



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 342 367**

51 Int. Cl.:

C07D 311/78 (2006.01)

C07D 311/94 (2006.01)

C07D 491/06 (2006.01)

C07D 493/06 (2006.01)

C07D 311/96 (2006.01)

G03C 1/73 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

G02B 1/04 (2006.01)

G02C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02781787 .3**

96 Fecha de presentación : **15.11.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1445257**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2004**

54 Título: **Compuestos de 2H-1-benzopirano para su uso en un material fotosensible.**

30 Prioridad: **16.11.2001 JP 2001-352333**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
06.07.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
06.07.2010

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

72 Inventor/es: **Izumi, Shinobu y**
Nagoh, Hironobu

74 Agente: **Manresa Val, Manuel**

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

Compuestos de 2H-1-benzopirano para su uso en un material fotosensible.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de cromeno y a la utilización del compuesto de cromeno.

10 **Técnicas anteriores**

El fotocromismo es un fenómeno que está centrando la atención durante estos últimos años y que consiste en la acción reversible de un compuesto que cambia rápidamente su color (lo que se denomina desarrollo del color) cuando se irradia con luz que comprende rayos ultravioleta, tal como la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, y que recupera su color inicial (denominado decoloración) cuando ya no se irradia con luz sino que se sitúa en un lugar oscuro. El compuesto que presenta dicha propiedad se denomina compuesto fotocromico. Una de las aplicaciones del compuesto puede ser un material amortiguador de la luz para las lentes de las gafas de sol.

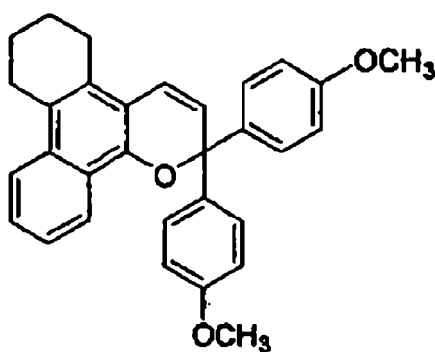
Cuando se utiliza con la aplicación anterior, el compuesto fotocromico ha de satisfacer las siguientes propiedades fotocromicas:

- (1) El color cambia establemente cuando se repiten el desarrollo del color y la decoloración (resiste favorablemente la repetición).
- (2) Presenta un pequeño grado de coloración cuando se encuentra sin irradiar con luz (presenta poco color inicial).
- (3) Presenta una velocidad rápida de decoloración cuando se cesa la irradiación con luz.

En los últimos años, se ha pretendido realizar un compuesto que pueda desarrollar un color de un matiz neutro tal como gris, marrón o verde. El compuesto que desarrolla dicho color de un matiz neutro tendrá que presentar dos bandas de absorción (420 a 520 nm y 520 a 620 nm) con aproximadamente las mismas intensidades de absorción en la región de longitud de onda de los rayos visibles.

A fin de satisfacer los requisitos anteriores se han sintetizado hasta el momento diversos compuestos fotocromicos sin, no obstante, una naturaleza común en sus estructuras.

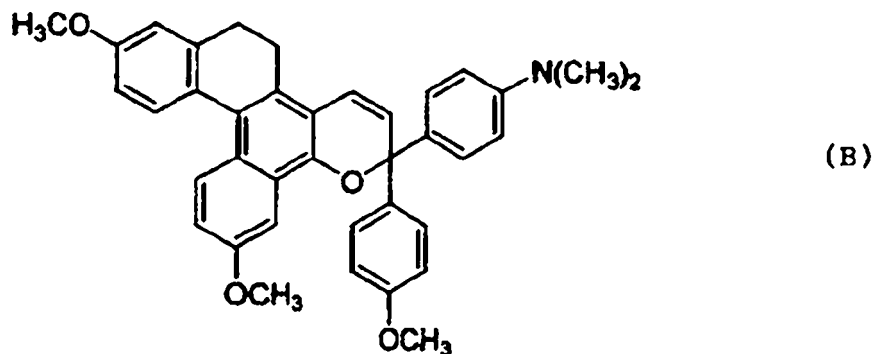
La solicitud de patente US n.º 5.783.116. da a conocer un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (A),



(A)

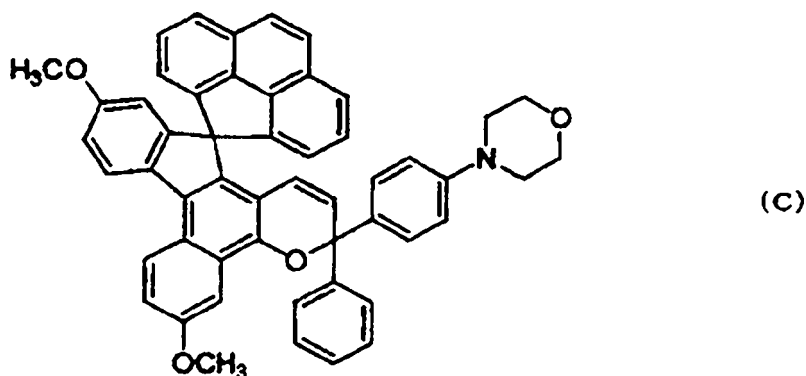
Dicho compuesto de cromeno, sin embargo; presenta únicamente banda de absorción. Por lo tanto, dicho compuesto de cromeno no puede desarrollar un tono de color de un matiz neutro, presenta además una velocidad de decoloración lenta.

Asimismo, la solicitud de patente PCT WO00/15628 da a conocer un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (B),



Para satisfacer el requisito del espectro de coloración del color de un matiz neutro mencionado anteriormente, dicho compuesto de cromeno desarrolla un color de un matiz neutro de color marrón al mismo tiempo que desarrolla poco color inicial implicando, sin embargo, un problema de una velocidad de decoloración lenta.

Los presentes inventores han descubierto anteriormente un compuesto de cromeno representado por la fórmula general siguiente (C) entre todos los compuestos dados a conocer en su solicitud de patente (en la publicación de patente japonesa sin examinar (Kokai) n.º 11-154272).

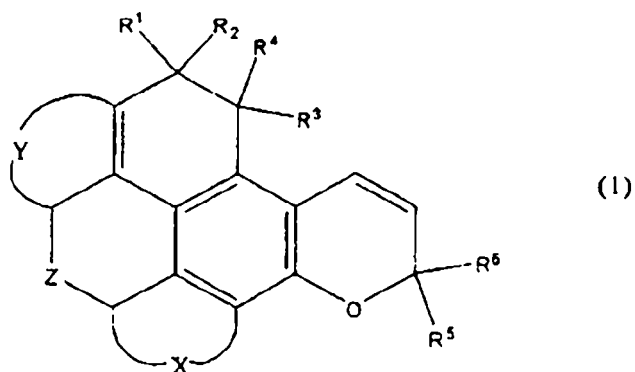


Dicho compuesto de cromeno presenta una gran velocidad de decoloración. Debido a la gran diferencia en la intensidad de absorción entre las dos bandas de absorción, sin embargo, dicho compuesto de cromeno puede desarrollar únicamente un color azul simple.

Descripción de la invención

Constituye por lo tanto un objetivo de la presente invención mejorar adicionalmente las propiedades fotocromicas de los compuestos convencionales al mismo tiempo que se resuelven sus problemas. En particular, la presente invención proporciona un compuesto de cromeno que presenta poco color inicial, una gran velocidad de decoloración, una buena resistencia y que desarrolla una tonalidad de color de un color de un matiz neutro.

En particular, la presente invención proporciona un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (1),



ES 2 342 367 T3

en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos nitro, átomos halógenos, grupos halogenoalquilo o grupos halogenoalcoxi,

R^1 y R^2 juntos, y R^3 y R^4 juntos, pueden constituir anillos monocíclicos alifáticos o anillos reticulados alifáticos, y

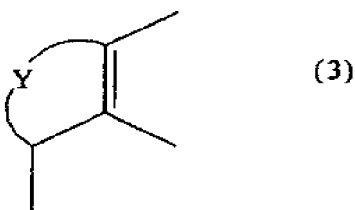
tanto R^1 como R^2 y tanto R^3 como R^4 juntos, pueden constituir un anillo monocíclico alifático o un anillo reticulado alifático A,

R^5 y R^6 son, independientemente entre sí, grupos alquilo, grupos arilo que pueden presentar un sustituyente, o grupos heteroarilo, o R^5 y R^6 juntos pueden constituir un anillo,

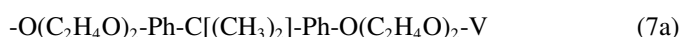
un grupo cíclico trivalente representado por la fórmula siguiente (2),



y un grupo cíclico trivalente representado por la fórmula siguiente (3),

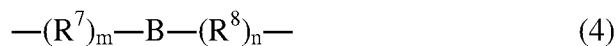


son, independientemente entre sí, grupos hidrocarbúricos aromáticos obtenido a partir de un anillo de benceno o grupos heterocíclicos aromáticos que presentan nitrógeno como heteroátomo, y dichos grupos hidrocarbúricos aromáticos y heterocíclicos aromáticos pueden presentar, como sustituyente, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un átomo halógeno, un grupo halogenoalquilo, un grupo halogenoalcoxi, un grupo heterocíclico que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y se enlaza mediante el átomo de nitrógeno, o un grupo representado por la fórmula siguiente (6a) o (7a),



en las que V es $-CO-C(CH_3)=CH_3$ y Ph es un grupo p-fenileno, y

un grupo divalente Z se representa por la fórmula siguiente (4) ó (5),



en las que R^7 , R^8 y R^9 son, independientemente entre sí, grupos alquilenos, B y B' son, independientemente entre sí, grupos imino, grupos imino sustituidos, grupos oxi, grupos tio, grupos carbonilo, grupos cicloalqueno, grupos cicloalquilideno, o grupos arileno, y m, n, p y q son 0 ó 1.

Según la presente invención, además, se proporciona un material fotocromico que comprende un compuesto de cromeno representado por la fórmula general anterior (1), y un material óptico fotocromico que comprende el compuesto de cromeno.

Breve descripción del dibujo

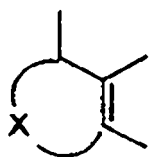
La figura 1 es un espectro de resonancia magnética nuclear protónica de un compuesto del Ejemplo 1.

Mejor modo de realización de la invención

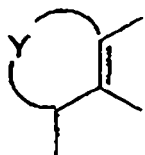
A continuación se describen los grupos de la fórmula general mencionada anteriormente (1).

Grupos cíclicos trivalentes [fórmulas (2) y (3)]

Los grupos cíclicos trivalentes representados por las fórmulas siguientes (2) y (3),



(2)



(3)

de la fórmula general mencionada anteriormente (1) son, independientemente entre sí, grupos hidrocarbúricos aromáticos obtenidos a partir de un anillo de benceno grupos heterocíclicos aromáticos, que presentan nitrógeno como heteroátomo.

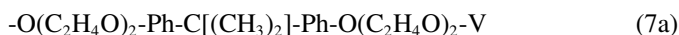
A pesar de que no existe una limitación particular, los grupos hidrocarbúricos aromáticos anteriores presentan preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18 (sin comprender los átomos del sustituyente). Como grupos hidrocarbúricos aromáticos preferidos, se pueden mencionar a título de ejemplo los grupos trivalentes obtenidos a partir de un anillo de benceno tales como el benceno, el naftaleno y el fenantreno, y grupos trivalentes obtenidos a partir de un anillo condensado constituido por la condensación de entre 2 y 4 anillos de benceno. Se prefiere en particular un grupo trivalente obtenido a partir de un anillo de benceno.

A pesar de que no existe una limitación particular, se pretende que el grupo heterocíclico aromático sea un grupo trivalente que comprenda un anillo heterocíclico aromático seleccionado de entre un anillo de 5 elementos o un anillo de 6 elementos que comprende un átomo de nitrógeno; un grupo heterocíclico condensado en el que el anillo de 5 elementos o un anillo de 6 elementos anterior se condensa con un anillo de benceno; o un anillo heterocíclico condensado en el que el anillo hidrocarbúrico aromático tal como un anillo de benceno se condensa con el anillo de 5 elementos o un anillo de 6 elementos anterior. Como anillo heterocíclico aromático preferido, se pueden mencionar a título de ejemplo grupos trivalentes obtenidos a partir de un anillo heterocíclico que comprende nitrógeno tal como la piridina, la quinolina, la dihidroquinolina, el pirrol y el indol.

Los grupos hidrocarbúricos mencionados anteriormente y los grupos heterocíclicos aromáticos pueden presentar un sustituyente (al que de ahora en adelante se hará referencia como Rsb).

Como sustituyente (Rsb), se pueden mencionar a título de ejemplo un grupo hidroxilo; un grupo alquilo; un grupo cicloalquilo; un grupo alcoxi; un grupo aralquilo; un grupo aralcoxi; un grupo amino; un grupo amino sustituido; un grupo ciano; un grupo nitro; un grupo arilo; un grupo heteroarilo; un átomo halógeno; un grupo halogenoalquilo; un grupo halogenoalcoxi; y grupo heterocíclico que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo, y se enlaza con el grupo hidrocarbúrico aromático o con grupo heterocíclico aromático mediante el átomo de nitrógeno.

Además, el sustituyente (Rsb) puede ser un grupo representado por la fórmula siguiente (6a) o (7a),



en las que V es $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}$, y Ph es un grupo p-fenileno.

ES 2 342 367 T3

A continuación se describirá el sustituyente mencionado anteriormente (Rsb).

5 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alquilo presenta habitualmente 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 terc-butilo.

10 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo cicloalquilo es habitualmente un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 12. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo comprenden el grupo ciclopropilo, el grupo ciclobutilo, el grupo ciclopentilo, el grupo ciclohexilo, el grupo cicloheptilo y el grupo ciclooctilo.

15 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo alcoxi es habitualmente el que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5. Los ejemplos concretos de grupo alcoxi preferidos comprenden un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo n-propoxi, un grupo isopropoxi, un grupo n-butoxi, un grupo sec-butoxi y un grupo terc-butoxi.

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

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

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

35 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo arilo presenta preferentemente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10, tal como el grupo fenilo y el grupo naftilo.

40 A pesar de que no existe una limitación particular, el grupo heteroarilo es el que comprende preferentemente un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o átomo de nitrógeno como heteroátomo, y que presenta un número de átomos de carbono comprendido 4 y 12 para constituir un anillo. Los ejemplos preferidos de grupo heteroarilo comprenden un grupo tienilo, un grupo furilo, un grupo pirrolinilo, un grupo piridilo, un grupo benzotienilo, un grupo benzofuranilo y un grupo benzopirrolinilo.

45 Como sustituyente opcional (grupo sustituido para 1 ó 2 o más átomos de hidrógeno del grupo arilo o del grupo arilo o del grupo heteroarilo) que presentan el grupo arilo y el grupo heteroarilo, se pueden mencionar a título de ejemplo los mismos que se han mencionado a título de ejemplo para el sustituyente (Rsb).

Como átomo halógeno, se pueden mencionar a título de ejemplo un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo o un átomo de yodo.

50 Como grupo halogenoalquilo, se pueden mencionar a título de ejemplo los grupos alquilo mencionados anteriormente en los que 1 ó 2 o más átomos de hidrógeno se encuentran sustituidos por átomos de flúor, átomos de cloro o átomos de bromo. Los ejemplos preferidos de grupo halogenoalquilo comprenden el grupo fluometilo, el grupo difluometilo y el grupo trifluometilo.

55 Como grupo halogenoalcoxi, se pueden mencionar a título de ejemplo los grupos alcoxi mencionados anteriormente en los que 1 ó 2 o más átomos de hidrógeno se sustituyen con átomos de flúor, átomos de cloro o átomos de bromo. Los ejemplos de grupo halogenoalcoxi particularmente preferidos comprenden el grupo fluometoxi, el grupo difluometoxi y el grupo trifluometoxi.

60 El grupo heterocíclico que es el sustituyente (Rsb) presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y se enlaza con el anillo del grupo hidrocarbúrico aromático o del grupo heterocíclico aromático mencionados anteriormente mediante el átomo de nitrógeno. Se pretende que el número de átomos de carbono que constituyen el anillo heterocíclico as el sustituyente (Rsb) se encuentra comprendido, habitualmente, entre 2 y 10 y, en particular, entre 2 y 6.

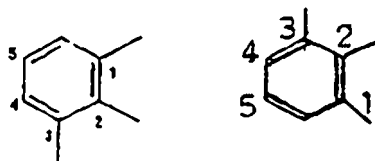
65 El anillo heterocíclico que es el sustituyente (Rsb) puede comprender además heteroátomos tales como átomos de oxígeno, átomos de azufre o átomos de nitrógeno aparte de los átomos de nitrógeno enlazados con el anillo del grupo hidrocarbúrico aromático o del grupo heterocíclico aromático. El anillo heterocíclico como sustituyente (Rsb) puede presentar además un sustituyente (en esta caso, el sustituyente puede comprender los mismos que se han mencionado a título de ejemplo para el sustituyente (Rsb)).

Los ejemplos preferidos de grupo heterocíclico que actúa como el sustituyente mencionado anteriormente (Rsb) comprenden un grupo morfolino, un grupo piperidino, un grupo pirrolidinilo, un grupo piperazino y un grupo indolilo.

En la presente invención, además, el sustituyente mencionado anteriormente (Rsb) es, prefiriéndose en particular, un grupo alquilo; un grupo alcoxi; un grupo aralquilo; un grupo amino; un grupo amino sustituido; un átomo halógeno; un grupo halogenoalquilo; o un grupo heterocíclico que presente un átomo de nitrógeno como heteroátomo, y se enlaza mediante el átomo de nitrógeno.

No existe una limitación particular sobre las posiciones en las que se enlazan los sustituyentes (Rsb) y sobre el número total de los mismos.

En la presente invención, cuando grupo trivalente representado por la fórmula (2) o (3) mencionado anteriormente se ha obtenido a partir de un anillo de benceno que se describirá posteriormente, se pretende que el grupo alcoxi se enlace en la quinta posición del mismo o un átomo de nitrógeno (heteroátomo) del grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir se enlaza en la quinta posición del mismo desde el punto de vista de mejorar la densidad de color.



Grupo divalente Z

En la fórmula general anterior (1), el grupo divalente Z (-Z-) se representa por la fórmula siguiente (4) ó (5),



En las fórmulas anteriores (4) y (5), los grupos, representados por R^7 , R^8 y R^9 son, independientemente entre sí, grupos alquileo, los grupos representados por B y B' son, independientemente entre sí, grupos imino, grupos imino sustituidos, grupos oxi, grupos tio, grupos carbonilo, grupos cicloalqueno, grupos cicloalquilideno, o grupos arileno, y m, n, p y q son 0 ó 1.

A pesar de que no existe una limitación particular, los grupos alquileo representados por R^7 a R^9 son, preferentemente, los que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6. Los ejemplos preferidos de grupo alquileo comprenden grupos de cadena lineal o de cadena ramificada, tales como el grupo metileno, el grupo etileno, el grupo trimetileno, el grupo tetrametileno, el grupo propileno, el grupo tetrametiletileno y el grupo isopropilideno.

Los grupos imino sustituidos representados por B y B' son los representados por -NR'-, en los que el grupo R' puede ser uno que cumpla con el sustituyente (Rsb). Se prefiere en particular que el grupo R' sea un grupo alquilo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, tal como el grupo metilo, el grupo etilo o el grupo propilo, o un grupo bencilo.

Como grupos cicloalqueno representados por B y B', se pueden mencionar a título de ejemplo aquellos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 20 y, preferentemente, un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 12, tales como el grupo ciclopropileno, el grupo ciclobuteno, el grupo ciclopentileno, el grupo ciclohexileno, el grupo cicloheptileno, el grupo ciclooctileno, el grupo ciclononileno y el grupo ciclodecileno.

Como grupos cicloalquilideno representados por B y B', se pueden mencionar a título de ejemplo aquellos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 20 y, preferentemente, un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 12, tales como el grupo ciclobutilideno, el grupo ciclopentilideno, el grupo ciclohexilideno, el grupo cicloheptilideno, el grupo ciclooctilideno y el grupo ciclononilideno.

Como grupos arileno representados por B y B', se pueden mencionar a título de ejemplo los que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18. Los ejemplos concretos de grupo arileno comprenden el grupo fenileno, el grupo naftileno y el grupo fenantrileno.

Asimismo como grupos arileno representados por B y B', se pueden mencionar a título de ejemplo aquellos en que 1 ó 2 o más átomos de hidrógeno del grupo arileno se encuentran sustituidos por un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano o un grupo nitro, que son los mismos descritos haciendo referencia al sustituyente mencionado anteriormente (Rsb).

En la presente invención, el grupo divalente mencionado anteriormente Z presenta el efecto de aumentar la velocidad de decoloración y desarrollar una tonalidad de color de un color de un matiz neutro. Considerando el grado de efecto y la facilidad de síntesis, en este caso, se pretende que los grupos B y B' sean grupos oxi, grupos imino, grupos imino sustituidos, grupos cicloalqueno, grupos cicloalquilideno, o grupos arileno.

5

Grupos R^1 a R^4

En la fórmula general anterior (1), los grupos R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos nitro, átomos halógenos, grupos halogenoalquilo o grupos halogenoalcoxi. Entre dichos grupos, aquellos que coinciden con los grupos descritos como los sustituyentes anteriores (Rsb) son los mismos que dichos grupos.

Además, R^1 y R^2 juntos y R^3 y R^4 juntos pueden constituir un anillo, y tanto R^1 como R^2 y tanto R^3 como R^4 juntos pueden constituir un anillo. El anillo constituido de este modo puede ser un anillo hidrocarbúrico alifático. Además, dichos anillos pueden presentar un sustituyente, y el número de átomos que constituyen el anillo se encuentra comprendido, preferentemente, entre 3 y 20.

Como anillo hidrocarbúrico alifático, se pueden mencionar a título de ejemplo anillos monocíclicos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 20, tales como el anillo de ciclopropano, el anillo de ciclobutano, el anillo de ciclopentano, el anillo de ciclohexano, el anillo de cicloheptano, el anillo de ciclooctano, el anillo de ciclónonano, el anillo de ciclodecano, el anillo de cicloundecano, el anillo de ciclododecano, el anillo de ciclotridecano y el anillo de ciclopentadecano, o anillos alifáticos reticulados que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 20, tales como el anillo de biciclo[2,2,1]heptano, el anillo de biciclo[2,2,2]octano, el anillo de biciclo[3,2,0]heptano, el anillo de biciclo [3,1,1]heptano, el anillo de biciclo[3,2,1]octano y el anillo de adamantano. En el anillo alifático reticulado, no existe una limitación particular sobre las posiciones de los enlaces. Además, el anillo hidrocarbúrico alifático pueden presentar un sustituyente que puede ser un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino o un grupo amino sustituido descrito anteriormente como el sustituyente (Rsb). No existe una limitación particular sobre las posiciones y el número del sustituyentes.

Cuando tanto R^1 como R^2 constituyen un anillo junto con tanto R^3 como R^4 , se pretende que el sustituyente sea un anillo hidrocarbúrico alifático reticulado que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18 átomos entre los anillos mencionados anteriormente, tal como el anillo de biciclo[2,2,1]heptano, el anillo de biciclo [2,2,2]octano, el anillo de biciclo[3,2,1]octano, el anillo de biciclo[3,3,1]nonano o el anillo de adamantano, o un anillo heterocíclico reticulado que presente un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18 para constituir un anillo, tal como el anillo de azabíciclo[2,2,2]octano, el anillo de decahidrociclopentaazepina, o el anillo de azabíciclo [3,2,1]octano.

En la presente invención, una forma de realización particularmente preferida consiste en que R^1 a R^4 son átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi o grupos halogenoalquilo, R^1 y R^2 juntos y/o R^3 y R^4 juntos constituyen anillos, o tanto R^1 como R^2 y tanto R^3 como R^4 juntos constituyen un anillo. Entre los mismos, presentan ventajosamente en particular el efecto de una velocidad rápida de decoloración cuando un anillo está constituido por R^1 a R^4 , que es lo más preferido. En este caso, el efecto de la presente invención se presenta más claramente cuando el anillo es constituido por un número de átomos comprendido entre 5 y 12.

45

Grupos R^5 y R^6

En la fórmula general (1) mencionada anteriormente, R^5 y R^6 son, independientemente entre sí, grupos alquilo, grupos arilo que pueden presentar un sustituyente o grupos heteroarilo. En este caso, R^5 y R^6 juntos pueden constituir un anillo.

En este caso, el grupo alquilo, el grupo arilo, o el grupo heteroarilo son iguales a los grupos descritos como sustituyentes (Rsb).

55

El anillo constituido por R^5 y R^6 puede ser un anillo hidrocarbúrico alifático, un anillo heterocíclico o un anillo hidrocarbúrico aromático. Los ejemplos preferidos de anillo hidrocarbúrico alifático comprenden los anillos reticulados que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18, tales como el anillo de biciclo[2,2,1]heptano, el anillo de biciclo[2,2,2]octano, el anillo de biciclo[3,2,1]octano y el anillo de biciclo[3,3,1]nonano. Los ejemplos preferidos del anillo heterocíclico comprenden los anillos reticulados que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 18 átomos de carbono, tales como el anillo de aza-biciclo[2,2,2]octano, el anillo de decahidrociclopentaazepina y el anillo de aza-biciclo[3,2,1]octano, y los ejemplos preferidos del anillo hidrocarbúrico aromático comprenden los que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 10 y 18, tales como el anillo de fluoreno y el anillo de fenantreno.

65

Además, el anillo constituido por R⁵ y R⁶, asimismo, puede presentar un sustituyente que puede ser un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo, un grupo hidroxilo o un átomo halógeno tal como los descritos con respecto al sustituyente (Rsb).

5 En la presente invención, se pretende en particular que por lo menos R⁵ o R⁶ sea cualquiera de los grupos (i) a (iv) que se describen a continuación.

- (i) Un grupo arilo sin sustituir.
- 10 (ii) Un grupo arilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo amino sustituido, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo alcoxi.
- (iii) Un grupo arilo sustituido en el que el sustituyente es un grupo heterocíclico que presenta un nitrógeno como heteroátomo y se enlaza con el grupo arilo mediante el átomo de nitrógeno (dicho grupo heterocíclico puede presentar además un sustituyente).
- 15 (iv) El mismo grupo arilo sustituido que en (iii) anterior en el que un grupo heterocíclico que es el sustituyente constituye un grupo heterocíclico condensado que se condensa con el anillo hidrocarbúrico aromático o el anillo heterocíclico aromático.
- 20

En los grupos arilo sustituidos de (ii) a (iv) descritos anteriormente, no existe una limitación particular sobre las posiciones de los sustituyentes enlazados con el grupo arilo o sobre el número total de sustituyentes. Cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, sin embargo, se pretende que la posición del sustituyente es la tercera posición o la cuarta posición, y el número de sustituyentes sea 1 ó 2. Los ejemplos concretos del grupo fenilo sustituido preferido comprenden el grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, el grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, el grupo 4-morfolinofenilo, el grupo 4-piperidinofenilo, el grupo 4-metoxifenilo, el grupo 4-etoxifenilo, el grupo 4-propoxifenilo, el grupo 4-butoxifenilo, el grupo 4-ciclohexilfenilo y el grupo 3,4-dimetoxifenilo. Cuando el grupo arilo es distinto del grupo fenilo, se pretende que el número de sustituyentes sea 1. Los ejemplos preferidos de grupo arilo 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.

35 *Compuestos de cromeno*

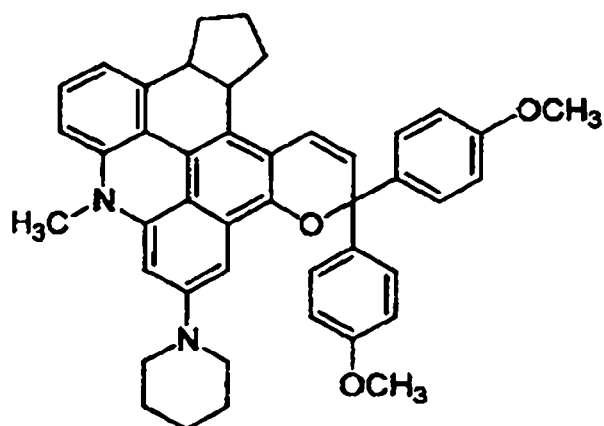
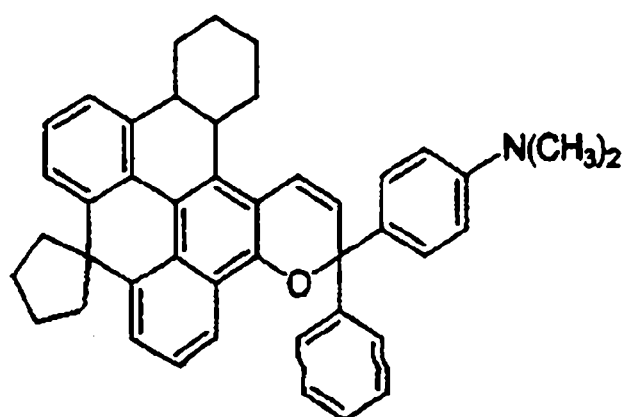
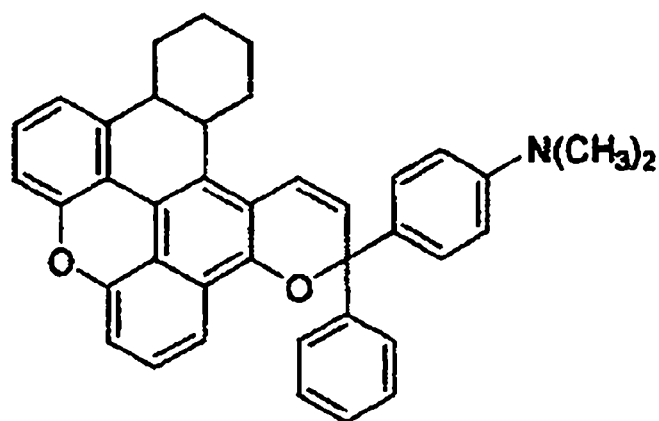
El compuesto de la presente invención que se expresa mediante la fórmula general mencionada anteriormente (1) se presenta habitualmente como un sólido incoloro a temperatura normal y bajo una presión normal, y se puede confirmar mediante los medios siguientes (1) a (3).

- 40 (1) Al determinar los espectros de resonancia magnética nuclear protónica (¹H-NMR), aparecen picos próximos a δ : 5,9 a 9,0 ppp basándose en el protón aromático y el protón de alqueno, y aparecen picos próximos a δ : 1,0 a 4,0 ppp basándose en el grupo alquilo y el grupo alquileo. Además, se puede conocer el número de protones de los grupos enlazados comparando las intensidades de sus espectros.
- 45 (2) Las composiciones de los productos correspondientes se pueden determinar por análisis elemental.
- (3) Al determinar los espectros de resonancia magnética nuclear ¹³C (¹³C-NMR), aparecen picos basados en el átomo de carbono de un hidrocarburo aromático próximo a δ : 110 a 160 ppm, picos basados en los átomos de carbono de un alqueno próximos a δ : 80 a 140 ppm, y picos basados en los átomos de carbono de un grupo alquilo y un grupo alquileo próximos a δ : 20 a 80 ppm.
- 50

El compuesto de cromeno de la presente invención representado por la fórmula general mencionada anteriormente (1) presenta unas propiedades fotocromáticas excelentes tales como poco color inicial, una velocidad elevada de decoloración, una resistencia a la luz excelente al mismo tiempo que desarrolla una tonalidad de color de un color de un matiz neutro. Entre los compuestos de cromeno de la presente invención, los siguientes compuestos presentan las características fotocromáticas más excelentes.

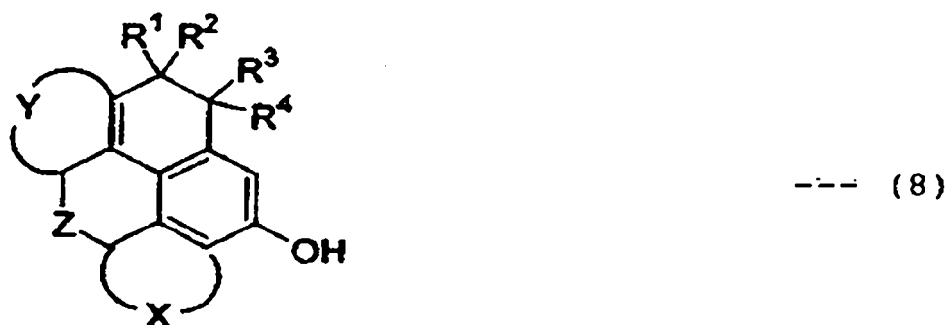
60

65



A pesar de que no existe una limitación particular, el compuesto de cromeno de la presente invención se puede producir mediante, por ejemplo, un procedimiento que se describirá posteriormente (en las fórmulas generales (8) y (9) representan un derivado del naftol y un alcohol propargílico utilizado en el siguiente procedimiento de producción, los grupos R^1 a R^6 , los anillos X e Y, y el grupo divalente Z son tal como se ha definido en la fórmula general (1)).

En particular, un compuesto de cromeno representado por la fórmula general anterior (1) se obtiene haciendo reaccionar el derivado del naftol representado por la siguiente fórmula general (8),



con el derivado del alcohol propargílico representado por la siguiente fórmula general (9),



en presencia de un catalizador ácido.

En la reacción en presencia del catalizador ácido, aunque no existe una limitación particular, el derivado del naftol y el derivado del alcohol propargílico se utilizan habitualmente en una proporción que satisface las proporciones molares comprendidas entre 1:10 y 10:1.

Como catalizador ácido, además, se puede utilizar ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida en una cantidad comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso para una cantidad total de 100 partes en peso del derivado del naftol y el derivado del alcohol propargílico.

La temperatura preferida para la reacción se encuentra comprendida habitualmente entre 0 y 200°C, y el disolvente preferido es un disolvente orgánico no protónico, tal como la N-metilpirrolidona, la dimetilformamida, el tetrahydrofurano, el benceno o el tolueno.

El compuesto de cromeno de la presente invención obtenido mediante la reacción anterior se disuelve bien en un disolvente orgánico general tal como el tolueno, el cloroformo o el tetrahydrofurano. La disolución obtenida al disolver el compuesto de cromeno en el disolvente anterior es, habitualmente, incolora y transparente, y presenta una acción fotocromática reversible ventajosa desarrollando rápidamente un color cuando se irradia con la luz solar o rayos ultravioleta y recupera rápidamente su estado inicial incoloro cuando se interrumpe la irradiación con luz.

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. La matriz macromolecular sólida siempre puede ser una en la que el compuesto de cromeno de la presente invención se disperse homogéneamente. Desde el punto de vista óptico, los ejemplos preferidos comprenden resinas termoplásticas tales como poliacrilato de metilo, el poliacrilato de etilo, el polimetacrilato de metilo, el polimetacrilato de etilo, el poliestireno, el poliacrilonitrilo, el alcohol polivinílico, la poliacrilamida, el poli(2-hidroxietilmetacrilato), el polidimetilsiloxano, el éter monoalílico de polietilenglicol y el policarbonato.

Se puede utilizar asimismo como matriz macromolecular una resina endurecible mediante la polimerización de un monómero polifuncional polimerizable por radicales. En la resina endurecible anterior, los ejemplos de monómero polimerizable polifuncional por radicales comprenden compuestos de ésteres del ácido acrílico polivalente y el ácido metacrílico polivalente, tales como el diacrilato de etilenglicol, el dimetacrilato de dietilenglicol, el dimetacrilato de trietilenglicol, el dimetacrilato del glicolato de tetraetileno, el bisglicidil metacrilato de etilenglicol, el diacrilato de polietilenglicol, el hexaacrilato del oligómero de uretano, el dimetacrilato de bisfenol A, el trimetacrilato de trimetilolpropano, el 2,2-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano, y el 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloxietoxifenil)propano; 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 y el carbonato de trimetilolpropanotriálilo; compuestos

de ésteres tioacrílicos polivalentes y tiometacrílicos polivalentes tales como el 1,2-bis(metacriloliltio)etano, el éter de bis(2-acriloliltio)etilo y el 1,4-bis(metacriloliltio)metilbenceno; compuestos de ésteres del ácido acrílico 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 divinilbenceno.

Un copolímero del monómero polifuncional polimerizable por radicales anterior y un polímero monofuncional polimerizable por radicales, asimismo, se puede utilizar como matriz macromolecular sólida. Como polímero monofuncional polimerizable por radicales, se pueden mencionar a título de ejemplo ácidos carboxílicos insaturados tales como el ácido acrílico, el ácido metacrílico y el anhídrido maleico; compuestos de ésteres de ácido acrílico y de 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; 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; y compuestos de vinilo tales como el estireno, el cloroestireno, el metilestireno, el vinilnaftaleno, el dímero de α -metilestireno y el bromoestireno.

Cuando el monómero polimerizable por radicales mencionado anteriormente se ha de polimerizar mediante la irradiación con rayos ultravioleta, se utiliza preferentemente un iniciador de la fotopolimerización tal como 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-hidroxiciclohexilfenilcetona, la 2-isopropiltioxantona, el óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetil-pentilfosfamina, el óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfamina, el óxido de 2,4,6-trimetilbenzoil-difenilfosfamina y la 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1.

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 un procedimiento utilizado habitualmente. Por ejemplo, se puede mencionar a título de ejemplo un procedimiento en el que se amasan juntos la resina termoplástica y el compuesto de cromeno en un estado fundido y se dispersan los mismos en una resina, un procedimiento en el que el compuesto de cromeno se disuelve en el monómero polimerizable, se añade un catalizador de polimerización a los mismos y se realiza la polimerización con calor o con luz a fin de dispersar los mismos en la resina, o un procedimiento en el que se realiza la tinción de las superficies de la resina termoplástica y la resina termoendurecible con el compuesto de cromeno, de tal modo que el compuesto de cromeno se dispersa en la resina.

El compuesto de cromeno de la presente invención se puede utilizar exhaustivamente como material fotocrómico, por ejemplo en diversos materiales con memoria a sustituir con materiales fotosensibles de sales de plata, es decir, se puede utilizar como 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 fotocrómico que utiliza el compuesto de cromeno de la presente invención se puede utilizar como material para una lente fotocrómica, material para un filtro óptico, material para una pantalla, un actinómetro y como material ornamental.

En el caso de las lentes de fotocrómicas, por ejemplo, el compuesto de cromeno de la presente invención se puede utilizar mediante cualquier procedimiento siempre que se obtenga un oscurecimiento homogéneo. Concretamente, el compuesto de cromeno de la presente invención se utiliza mediante diversos procedimientos tales como un procedimiento en el que una película polimérica en la que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa homogéneamente, se intercala en una lente o se lamina en la misma: un procedimiento en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa en el monómero polimerizable y se polimeriza según un procedimiento predeterminado para obtener una lente fotocrómica; un procedimiento en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa en el monómero polimerizable para preparar una composición monomérica fotocrómica, y la composición monomérica se aplica a las superficies de un material para lentes no fotocrómicas a fin de obtener una lente en la que se lamina una película fotocrómica; un procedimiento en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve en, por ejemplo, aceite de silicona, y las superficies de las lentes se impregnan con el compuesto de cromeno a una temperatura comprendida entre 150 y 200°C durante un período comprendido entre 10 y 60 minutos y, a continuación, las superficies de la misma se recubren con un material endurecible para obtener una lente fotocrómica; o un procedimiento en el que una película polimérica en la que se ha dispersado homogéneamente el compuesto de cromeno de la presente invención se adhiere a la superficie de la lente que, a continuación, se reviste con un material endurecible para obtener una lente fotocrómica.

El compuesto de cromeno de la presente invención presenta una velocidad elevada de decoloración en una disolución o en una matriz sólida macromolecular. Además, en un estado en que no se irradia con luz, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta poco color. Incluso tras su utilización durante períodos prolongados de tiempo, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta poco color manteniendo, no obstante, unas buenas propiedades fotocrómicas. Por ejemplo, la lente fotocrómica que utiliza el compuesto de cromeno de la presente invención recupera rápidamente su tonalidad de color inicial cuando se traslada a un interior desde una zona exterior y presenta, además, poco color incluso tras su utilización durante períodos prolongados de tiempo, presentando, por lo tanto, una buena resistencia a la luz.

ES 2 342 367 T3

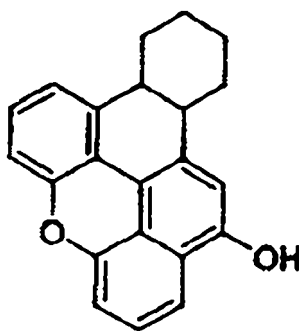
Cuando se dispone en un estado de desarrollo del color, además, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta dos bandas de absorción comprendidas entre 420 y 520 nm, y entre 520 y 620 nm, obteniéndose una pequeña diferencia en la intensidad de absorción entre las dos bandas y una proporción de densidades de color comprendida habitualmente entre 0,7 y 1,5. Resulta posible, por lo tanto, desarrollar una tonalidad de color de un color de un matiz neutro tal como gris o marrón utilizando incluso un compuesto simple.

Ejemplos

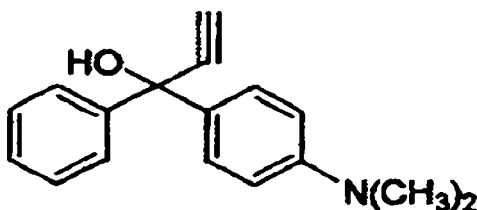
La presente invención se describirá a continuación con un mayor detalle mediante los ejemplos a los que, sin embargo, la invención no se encuentra limitada.

Ejemplo 1

6,3 Gramos (0,02 moles) de un derivado del naftol con la fórmula siguiente,



y 5,5 g (0,022 moles) de un derivado del alcohol propargílico con la fórmula siguiente,



se disolvieron en 50 ml de tolueno, a continuación se realizó la adición de 0,05 g de ácido p-toluenosulfónico y la mezcla se agitó durante una hora 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 3,1 g de un producto pulverulento azulado, rendimiento 28%.

Los valores del análisis elemental del producto fueron:

C: 85,44%

H: 6,02%

N: 2,57%

O: 5,97%

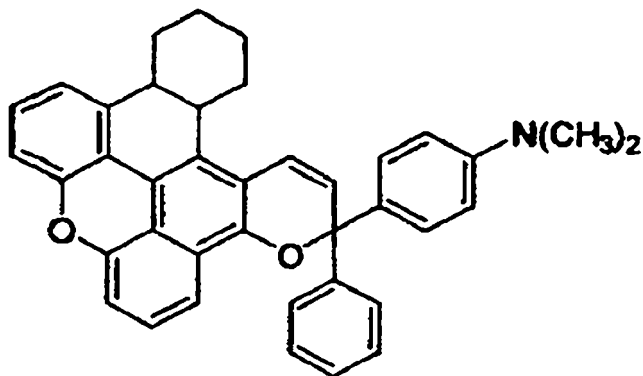
que concordaban con los valores calculados (C: 85,53%, H: 6,07%, N: 2,56%, O: 5,84%) del $C_{29}H_{33}NO_2$.

ES 2 342 367 T3

La determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica indicaron, unos picos de 16 H próximos a δ : 1,0 a 4,0 ppm basándose en un grupo alquileo, y unos picos de 17 H próximos a δ : 5,6 a 9,0 ppm basándose en un protón aromático y en un protón de un alqueno.

Además, la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear ^{13}C 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.

A partir de los resultados anteriores, se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por la siguiente fórmula estructural. La figura 1 representa un espectro de ^1H -NMR del compuesto que se obtuvo.

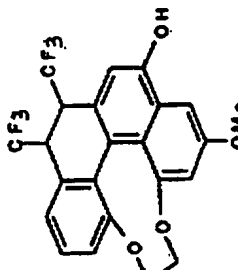
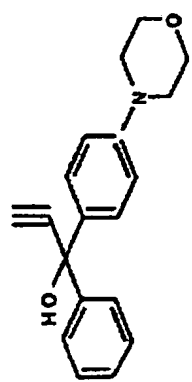
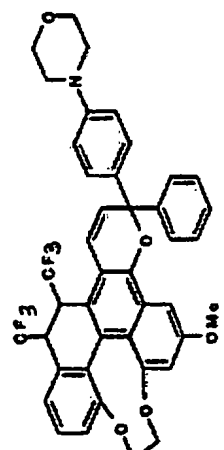
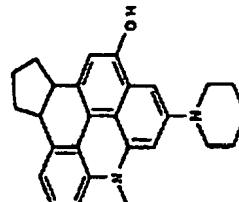
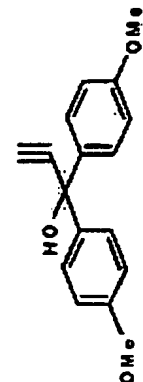
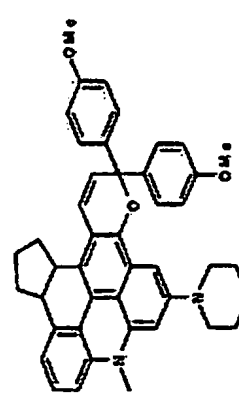
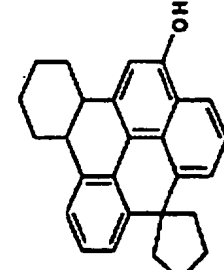
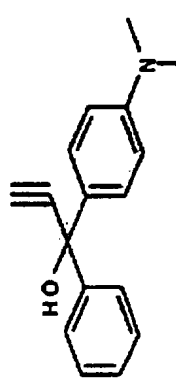
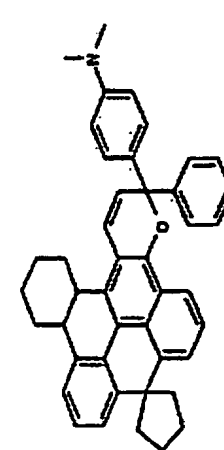


Ejemplos 2 a 22

Los compuestos de cromeno representados en las Tablas 1 a 6 se sintetizaron del mismo modo del ejemplo 1. Los productos obtenidos se analizaron con respecto a sus estructuras utilizando en los mismos medios de confirmación de la estructura del ejemplo 1 para asegurarse que los compuestos presentaban las estructuras representadas por las fórmulas estructurales representadas en las Tablas 1 a 6. Las Tablas 7 y 8 presentan los valores obtenidos a partir del análisis elemental de dichos compuestos así como los valores calculados a partir de las fórmulas estructurales de dichos compuestos.

(Tabla pasa a página siguiente)

Tabla 1

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
2				21
3				16
4				33

Continua

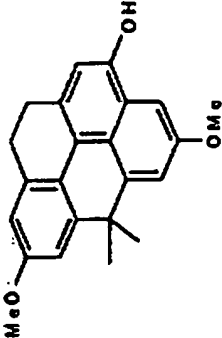
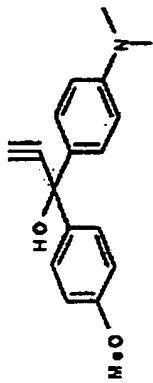
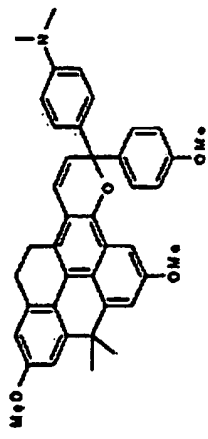
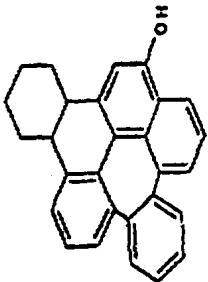
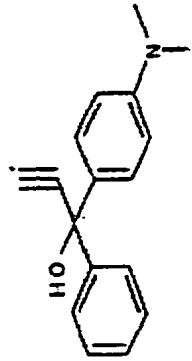
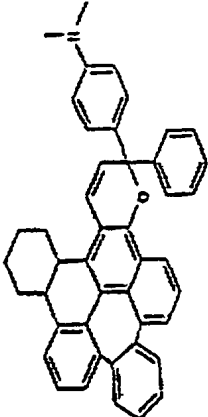
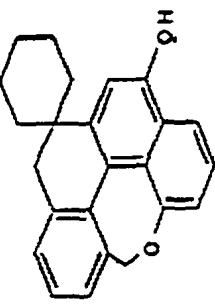
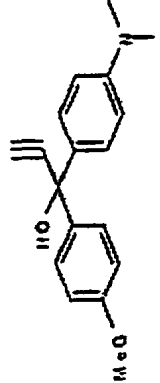
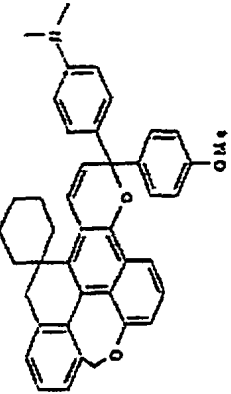
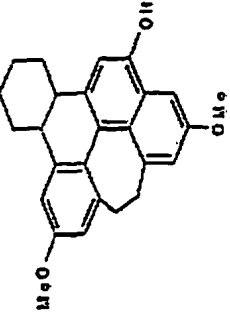
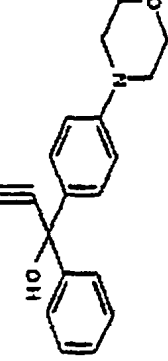
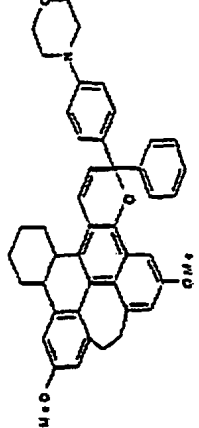
Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
5				27
Me significa un grupo metilo				

Tabla 2

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
6				26
7				22
8				29

Continua

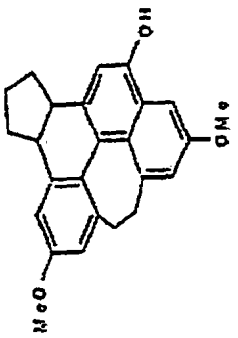
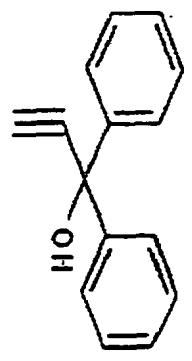
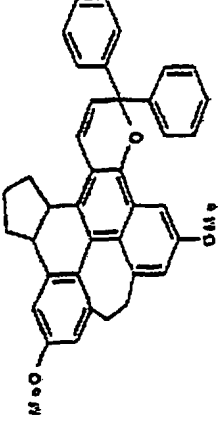
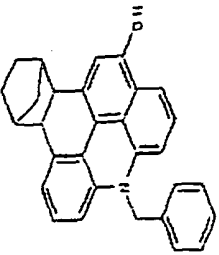
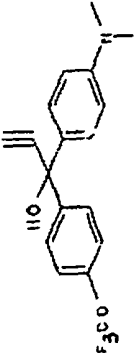
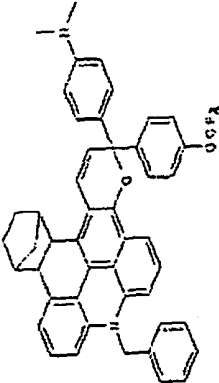
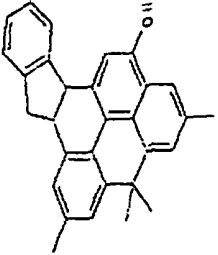
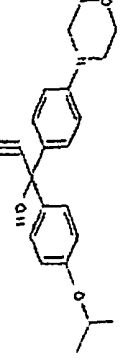
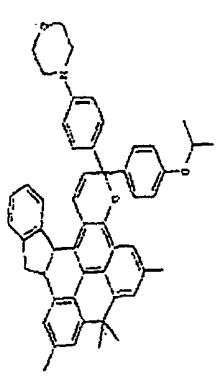
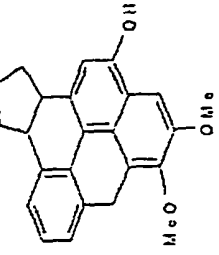
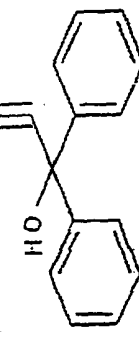
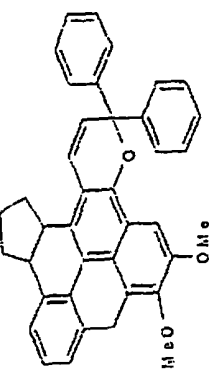
Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
9				27
Me significa un grupo metilo				

Tabla 3

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
10				16
11				19
12				21
13				17
Me significa un grupo metilo				

Tabla 4

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
14				22
15*				24
16				31

Continua

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
17				19
Me significa un grupo metilo * Únicamente ejemplo de referencia				

Tabla 5

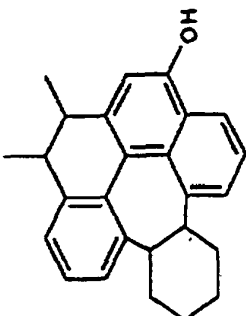
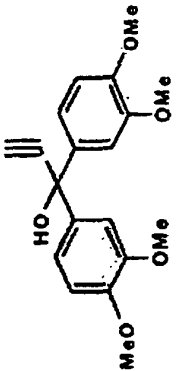
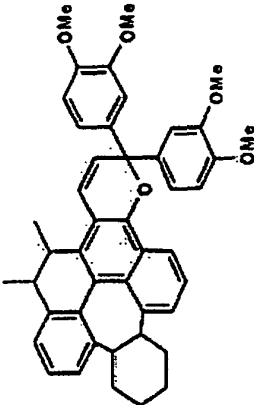
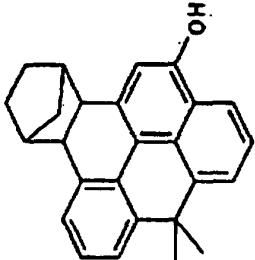
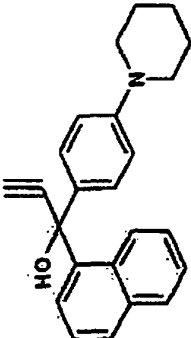
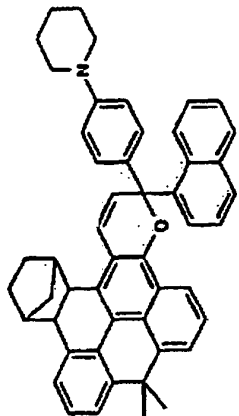
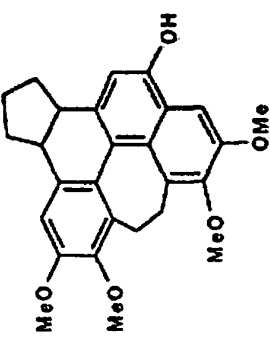
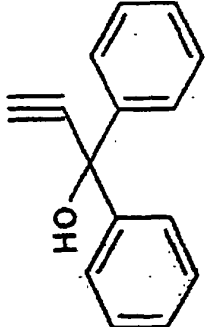
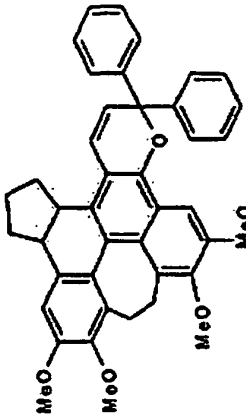
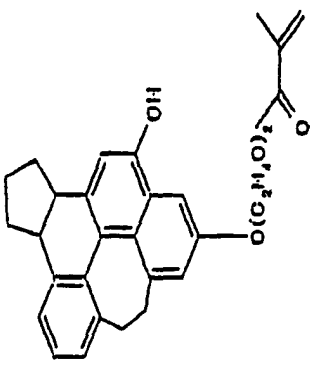
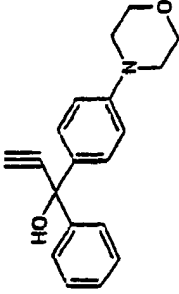
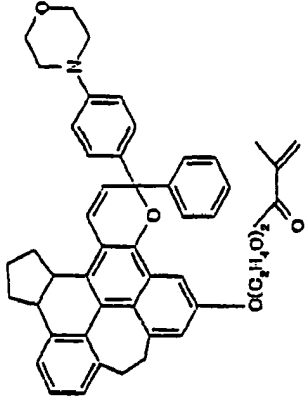
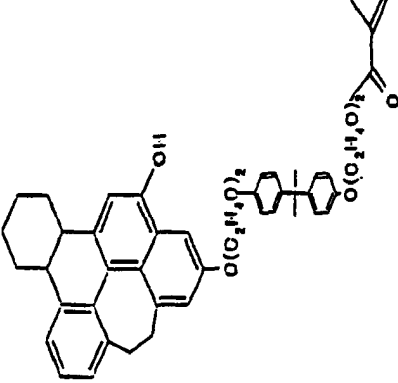
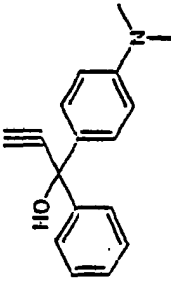
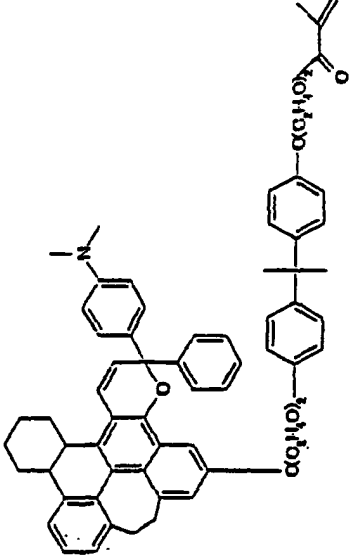
Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
18				22
19				21
20				26
Me significa un grupo metilo				

Tabla 6

Ej. N.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
	Derivado del naftol	Derivado del alcohol propargílico		
21				21
22				14
Me significa un grupo metilo				

ES 2 342 367 T3

TABLA 7
Análisis elemental

Ej n.º											¹ H-NMR (NMR)		
	Observado					Calculado							
	C	H	N	O	Otros	C	H	N	O	Otros			
2	67.62	4.98	1.91	10.72	F: 15.27	67.65	4.46	1.88	10.73	F: 15.29	δ5.6-9.0	16H	
											δ1.0-4.0	17H	
3	81.7	6.58	4.31	7.41		81.7	6.54	4.33	7.42		δ5.6-9.0	15H	
											δ1.0-4.0	27H	
4	88.13	6.91	2.31	2.65		88.11	6.89	2.34	2.67		δ5.6-9.0	17H	
											δ1.0-4.0	24H	
5	80.77	6.45	2.29	10.49		80.76	6.45	2.3	10.5		δ5.6-9.0	14H	
											δ1.0-4.0	25H	
6	88.95	6.12	2.28	2.65		88.93	6.14	2.3	2.63		δ5.6-9.0	21H	
											δ1.0-4.0	16H	
7	83.28	6.46	2.32	7.94		83.27	6.49	2.31	7.92		δ5.6-9.0	16H	
											δ1.0-4.0	23H	
8	81.67	6.55	2.12	9.67		81.69	6.54	2.12	9.65		δ5.6-9.0	15H	
											δ1.0-4.0	28H	
9	85.38	6.09		8.53		85.39	6.08		8.53		δ5.6-9.0	16H	
											δ1.0-4.0	18H	
10	85.52	5.86	2.62	6		85.51	5.88	2.6	6.01		δ5.6-9.0	16H	
											δ1.0-4.0	15H	
11	87.36	6.49	3.92	2.24		87.38	6.48	3.9	2.24		δ5.6-9.0	22H	
											δ1.0-4.0	24H	

ES 2 342 367 T3

TABLA 8
Análisis elemental

Ej n.º	Observado										¹ H-NMR (NMR)	
	C	H	N	O	Otros	C	H	N	O	Otros		
12	85.39	7.33	4.63	2.65		85.38	7.33	4.61	2.68		δ5.6~9.0	17H
											δ1.0~4.0	27H
13	80.12	5.45		8.65	S:	80.12	5.44		8.64	S:	δ5.6~9.0	15H
15					5.78					5.80	δ1.0~4.0	15H
14	78.67	5.36	3.82	4.37	F:	7.66	5.33	3.81	4.39	F:	δ5.6~9.0	21H
					7.78					7.81	δ1.0~4.0	18H
*15	84.86	6.71	1.9	6.52		84.89	6.69	1.91	6.51		δ5.6~9.0	18H
											δ1.0~4.0	31H
16				8.75		85.35	5.89		8.76		δ5.6~9.0	16H
	85.37	5.88									δ1.0~4.0	16H
17								1.78	6.14		δ5.6~9.0	15H
30	84.97	7.6	1.79	6.14		84.49	7.59				δ1.0~4.0	44H
18						81.33	6.61		12.06		δ5.6~9.0	14H
35	81.3	6.67		12.03							δ1.0~4.0	30H
19				2.37		88.88	6.72	2.04	2.36		δ5.6~9.0	19H
	88.85	6.71	2.07								δ1.0~4.0	26H
20				12.85		81.03	6.14		12.83		δ5.6~9.0	16H
	81	6.15									δ1.0~4.0	33H
21				12.63		79.05	6.51	1.84	12.6		δ5.6~9.0	14H
45	79.03	6.5	1.84								δ1.0~4.0	24H
22	79.27					79.16	6.99	1.34	12.51		δ5.6~9.0	24H
		6.95	1.36	12.42							δ1.0~4.0	47H
* Únicamente ejemplo de referencia												

Ejemplos aplicados

Cada uno de los compuestos de cromeno obtenidos en los ejemplos 1 a 22 en una cantidad de 0,04 partes en peso, se añadieron a 13 partes en peso de dimetacrilato de glicol tetraetileno, 48 partes en peso de 2,2-bis[4-(metacriloxietoxi)fenil]propano, 2 partes en peso de éter monoalílico de polietilenglicol, 20 partes en peso de trimetacrilato de trimetilolpropano, y 9 partes en peso de metacrilato de glicidilo, y al que se añadió además, como iniciador de la polimerización, 1 parte en peso de t-butilperoxi 2-etil hexanato, y se mezcló suficientemente la mezcla.

Se vertió la mezcla en un molde constituido por placas de vidrio y una junta de un copolímero de acetato de etileno/vinilo y se polimerizó fundido. Se realizó la polimerización utilizando un horno de tiro natural aumentando paulatinamente la temperatura desde 30°C hasta 90°C durante 18 horas, y se mantuvo la temperatura de 90°C durante 2 horas. Tras la polimerización, se retiró el polímero del molde de vidrio.

ES 2 342 367 T3

El polímero obtenido (una muestra que presentaba un espesor de 2 mm) se expuso a la luz de una lámpara de xenón L-2480 (300 W) SHL-100 de Hamamatsu Photonics Co., a través de un filtro de aeromasa (de Coning Co., Ltd.) a una temperatura de $20^{\circ}\text{C} \pm 1^{\circ}\text{C}$ y a unas intensidades de irradiación sobre la superficie del polímero de $2,4 \text{ mW/cm}^2$ (365 nm) y $24 \mu\text{W/cm}^2$ (245 nm) durante 120 segundos para desarrollar el color y determinar las propiedades fotocrómicas. Se analizaron las propiedades fotocrómicas mediante los procedimientos siguientes, y resultaron tal como se representan en las Tablas 9 y 10.

- (1) Longitud de onda de absorción máxima ($\lambda_{\text{máx}}$): la longitud de onda de absorción máxima tras el desarrollo del color, obtenida mediante un espectrómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD 1000) de Otsuka Denshi Co., Ltd. La longitud de onda de absorción máxima está relacionada con el tono del color en el instante en que se desarrolla el color
- (2) Densidad de color $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$: la diferencia entre la absorbancia $\{\varepsilon(120)\}$ tras 120 segundos de exposición a la longitud de onda de absorción máxima y $\varepsilon(0)$ en un estado en que no se irradia con luz. Se puede afirmar que cuanto mayor sea dicho valor, mejor será el fotocromismo.
- (3) Velocidad de decoloración $[\tau_{1/2} \text{ (min.)}]$: el tiempo requerido hasta que la absorbancia de la longitud de onda de absorción máxima de la muestra desciende hasta 1/2 de $\{\varepsilon(120) - \varepsilon(0)\}$ cuando se detiene la irradiación tras 120 segundos de irradiación con luz. Se puede afirmar que cuanto menor sea dicho tiempo, mejores serán las propiedades fotocrómicas.
- (4) Color inicial (YI): Se determinó el grado de color mediante la utilización de un dispositivo para determinar la diferencia de color (SM-4) fabricado por Suga Shikenki Co. Se puede afirmar que cuanto menor sea el valor YI, menor será el grado de coloración en un estado en que no se está irradiando con luz, que resulta excelente.
- (5) La proporción restante (%): se realizó la siguiente prueba de estimulación del deterioro a fin de analizar la resistencia del color desarrollada 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. A continuación, se analizaron las densidades del color antes y después de la prueba; es decir, se determinaron la densidad del color (A0) antes de la prueba y la densidad de color (A200) tras la prueba, se calculó el valor $\{(A200/A0) \times 100\}$ como la proporción restante (%) y se utilizó como índice de la resistencia del color desarrollado. Cuanto más elevada sea la proporción restante, superior será la resistencia del color desarrollado.
- (6) Proporción entre las densidades de color: Se calculó la proporción de la absorbancia en la longitud de onda de máxima absorción según la fórmula $[\{\varepsilon_1(120) - \varepsilon_1(0) / \varepsilon_2(120) - \varepsilon_2(0)\}]$
en la que ε_1 es la absorbancia en la longitud de onda de máxima absorción en el lado de la longitud de onda corta y en la que ε_2 es la absorbancia en la longitud de onda de máxima absorción en el lado de la longitud de onda larga.

y se utiliza como índice del desarrollo de una tonalidad de color de un color de un matiz neutro. Se obtiene un color de un matiz neutro ventajoso cuando la proporción de la densidad se aproxima a 1.

(Tabla pasa a página siguiente)

ES 2 342 367 T3

TABLA 9

	Ej. n.º	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Densidad de color ° { $\epsilon(120)$ - $\epsilon(0)$ }	Velocidad de decoloración $\tau_{1/2}$ (min.)	Color inicial YI	Proporción restante {(A200/A0) x 100}	Proporción entre las densidades de color
5							
10	1	482 582	0.88 0.98	0.6 0.6	9	76	0.90
15	2	490 592	0.96 0.99	1.3 1.3	8	81	0.97
20	3	464 590	1.18 0.98	0.8 0.8	10	83	1.20
25	4	484 588	0.79 0.85	0.5 0.5	4	86	0.93
30	5	498 596	0.84 0.74	1.4 1.4	6	82	1.14
35	6	486 588	0.83 0.86	0.6 0.6	7	82	0.97
40	7	488 598	0.92 0.97	0.6 0.6	7	82	0.95
45	8	482 584	0.92 1.08	1.0 1.0	6	80	0.85
50	9	4.24 538	1.18 1.21	1.4 1.4	6	81	0.98
55	10	444 562	0.72 0.88	1.2 1.2	10	77	0.82
60	11	492 598	0.92 0.84	0.6 0.6	11	72	1.10
65							

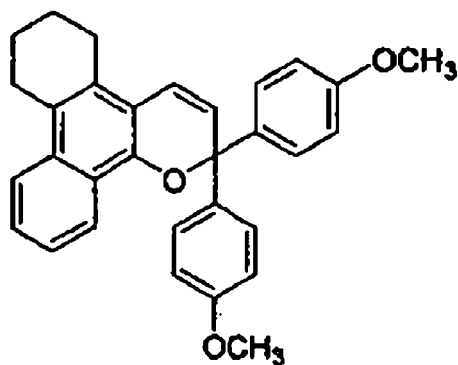
ES 2 342 367 T3

TABLA 10

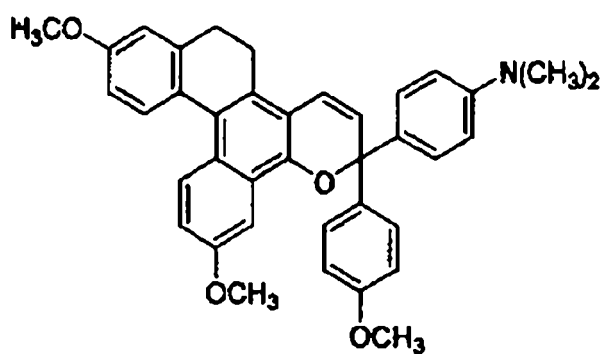
	Ej. n.º	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Densidad de color ° { $\varepsilon(120)$ - $\varepsilon(0)$ }	Velocidad de decoloración $\tau_{1/2}$ (min.)	Color inicial YI	Proporción restante {(A200/A0) x 100}	Proporción entre las densidades de color
5							
10	12	494 600	0.72 0.80	0.5 0.5	4	81	0.90
15	13	482 584	0.79 0.93	1.3 1.3	10	75	0.85
20	14	462 588	0.71 0.81	0.7 0.7	8	83	0.88
	*15	482 596	0.55 0.72	0.4 0.4	8	79	0.76
25	16	448 540	1.09 0.92	0.7 0.7	9	81	1.18
30	17	426 546	1.21 0.88	0.7 0.7	11	78	1.38
35	18	482 562	1.02 1.15	1.4 1.4	6	82	0.89
40	19	492 608	1.18 1.25	1.5 1.5	15	73	0.94
	20	434 532	1.22 1.12	1.7 1.7	8	79	1.09
45	21	478 584	0.78 0.92	1.3 1.3	6	82	0.85
50	22	482 592	0.88 1.02	1.4 1.4	7	83	0.86
55	* Únicamente ejemplo de referencia						
60							
65							

Ejemplos comparativos 1 a 3

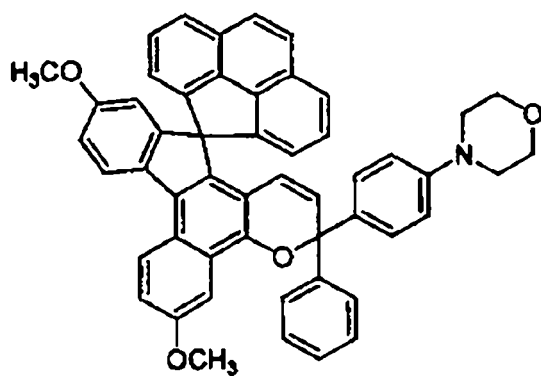
Con el propósito de realizar una comparación, se obtuvieron, de un modo similar a los ejemplos aplicados anteriores, unos polímeros fotocromáticos utilizando los compuestos representados mediante las fórmulas siguientes (A), (B) y (C),



(A)



(B)



(C)

y se analizaron sus propiedades. Los resultados se presentan en la Tabla 11.

ES 2 342 367 T3

TABLA 11

5	Ej. n.º	Compuesto n.º	$\lambda_{\text{máx}}$ (nm)	Densidad de color ° { $\epsilon(120)$ - $\epsilon(0)$ }	Velocidad de decoloración $\tau_{1/2}$ (min.)	Grado de coloración YI	Proporción restante {(A200/A0) x 100}	Proporción entre las densidades de color
10	1	A	522	0.86	8.3	3	68	-
15	2	B	498 596	0.92 0.84	4.1 4.1	4	71	1.10
	3	C	484 610	0.45 0.90	1.3 1.3	14	77	0.50

20 Los ejemplos 1 a 14 y 16 a 22 que utilizan los compuestos de cromeno de la presente invención son superiores en tres efectos, es decir, la velocidad de decoloración, el color inicial y la proporción de la densidad de color, con respecto a los ejemplos comparativos 1 a 3.

25

30

35

40

45

50

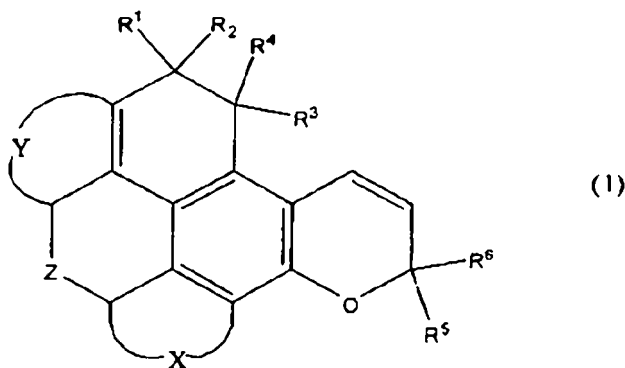
55

60

65

REIVINDICACIONES

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



en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos nitro, átomos halógenos, grupos halogenoalquilo o grupos halogenoalcoxi,

R^1 y R^2 juntos, y R^3 y R^4 juntos, pueden constituir anillos monocíclicos alifáticos o anillos reticulados alifáticos, y

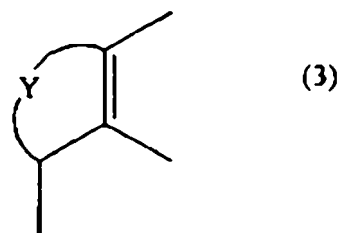
tanto R^1 como R^2 y tanto R^3 como R^4 juntos, pueden constituir un anillo monocíclico alifático o un anillo reticulado alifático,

R^5 y R^6 son, independientemente entre sí, grupos alquilo, grupos arilo que pueden presentar un sustituyente, o grupos heteroarilo, o R^5 y R^6 juntos pueden constituir un anillo,

un grupo cíclico trivalente representado por la fórmula siguiente (2),

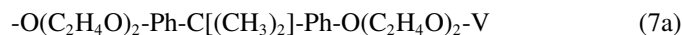


y un grupo cíclico trivalente representado por la fórmula siguiente (3),

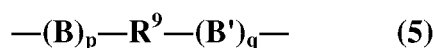
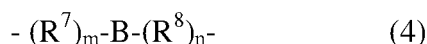


son, independientemente entre sí, grupos hidrocarbúricos aromáticos obtenidos a partir de un anillo de benceno o grupos heterocíclicos aromáticos que presentan nitrógeno como heteroátomo, y dichos grupos hidrocarbúricos aromáticos y heterocíclicos aromáticos pueden presentar, como sustituyente, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo

amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un átomo halógeno, un grupo halogenoalquilo, un grupo halogenoalcoxi, un grupo heterocíclico que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y se enlaza mediante el átomo de nitrógeno, o un grupo representado por la fórmula siguiente (6a) o (7a),



en la que V es $-\text{CO}-\text{C}(\text{CH}_3)=\text{CH}_2$ y Ph es un grupo p-fenileno, y un grupo divalente Z se representa por la fórmula siguiente (4) ó (5)



en la que R^7 , R^8 y R^9 son, independientemente entre sí, grupos alquileo, B y B' son, independientemente entre sí, grupos imino, grupos imino sustituidos, grupos oxi, grupos tio, grupos carbonilo, grupos cicloalqueno, grupos cicloalquilideno, o grupos arileno, y m, n, p y q son 0 ó 1.

2. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que en las fórmulas (4) y (5), los grupos representados por R^7 , R^8 y R^9 son, independientemente entre sí, grupos alquileo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, los grupos representados por B y B' son, independientemente entre sí, grupos imino, grupos imino sustituidos, grupos oxi, grupos cicloalqueno, grupos cicloalquilideno o grupos arileno.

3. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son, independientemente entre sí, átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alcoxi o grupos halogenoalquilo.

4. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que R^1 y R^2 juntos y/o R^3 y R^4 juntos constituyen dichos anillos monocíclicos alifáticos o anillos reticulados alifáticos.

5. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que tanto R^1 como R^2 y tanto R^3 como R^4 juntos constituyen dicho anillo monocíclico alifático o anillo reticulado alifático.

6. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que R^5 y R^6 son grupos arilo sustituidos y dicho sustituyente es un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo amino, un grupo amino sustituido, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo, un grupo heteroarilo, un átomo halógeno, un grupo halogenoalquilo, un grupo halogenoalcoxi, un grupo heterocíclico que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y se enlaza mediante el átomo de nitrógeno.

7. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, en el que R^5 y R^6 son:

- (i) grupos arilo;
- (ii) un grupo arilo sustituido que presenta, como sustituyente, un grupo amino sustituido, un grupo alquilo, un grupo cicloalquilo o un grupo alcoxi; o
- (iii) un grupo arilo sustituido en el que el sustituyente es un grupo heterocíclico que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y se enlaza con el grupo arilo mediante el átomo de nitrógeno.

8. Material fotocrómico que comprende un compuesto de cromeno según la reivindicación 1.

9. Material óptico fotocrómico que comprende un compuesto de cromeno según la reivindicación 1.

FIG. 1

