2-naftol adecuadamente anillados y sustituidos con derivados de 2-propin-1-ol adecuadamente sustituidos, en la forma conocida (véase WO 02/22594).

Los subproductos de los derivados h-anillados de benzo[f]cromeno fotocrómicos según la invención de fórmula general (I), que se obtienen con el envejecimiento natural o artificial, muestran, con respecto a los compuestos comparables del estado de la técnica, una absorción notablemente menor en la parte del espectro visible de onda corta.

REIVINDICACIONES

1. Benzo[f]cromenos h - anillados fotocromicos de fórmula general (I):



donde X y X' se eligen, independientemente entre sí, entre O, S, NR₅ o CR₆R₇ con la condición de que por lo menos uno de los grupos X o X' esté representado por CR₆R₇

los restos R₁, R₂, R₃ y R₄ constituyen cada uno, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro

del grupo α , que consta de un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆) - alquilo, un resto (C₃-C₇)-cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, un resto (C₁-C₆)-alcoxi, un resto (C₁-C₆)-tioalquilo, un grupo hidroxilo, un grupo trifluorometilo, bromo, cloro y flúor;

del grupo β , que consta de un resto fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftilo o naftoxi, no sustituido, mono-sustituido o di-sustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo α y fenilo; o

del grupo γ y donde los restos R₁ y R₂ o R₃ y R₄ forman cada vez un grupo -A-(CH₂)_k-D- o un grupo -A-(C((CH₃)₂))_k-D, unido al anillo aromático con k = 1 ó 2, donde A y D se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo formado por oxígeno, azufre, CH₂; C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂, y donde a este grupo -A-(CH₂)_k-D- se puede anillar a su vez un anillo benzo;

el resto R₅ representa un sustituyente, elegido dentro del grupo β o puede ser un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆)-alquilo, o un resto (C₃-C₇)-cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos;

o el resto R₅, cuando X está por NR₅, junto con el resto R₃ del anillo benzo directamente contiguo forma una cadena C₂-C₄, que puede presentar uno o varios sustituyentes del grupo $\alpha+\beta$;

los restos R₆ y R₇ representan, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro del grupo α y fenilo, no pudiendo ser R₆ y R₇ ambos -OH;

o los restos R₆ y R₇, cuando X está por CR₆R₇, junto con el resto R₃ del anillo benzo directamente contiguo forman un anillo benzo o pirido anillado, insustituido, monosustituido o disustituido, cuyos sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo α y fenilo;

o los restos R₆ y R₇ juntos constituyen un resto (C₃-C₇) cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, como por ejemplo oxígeno o azufre, pudiendo estar anillado a este resto cicloalquilo un anillo benzo;

B y B' se eligen, independientemente entre sí, de uno de los grupos siguientes a), b), c) o d), donde

a) son restos fenilo o naftilo mono sustituidos, di sustituidos y tri sustituidos;

b) son restos heteroarilos no sustituidos, mono sustituidos y di sustituidos, siendo el resto heteroarilo: piridilo, furanilo, benzofuran-2-ilo, benzofuran-3-ilo, dibenzo furanilo, tienilo, benzotien-2-ilo, benzotien-3-ilo o dibenzo tienilo;

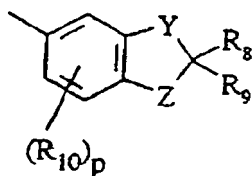
donde los sustituyentes de los restos arilo o heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro de los grupos α , β o dos sustituyentes directamente contiguos forman un grupo -E-(CH₂)_k-F, donde k es 1 o 2 y E y F son, independientemente entre sí, oxígeno, azufre, CH₂, C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂ y este grupo -E-(CH₂)_k-F lleva anillado un anillo benzo:

o elegido

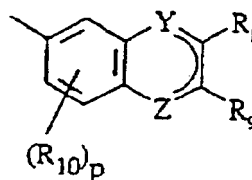
dentro de un grupo amino insustituído, mono- o disustituído, donde los sustituyentes amino se pueden elegir entre un resto (C₁-C₆)-alquilo, un resto (C₃-C₇)-cicloalquilo, un resto fenilo o bencilo insustituído o sustituido por uno o varios sustituyentes del grupo α ;

o de un grupo N-morfolina, N-tiomorfolina, N-piperidina, N-azacicloheptano, N-piperazina, N-(N'-(C₁-C₆-alquil) piperazina, N-pirrolidina, N-imidazolidina, N-pirazolidina, N-aziridina, N-acetidina, N-indolina, N-carbazol, N-fenotiazina, N-fenazina, N-fenoxazina, N-tetrahidroquinolina que pueden ser insustituídos o presentar uno o varios sustituyentes del grupo α o β ;

c) son unidades estructurales con las fórmulas siguientes (II) y (III):



(II)

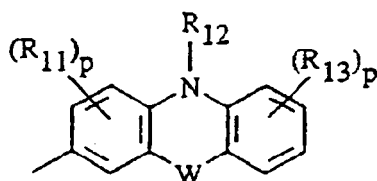


(III)

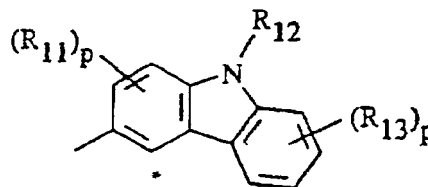
donde

Y y Z, independientemente entre sí, son O, S, CH₂, CMe₂, NH, N-fenilo o N((C₁-C₆)-alquilo, los restos R₈ y R₉, independientemente entre sí, representan hidrógeno o un resto (C₁-C₆)-alquilo y el resto R₁₀ es un sustituyente del grupo α donde p es igual a 1, 2 ó 3,

d) son unidades estructurales con las fórmulas siguientes (IV) y (V):



(IV)



(V)

donde

W es O, S o [C(R₆)(R₇)]_g con g = 1, 2 o 3 y R₆ y R₇ se definen como antes, R₁₁ y R₁₃ se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo α , donde p es 1, 2 o 3 y R₁₂ representa un sustituyente, elegido dentro del grupo β o es un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆) alquilo o un resto (C₃-C₇) cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos;

con la condición de que por lo menos uno de los restos B o B' se elige dentro de d).

2. Benzo[f]cromenos fotocromicos según la reivindicación 1, donde los restos R₁, R₂, R₃ y R₄ se eligen dentro de los grupos α y β .

3. Benzo[f]cromenos fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 2, donde el resto R₅ se elige dentro del grupo β o entre un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆) alquilo, un resto (C₃-C₇) cicloalquilo, que puede tener uno o varios heteroátomos, o fenilo.

4. Benzo[f]cromenos fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde los restos R₆ y R₇ se eligen, independientemente entre sí, entre el grupo α y fenilo.

5. Benzo[f]cromenos fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde en la fórmula (I) X, X', R₁, R₂, R₃, R₄, R₅, R₆ y R₇ están definidos como antes, y el resto respecto de B y B' elegido en d), se elige entre los siguientes restos: carbazolil-(N-metil)-carbazolil, (N-etil)-carbazolil, (N-fenil)-carbazolil, fenoxacinil, (N-metil)-fenoxacinil, (N-etil)-fenoxacinil, (N-fenil)-fenoxacinil, imidobencil, (N-metil)-imidobencil, (N-etil)-imidobencil, o (N-fenil)-imidobencil.

ES 2 347 931 T3

6. Benzo[f]cromenos fotocromicos según una de las reivindicaciones anteriores, es decir

1)

6-metoxi-2-(4-metoxifenil)-2-(3-(N-metil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidronafto[1,2-h]benzo[f]cromeno

2)

13-metil-2-(3-(N-metil)-carbazolil)-2-fenil-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

3)

13-metil-2-(3-(N-etil)-carbazolil)-2-fenil-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

4)

2-(4-metoxifenil)-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f]cromeno

5)

2-(4-metoxifenil)-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-13-dimetil-2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f]cromeno

6)

13-metil-2-fenil-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno

7)

6-metoxi-2-fenil-2(3-(N-metil)-carbazolil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]benzo[f]cromeno

8)

2-(4-metoxifenil)-2-fenil-2-(3-(N-fenil)-carbazolil)-13,14-tetrametil-2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f]cromeno

9)

6-fenil-2-(4-metilfenil)-2-(3-(N-fenil)-fenoxacinil)-2H-13,14-dihidro-naftol[1,2-h]-benzo[f]cromeno

10)

6-metoxi-2-fenil-2(3-(N-metil)-iminodibencil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]benzo[f]cromeno y

11)

13-metil-2-fenil-2-(3-(N-fenil)-iminodibencil)-2H-13,14-dihidro-nafto[1,2-h]-benzo[f]cromeno.

7. Aplicación de los benzo[f]cromenos fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 6 en materiales plásticos.

8. Aplicación según la reivindicación 7, donde el material plástico es una lente oftálmica.