

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
24. Dezember 2014 (24.12.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2014/202194 A1

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**
C07D 493/04 (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP2014/001602
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**
12. Juni 2014 (12.06.2014)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**
10 2013 010 032.1 17. Juni 2013 (17.06.2013) DE
10 2013 019 706.6
26. November 2013 (26.11.2013) DE
- (71) **Anmelder:** **RODENSTOCK GMBH** [DE/DE];
Elsenheimerstraße 33, 80687 München (DE).
- (72) **Erfinder:** **WEIGAND, Udo**; Kastellstr. 13, 81247
München (DE). **ZINNER, Herbert**; Moorweg 16, 85296
Rohrbach (DE). **ROHLFING, Yven**; Goldrautenweg 7,
81547 München (DE).
- (74) **Anwalt:** **HOCK, Joachim**; Müller-Boré & Partner,
Patentanwälte PartG mbB, Friedenheimer Brücke 21,
80639 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL,
AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW,
BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK,
DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM,
GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP,
KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD,
ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI,
NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU,
RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH,
TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA,
ZM, ZW.
- (84) **Bestimmungsstaaten** (soweit nicht anders angegeben, für
jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW,
GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ,
TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ,
RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY,
CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT,
LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE,
SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA,
GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Veröffentlicht:**
— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz
3)

(54) **Title:** UV-CURING-COMPATIBLE PHOTOCHROMIC FUSED NAPHTHOPYRANS

(54) **Bezeichnung :** UV-HÄRTUNGSKOMPATIBLE PHOTOCHROME ANNELLIERTE NAPHTHOPYRANE

(57) **Abstract:** The present invention relate to UV-curing-compatible photochromic simply- and doubly-fused naphthopyrans according to general formulae (I) or (II) and to the use thereof in plastics of every kind, in particular for ophthalmic purposes. The photochromic compounds according to the invention are characterised by their outstanding UV-curing compatibility, i.e. they remain - when placed, for example, into an acrylate monomer matrix with a UV-initiator - undamaged after radical polymerisation of the matrix triggered by strong UV-light. With a suitable substituent selection, the photochromic colorants according to the invention are further characterised by two pronounced absorption bands of the open form in the visible wavelength region, i.e. with such a molecule two conventional photochromic colorants - each comprising a discrete absorption band - can be substituted.

(57) **Zusammenfassung:** Die vorliegende Erfindung betrifft UV-härtungskompatible photochrome einfach- sowie zweifach-annelierte Naphthopyrane gemäß den allgemeinen Formeln (I) oder (II) und deren Verwendung in Kunststoffen aller Art, insbesondere für ophthalmische Zwecke. Die erfindungsgemäßen photochromen Verbindungen zeichnen sich durch ihre hervorragende UV-Härtungskompatibilität, d.h. sie überstehen - eingebracht z.B. in eine Acrylatmonomer-Matrix mit UV-Initiator - unbeschadet eine durch starkes UV-Licht ausgelöste radikalische Polymerisation der Matrix. Die erfindungsgemäßen photochromen Farbstoffe zeichnen sich darüber hinaus bei geeigneter Substituentenwahl durch zwei ausgeprägte Absorptionsbanden der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich aus, d.h. mit einem derartigen Molekül lassen sich zwei konventionelle photochrome Farbstoffe - mit jeweils einer diskreten Absorptionsbande - ersetzen.

WO 2014/202194 A1

UV-härtungskompatible photochrome annellierte Naphthopyrane

Die vorliegende Erfindung betrifft UV-härtungskompatible photochrome einfach-
5 sowie zweifach-annellierte Naphthopyrane gemäß den allgemeinen Formeln (I)
oder (II) und deren Verwendung in Kunststoffen aller Art, insbesondere für
ophthalmische Zwecke. Die erfindungsgemäßen photochromen Verbindungen
zeichnen sich durch ihre hervorragende UV-Härtungskompatibilität aus, d.h. sie
überstehen – eingebracht z.B. in eine Acrylatmonomer-Matrix mit UV-Initiator –
10 unbeschadet eine durch starkes UV-Licht ausgelöste radikalische Polymerisation
der Matrix. Die erfindungsgemäßen photochromen Farbstoffe zeichnen sich
darüber hinaus bei geeigneter Substituentenwahl durch zwei ausgeprägte
Absorptionsbanden der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich aus, d.h.
mit einem derartigen Molekül lassen sich zwei konventionelle photochrome
15 Farbstoffe – mit jeweils einer diskreten Absorptionsbande – ersetzen. Darüber
hinaus weisen sie bei sehr hoher Leistung eine sehr gute Lebensdauer aus. Sie
sind in Kunststoffen aller Art einsetzbar.

Seit langem sind verschiedene Farbstoffklassen bekannt, die bei Bestrahlung mit
20 Licht bestimmter Wellenlängen, insbesondere Sonnenstrahlen, reversibel ihre
Farbe wechseln. Dies geht darauf zurück, dass diese Farbstoffmoleküle durch
Lichtenergie in einen angeregten Zustand („offene Form“) übergehen, den sie bei
Unterbrechung der Energiezufuhr wieder verlassen und in ihren Ausgangszustand
zurückkehren. Zu diesen photochromen Farbstoffen gehören verschiedene
25 Pyransysteme, die im Stand der Technik mit unterschiedlichen Grundsystemen
und Substituenten bereits beschrieben wurden.

Pyrane, speziell Naphthopyrane und von diesen abgeleitete größere Ringsysteme,
sind derzeit die am meisten bearbeitete Klasse photochromer Verbindungen.
30 Obwohl bereits im Jahr 1966 erstmals zum Patent angemeldet (US 3,567,605),
konnten erst in den 90er Jahren Verbindungen entwickelt werden, die für den
Einsatz in Brillengläsern geeignet erschienen. Eine geeignete Verbindungsklasse
von Pyranen sind zum Beispiel die 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-b]pyrane oder die

3,3-Diaryl-3H-naphtho[2,1-b]pyrane, deren offene, angeregte Formen verschiedene Eindunkelungsfarben von Gelb bis Rotviolett zeigen.

5 Wird diese Verbrückung nur über ein Atom hergestellt, so ergibt sich ein an das Naphthopyran annellierter Fünfring. Beispiele finden sich in US 5,645,767, US 5,723,072 sowie US 5,955,520 für ein C-Atom („Indeno-Annellierung“) und in US 6,018,059 für ein O-Atom.

10 In US 5,723,072 kann zusätzlich an diesem Grundsystem ein un-, mono- oder disubstituierter heterocyclischer Ring an der g-, h-, i-, n-, o- oder p-Seite des Indenonaphthopyrans annelliert sein. Es werden demzufolge Indeno[2,1-f]naphtho[1,2-b]pyrane mit einer sehr großen Variationsbreite an möglichen Substituenten offenbart.

15 Auch WO 96/14596, WO 99/15518, US 5,645,767, WO 98/32037 und US 5,698,141 beschreiben vom 2H-Naphtho[1,2-b]pyran abgeleitete photochrome indenoannellierte Naphthopyran-Farbstoffe, die sie enthaltenden Zusammensetzungen sowie ein Verfahren zu deren Herstellung. In US 5,698,141 kann zusätzlich an diesem Grundsystem ein un-, mono- oder disubstituierter
20 heterozyklischer Ring an der g-, h-, i-, n-, o- oder p-Seite des Indenonaphthopyrans annelliert sein. Von der jeweils sehr umfangreichen Substituentenliste sind auch ganz spezielle Spiro-Verbindungen umfaßt, und zwar solche Systeme mit einer spiroheterozyklischen Gruppe, worin einschließlich des Spiroatoms an der 13-Position des Grundsystems ein 5- bis 8-gliedriger Ring, der
25 stets zwei Sauerstoffatome enthält, vorhanden ist. Eine weitere Auslegung des Spiroringes findet sich in JP 344762/2000.

30 Wird diese Verbrückung über zwei Atome erzeugt, so ergibt sich ein annellierter Sechsring mit allein für C, O und N vielfältigen Möglichkeiten. Verbindungen mit einer Lactam-Brücke werden in US 6,379,591 beschrieben, Verbindungen mit einer unsubstituierten CH₂-CH₂-Brücke sowie einem weiteren annellierten Heterocyclus in US 6,426,023. US 6,506,538 beschreibt die carbocyclischen Analogverbindungen, bei denen die H-Atome in der Brücke durch OH,

(C₁ – C₆)-Alkyl oder (C₁ – C₆)-Alkoxy oder zwei H-Atome an einem C-Atom durch =O ersetzt sein können. US 6,022,495 beschreibt u.v.a. Verbindungen mit einer O-CR¹R²-Brücke, ebenso WO 2009/024271 und WO 2013/045086.

- 5 Wird diese Verbindung durch drei Atome erzeugt, so ergibt sich ein annellierter Siebenring mit vielen Variationsmöglichkeiten durch Einfügen von Heteroatomen. Verbindungen mit einer CH₂-CH₂-CH₂-Brücke sind in US 6,558, 583 beschrieben. Auch hier können die H-Atome in der Brücke durch OH, (C₁ – C₆)-Alkyl oder (C₁ – C₆)-Alkoxy oder zwei H-Atome an einem C-Atom durch =O ersetzt sein. Sie
10 absorbieren bei gleichem Substitutionsmuster kürzerwellig als die annellierte Sechsringe.

Die verschiedenen, im Stand der Technik verfügbaren photochromen Farbstoffe haben jedoch Nachteile, die bei der Verwendung in Sonnenschutzgläsern den
15 Tragekomfort des Brillenträgers wesentlich beeinträchtigen. Zum einen weisen die Farbstoffe eine nicht ausreichend langwellige Absorption im angeregten wie im nicht angeregten Zustand auf. Zum anderen liegt häufig eine zu hohe Temperaturempfindlichkeit der Eindunkelung vor, wobei gleichzeitig eine zu langsame Aufhellung eintreten kann. Darüber hinaus besitzen die im Stand der
20 Technik verfügbaren Farbstoffe oft eine ungenügende Lebensdauer und erlauben damit nur eine geringe Haltbarkeit der Sonnenschutzgläser. Letzteres macht sich in schnell nachlassender Leistung und/oder starker Vergilbung bemerkbar.

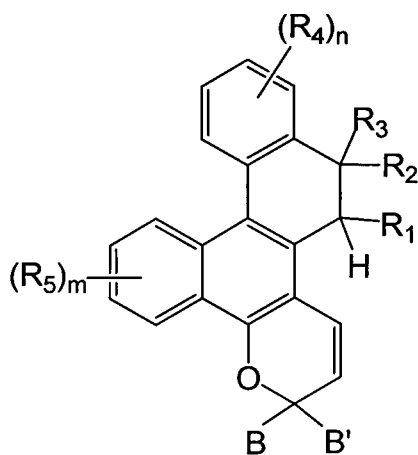
Den vorstehenden, im Stand der Technik verfügbaren photochromen Farbstoffen
25 ist gemeinsam, dass sie nur eine Absorptionsbande der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigen. Um in Neutralfarben – d.h. in Grau- oder Brauntönen – eindunkelnde phototrope Gläser zu realisieren, ist insofern ein Abstimmungsprozeß zwischen den verschiedenen photochromen Farbstoffen einer Mischung hinsichtlich Aufhellungsgeschwindigkeit, Lebensdauer sowie
30 spektralen Anregungseigenschaften erforderlich, damit das phototrope Glas zu jedem Zeitpunkt des Eindunklungs- und Aufhellungszyklus denselben Farbton aufweist. Es wäre daher äußerst wünschenswert, auf diesen Abstimmungsprozeß verzichten zu können.

Schließlich zeigen viele im Stand der Technik offenbarten photochromen Verbindungen eine mangelnde UV-Härtungskompatibilität, d.h. sie überstehen – eingebracht z.B. in eine Acrylatmonomer-Matrix mit UV-Initiator – nicht unbeschadet eine durch starkes UV-Licht ausgelöste radikalische Polymerisation der Matrix.

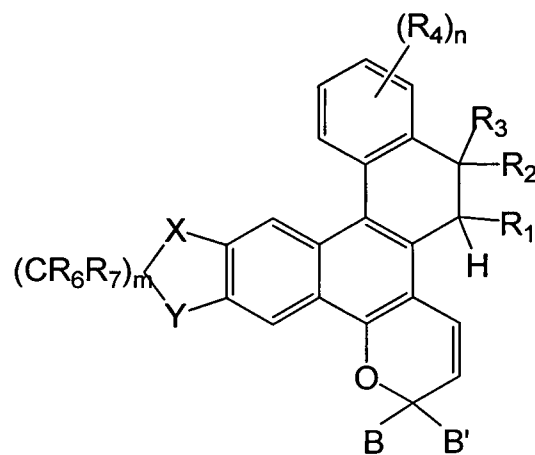
Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, neue photochrome Farbstoffe bereitzustellen, mit denen es möglich ist, in Neutralfarben – d.h. in Grau- oder Brauntönen – eindunkelnde phototrope Gläser mit nur einem solchen photochromen Farbstoff zu realisieren, wobei sich die Farbstoffe auch durch eine hervorragende UV-Härtungskompatibilität auszeichnen sollen. Solche photochrome Farbstoffe sollen sich zudem durch die Kombination von langwelligem Absorptionsmaximum der geschlossenen Form mit steiler Kante zum sichtbaren Wellenlängenbereich, hoher Eindunkelungsleistung, sehr schneller Aufhellreaktion und sehr guter Lichtbeständigkeit auszeichnen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Ausführungsformen gelöst.

Insbesondere werden photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß den allgemeinen Formeln (I) oder (II) bereitgestellt:



(I)



(II)

worin die Reste R₃, R₄ und R₅ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem (C₁ – C₆)-Alkyl-Rest, einem (C₁ – C₆)-Thioalkyl-Rest, einem (C₃ – C₇)-Cycloalkyl-Rest, der ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise O oder S, aufweisen kann, einem (C₁ – C₆)-Alkoxy-Rest, einer Hydroxygruppe, einer Trifluormethylgruppe, Brom, Chlor, Fluor, einem un-, mono- oder disubstituiertem Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl-, Benzyloxy-, Naphthyl- oder Naphthoxy-Rest, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; wobei n, wenn nicht 0, eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt; oder zwei Reste R₄ bilden einen annellierten Benzol-Ring, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; oder zwei Reste R₅ bilden einen annellierten Benzol-Ring, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

und worin die Reste R₁ und R₂ jeweils unabhängig voneinander einen (C₁ – C₆)-Alkyl-Rest oder einen un-, mono- oder disubstituierten Phenyl-Rest darstellen, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; und mit der Maßgabe, dass zumindest einer der Reste R₁ oder R₂ einen un-, mono- oder disubstituierten Phenyl-Rest darstellt;

und worin X und Y unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus -O-, -S-, -N(C₁–C₆)-Alkyl, -NC₆H₅-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -C(C₆H₅)₂-;

und worin die Reste R₆ und R₇ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α ; vorzugsweise ein Wasserstoffatom, einen (C₁ – C₆)-Alkyl-Rest, einen (C₃ – C₇)-Cycloalkyl-Rest oder einen Phenylrest darstellen;

m, wenn nicht 0, eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt, vorzugsweise 1 oder 2,

oder zwei oder mehrere benachbarte -CR₆R₇-Gruppierungen sind Teil eines annellierten Benzol-Ringes, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

5

oder X und/oder Y stellt zusammen mit der jeweils benachbarten -CR₆R₇-Gruppierung einen annellierten Benzol-Ring dar, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

10

und worin B und B' unabhängig voneinander aus einer der folgenden Gruppen a) oder b) ausgewählt ist, wobei

a) ein mono-, di- und trisubstituierter Aryl-Rest ist, wobei der Aryl-Rest Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl ist und

15

b) ein un-, mono- und disubstituierter Heteroaryl-Rest ist, wobei der Heteroaryl-Rest Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Benzofuranyl, Benzothienyl, 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl und Julolidinyl ist;

wobei die Substituenten der Aryl- und Heteroaryl-Reste in a) und b) ausgewählt sind aus der Gruppe α oder der Gruppe χ , bestehend aus Amino,

20

Mono-(C₁ – C₆)-alkylamino, Di-(C₁ – C₆)-alkylamino, am Phenylring un-, mono- oder disubstituiertem Phenethenyl, un-, mono- oder disubstituiertem (Phenyl-imino)methylen, un-, mono- oder disubstituiertem (Phenylmethylen)imino und un-, mono- oder disubstituiertem Mono- und Diphenylamino, Piperidinyl, 3,5-Dimethylpiperidinyl, N-substituiertem Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl,

25

Pyrazolidinyl, Indolinyl, Morpholinyl, 2,6-Dimethylmorpholinyl, Thiomorpholinyl, Azacycloheptyl, Azacyclooctyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenothiazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenoxazinyl, un-, mono-, di- oder trisubstituiertem 9,10-Dihydroacridinyl, un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl, un-, mono- oder disubstituiertem 2,3-Dihydro-1,4-benzoxazinyl un-, mono- oder

30

disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Carbazolyl, un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl und un-, mono- oder disubstituiertem

10,11-Dihydrodibenz[b,f]azepinyl, wobei der oder die Substituenten unabhängig voneinander wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

oder wobei zwei direkt benachbarte Substituenten der Aryl- und Heteroaryl-Reste in a) und b) eine V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung darstellen, wobei p = 1, 2 oder 3 ist,

5 die Reste R₈ und R₉ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe α , darstellen sowie V und W unabhängig voneinander aus den Gruppierungen -O-, -S-, -N(C₁ – C₆)-Alkyl, -NC₆H₅-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -C(C₆H₅)₂- ausgewählt sind;

10 oder zwei oder mehrere benachbarte -CR₈R₉-Gruppierungen sind Teil eines annellierten Benzol-Ringes, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

oder V und/oder W stellt zusammen mit der jeweils benachbarten -CR₈R₉-Gruppierung einen annellierten Benzol-Ring dar, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α

15 ausgewählt sein können.

In einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist der Rest R₃ in den vorstehenden Formel (I) und (II) aus einem Wasserstoffatom, einem (C₁-C₆)-Alkylrest, einem (C₃-C₇)-Cycloalkylrest oder einem Phenylrest ausgewählt.

20

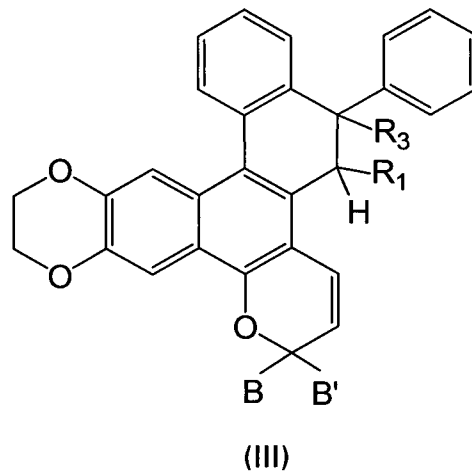
Vorzugsweise ist in den Formeln (I) und (II) der Rest R₂ der diesbezügliche un-, mono- oder disubstituierte Phenyl-Rest.

25 Bevorzugte photochrome Naphthopyrane gemäß der vorliegenden Erfindung weisen die Formel (II) auf.

In der Formel (II) stehen X und Y besonders bevorzugt beide für O (Sauerstoff). In einer anderen Ausführungsform kann X für CH₂ und Y für O stehen oder Y für CH₂ und X für O stehen.

30

In einer weiter bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung weisen die photochromen Naphthopyrane die nachstehende Formel (III) auf.



5

worin der Rest R_1 einen $(C_1 - C_6)$ -Alkyl-Rest oder einen Phenyl-Rest darstellt;
 der Rest R_3 Wasserstoff, einen $(C_1 - C_6)$ -Alkyl-Rest oder einen Phenyl-Rest
 darstellt;
 und die Reste B und B' wie vorstehend definiert sind.

10

Der Molekülstruktur der erfindungsgemäßen Verbindungen liegt eine
 Dihydrophenanthren-Untereinheit zugrunde (mit den Substituenten R_1 bis R_4 in
 den Formelbildern). An einem Benzolring dieser Dihydrophenanthren-Untereinheit
 ist sowohl ein weiterer Benzolring (mit den Substituenten R_5 bzw. der
 15 Substituentengruppe $X-(CR_6R_7)_m-Y$) bzw. ein 1,4-Benzodioxan-Ring (s. Formel
 (III)) annelliert als auch eine photolabile Pyran-Einheit (mit den Substituenten B und
 B') gebunden. Letztere ist verantwortlich für den photochromen Charakter, da
 durch Anregung mit langwelligem UVA-Licht die Bindung zwischen dem Sauerstoff
 der Pyran-Einheit und dem Kohlenstoffatom mit den Substituenten B und
 20 B' reversibel gebrochen wird, wodurch ein farbiges Merocyanin-System entsteht.

Der vorliegenden Erfindung liegt der überraschende Befund zugrunde, dass die
 erfindungsgemäßen Verbindungen im Gegensatz zum nächstliegenden Stand der
 Technik (US 6,506,538) – eingebracht z.B. in eine Acrylatmonomer-Matrix mit
 25 UV-Initiator – unbeschadet eine durch starkes UV-Licht ausgelöste radikalische
 Polymerisation der Matrix überstehen. Diese hervorragende UV-Kompatibilität ist

Folge der erfindungsgemäßen Einführung von mindestens zwei Substituenten (R_1 und R_2) – davon mindestens einer ein unsubstituierter oder substituierter Phenyl-Rest – in die Dihydrophenanthren-Untereinheit des Moleküls. Dadurch werden photochrome Farbstoffe mit interessanten spektralen Eigenschaften zugänglich, die eingebracht z.B. in eine Acrylat-Matrix eine überragende Stabilität sowohl hinsichtlich den Polymerisationsbedingungen als auch der Lebensdauer aufweisen.

Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen bei geeigneter Substituentenwahl eine ausgeprägte Doppelabsorptionsbande der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich auf. Die eine Bande weist dabei ein Absorptionsmaximum von >500 nm auf, während das Maximum der zweiten Bande im kürzerwelligen sichtbaren Bereich (400-500 nm) liegt. Aufgrund letzterer Bande wird es mit der vorliegenden Erfindung möglich, in phototropen Farbstoffmischungen auf gelb- oder orangeeindunkelnde photochrome Farbstoffe zu verzichten. Dies ist einerseits wichtig für Polymersysteme, in denen diese gelb- und orangeeindunkelnden Farbstoffe – aufgrund ihrer anderen Molekülstruktur im Vergleich zu den längerwellig absorbierenden violett- und blaeindunkelnden Farbstoffen – eine ungenügende Lebensdauer aufweisen oder andere Nachteile mit sich bringen. Andererseits ist es mit einigen der erfindungsgemäßen photochromen Farbstoffen erstmals möglich, in Neutralfaben – d.h. in Grau- oder Brauntönen – eindunkelnde phototrope Gläser mit nur einem photochromen Farbstoff zu realisieren, die mittels UV-Härtung hergestellt werden. Damit entfällt der bisher notwendige mühsame Abstimmungsprozess zwischen den verschiedenen photochromen Farbstoffen einer Mischung hinsichtlich Aufhellungsgeschwindigkeit, Lebensdauer sowie spektralen Anregungseigenschaften, damit das phototrope Glas zu jedem Zeitpunkt des Eindunklungs- und Aufhellungszyklus denselben Farbton aufweist.

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen darüber hinaus hohe Augenklarheit (d.h. hohe Transmission im nicht angeregten Zustand) sowie sehr gute Lichtbeständigkeit aufweisen, sind sie hervorragend geeignet zum Einsatz in phototropen Gläsern.

Darüber hinaus sind die erfindungsgemäßen Verbindungen im nicht angeregten Zustand völlig farblos (d.h. ohne kosmetisch störenden Gelbton, da die Absorption der geschlossenen Form auf den UV-Bereich beschränkt ist) und weisen eine sehr
5 gute Lebensdauer auf.

Fig. 1 zeigt ein entsprechendes Syntheschema zur Herstellung der erfindungsgemäßen Verbindungen.

10 Fig. 2 zeigt die UV-Absorptionsspektren spezifischer erfindungsgemäßer Verbindung im Vergleich zum Stand der Technik.

Besonders bevorzugte Verbindungen der vorliegenden Erfindung sind:

15 3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydro-naphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran (= Erfindungsgemäße Verbindung 1)

3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran (= Erfindungsgemäße Verbindung 2)

20

3,3-Bis(4-ethoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydro-naphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

25 3,3-Bis(4-ethoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydro-naphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

30 3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran (= Erfindungsgemäße Verbindung 3)

3-(4-Ethoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydro-
naphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

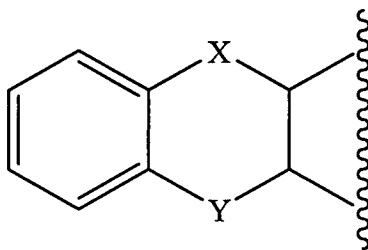
3-(4-Ethoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-di-
5 hydronaphtho [2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

3-(4-Butoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-di-
hydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

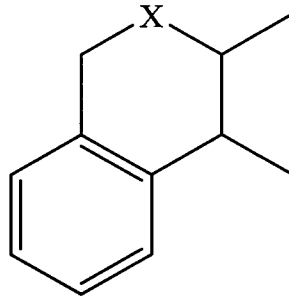
10 3-(4-Butoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-di-
hydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Reste B und B' in den
vorstehenden Formel (I), (II) bzw. (III) unabhängig voneinander aus der Gruppe a),
15 wie vorstehend definiert, ausgewählt. Besonders bevorzugt sind mono-, di- und
trisubstituierte Aryl-Reste, wobei der Aryl-Rest ein Phenylrest ist.

Wenn zwei oder mehrere benachbarte -CR₆R₇-Gruppierungen in der Formel (II)
Teil eines annellierten Benzol-Ringes, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann,
20 wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können, sind,
liegt vorzugsweise folgende Struktureinheit vor:



25 Wenn in der Formel (II) X und/oder Y zusammen mit der jeweils benachbarten
-CR₆R₇-Gruppierung einen annellierten Benzol-Ring, der un-, mono- oder
disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α
ausgewählt sein können, darstellt, liegt vorzugsweise folgende Struktureinheit vor,
wobei X vorzugsweise für O steht:



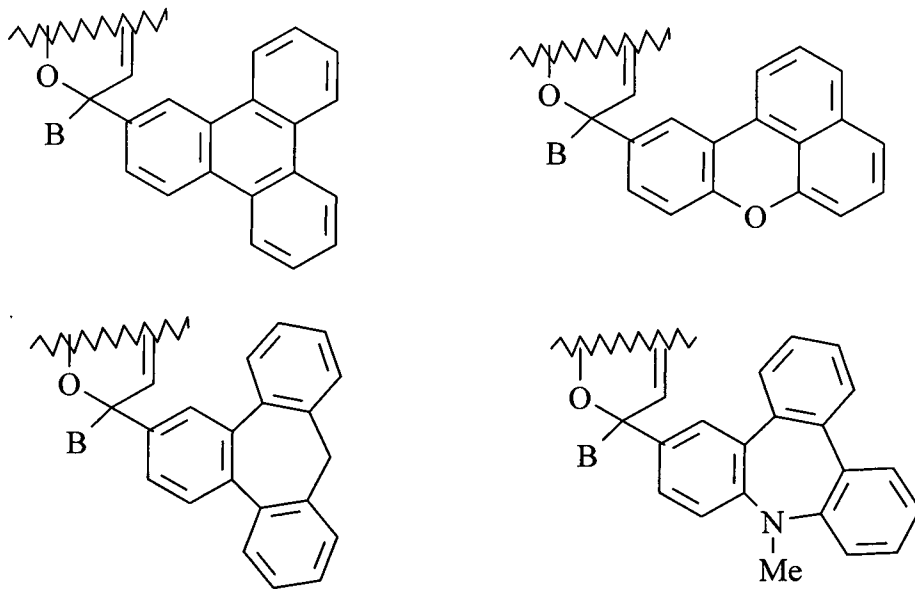
5

Die Substituenten der Gruppe χ , welche Stickstoffatome aufweisen bzw. Amingruppen tragen, sind über diese an den Phenyl-, Naphthyl- bzw. Phenanthrylrest der Gruppe a) gebunden.

10

Wenn bezüglich der Substituenten der Gruppe $V-(CR_8R_9)_p-W$ -Gruppierung, welche an den Phenyl, Naphthyl- bzw. Phenanthrylrest der Gruppe a) für die Reste B bzw. B' gebunden sein können, zwei oder mehrere benachbarte Kohlenstoffatome dieser $V-(CR_8R_9)_p-W$ -Gruppierung jeweils unabhängig voneinander Teil eines daran annellierten Benzo-Ringsystems sind, so bedeutet dies, dass dann die beiden Methylenkohlenstoffatome ($-CH_2-CH_2-$) Teil eines annellierten Ringsystems werden. Wenn beispielsweise zwei oder drei Benzoringe annelliert sind, so können beispielsweise hier dann folgende Struktureinheiten vorliegen, wie nachstehend angeführt.

20



Selbstverständlich kann aber auch nur ein, über zwei benachbarte Kohlenstoffatome dieser $V-(CR_8R_9)_p-W$ -Gruppierung annellierter Benzoring vorliegen.

- 5 Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden geeignet substituierte Methylidensuccinanhydride in einem ersten Schritt einer Friedel-Crafts-Reaktion mit geeignet substituierten Benzol-Derivaten unterworfen (Schritt (i)). Die $-COOH$ Gruppe des daraus resultierenden Intermediats wird anschließend geschützt und dieses Intermediat einer Michael-Addition mit
- 10 entsprechend substituierten benzylichen Grignardverbindungen unterworfen (Schritt (ii)). Nach Entfernung der Carbonsäure-Schutzgruppe werden *via* intramolekularer Cyclisierung mittels Phosphorsäure entsprechend substituierte Derivate gebildet (Schritt (iii)). Anschließend werden diese substituierten Derivate mit geeignet substituierten 2-Propin-1-ol-Derivaten gemäß Schritt (iv) zu den
- 15 erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt. Das vorstehende Syntheschema ist in Figur 1 wiedergegeben.

Zur Messung der spektralen und photochromen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden jeweils 1.5 Gew% des photochromen

20 Farbstoffes zusammen mit einem handelsüblichen UV-Initiator für radikalische Polymerisationen in einer flüssig-viskosen Acrylatmonomer-Matrix gelöst. Mittels

Spin-Coating oder Rakeln wurde eine dünne Schicht dieser viskosen Farbstofflösung auf einem transparenten Kunststoff-Substrat so aufgebracht, dass die Schichtdicke etwa 40 µm beträgt. Anschließend wurde die Schicht mittels UV-Licht gehärtet (polymerisiert).

5

Die photochromen Eigenschaften der so hergestellten Probekörper wurden anschließend gemäß DIN EN ISO 8980-3 ermittelt (Eindunklungsleistung bei 23°C zu definierten Belichtungsbedingungen).

10 Die Absorptionsspektren beispielhaft ausgewählter, erfindungsgemäßer Verbindungen im angeregten Zustand sind in Figur 2 gezeigt. Die Ergebnisse der Messungen der Eindunklungsleistung nach DIN EN ISO 8980-3 sowie der Lebensdauerstabilität sind nachstehend in Tabelle 1 gezeigt.

15 Dabei weisen die in der Figur 2 aufgeführten, erfindungsgemäßen Verbindungen bezogen auf Formel (III) folgende Molekülstruktur auf:

	R ₁	R ₃	B	B'
Erfindungsgemäße Verbindung 1	Methyl	H	4-Methoxyphenyl	4-Methoxyphenyl
Erfindungsgemäße Verbindung 2	Methyl	Methyl	4-Methoxyphenyl	4-Methoxyphenyl
Erfindungsgemäße Verbindung 3	Methyl	Methyl	4-Methoxyphenyl	Phenyl

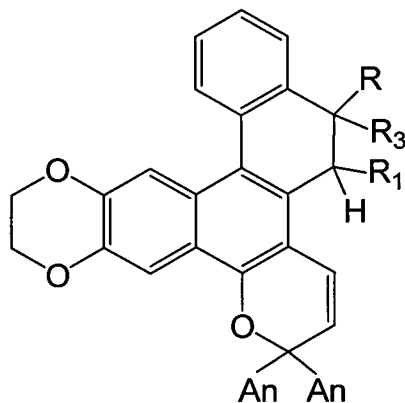
20 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen eine ausgeprägte Doppelabsorptionsbande auf, wobei das kürzerwellige Absorptionsmaximum etwas stärker ausgeprägt ist als das längerwellige. Dadurch ergeben sich braune Farbtöne in der Eindunklung.

25 Die Tabelle 1 zeigt einen Vergleich der Eindunklungsleistungen (d.h. der Sättigungsabsorptionen aus Messungen gemäß DIN EN ISO 8980-3) im

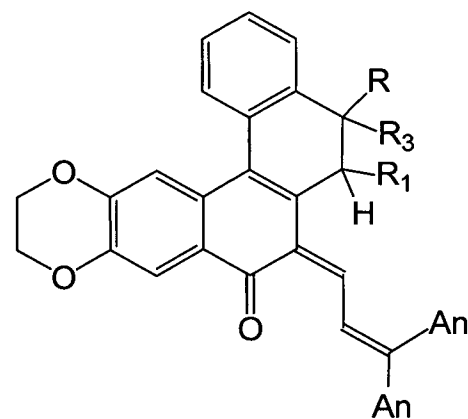
angeregten Zustand vor (d.h. direkt nach UV-Härtung) sowie nach Lebensdauerstest. Zur Messung der Lebensdauerstabilität werden die Probekörper in einer Belichtungsapparatur 50h lang einer starken UV-Strahlung ausgesetzt (Simulation einer mehrjährigen Belastung durch Sonnenlicht).

5

Tabelle 1: Photochrome Eigenschaften erfindungsgemäßer Verbindungen (An = Anisyl, d.h. der 4-Methoxyphenyl-Rest)



nicht angeregt (farblos)



angeregt (farbig)

10

Die nachstehende Tabelle 1 enthält zwei Verbindungen aus dem Stand der Technik (US 6,506,538) sowie zwei nicht erfindungsgemäße Vergleichsverbindungen mit R = Phenyl und R₁ = H.

15

Erfindungsgemäße Verbindungen in der Tabelle 1 umfassen nur Verbindungen mit R = Phenyl und zugleich R₁ = Methyl. R entspricht R₂ in den vorstehenden Formeln (I) und (II).

20

Tabelle 1

	R	R ₁	R ₃	Sättigungs- absorption nach UV-Härtung	Sättigungs- absorption nach Lebensdauerstest
Stand der Technik aus US 6,506,538	H	H	H	63%	15%
Stand der Technik aus US 6,506,538	H	Methyl	Ethyl	65%	47%
Vergleichsverbindung (nicht erfindungsgemäß)	Phenyl	H	H	64%	44%
Vergleichsverbindung (nicht erfindungsgemäß)	Phenyl	H	Phenyl	65%	49%
Erfindungsgemäße Verbindung 1	Phenyl	Methyl	H	77%	73%
Erfindungsgemäße Verbindung 2	Phenyl	Methyl	Methyl	78%	76%

5

Wie aus der Tabelle 1 anschaulich hervorgeht, weisen nur die UV-gehärteten Probekörper mit den erfindungsgemäßen Verbindungen eine für kommerzielle UV-gehärtete phototrope Brillengläser ausreichende UV-Härtungs- und Lebensdauerstabilität auf, d.h. diese Probekörper zeigen einen nur sehr geringfügigen Verlust der Sättigungsabsorption nach Lebensdauerstest.

10

Bei den Verbindungen aus dem Stand der Technik bzw. den nicht erfindungsgemäßen Vergleichsverbindungen ist zum einen bereits eine geringere Sättigungsabsorption im Vergleich zu den erfindungsgemäßen Verbindungen schon vor dem Lebedauerstest zu beobachten – diese Verbindungen zersetzen
5 sich teilweise bereits bei der kurzzeitigen, aber starken Bestrahlung mit UV-Licht bei der UV-Härtung. Zum anderen weisen diese Verbindungen nach dem Lebensdauerstest einen weiteren, drastischen Verlust an Sättigungsabsorption auf, der sie zum Einsatz in UV-gehärteten phototropen Brillengläsern ungeeignet macht.

10

Der Grund für die im Gegensatz zu den Verbindungen aus dem Stand der Technik drastisch erhöhte UV-Härtungs- und Lebensdauerstabilität liegt in der erfindungsgemäßen Kombination der Einführung eines Phenylsubstituenten R zusammen mit der Einführung eines weiteren Substituenten R₁ am benachbarten
15 Kohlenstoffatom (in Tabelle 1 eine Methylgruppe).

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Kunststoffmaterialien bzw. Kunststoffgegenständen jeglicher Art und Form für eine Vielzahl von Einsatzzwecken, für die photochromes Verhalten von Bedeutung ist, verwendet
20 werden. Dabei können ein Farbstoff gemäß der vorliegenden Erfindung oder ein Gemisch solcher Farbstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyran-Farbstoffe in Linsen, insbesondere ophthalmischen Linsen, Gläsern für Brillen aller Art, wie beispielsweise Skibrillen, Sonnenbrillen, Motorradbrillen, Visieren von
25 Schutzhelmen und dergleichen eingesetzt werden. Ferner können die erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyrane beispielsweise auch als Sonnenschutz in Fahrzeugen und Wohnräumen in Form von Fenstern, Schutzblenden, Abdeckungen, Dächern oder dergleichen verwendet werden.

30 Zur Herstellung von solchen photochromen Gegenständen können die erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyrane durch verschiedene, im Stand der Technik beschriebene Verfahren, wie bereits in WO 99/15518 angegeben, auf

ein Polymermaterial, wie ein organisches Kunststoffmaterial, aufgebracht oder darin eingebettet werden.

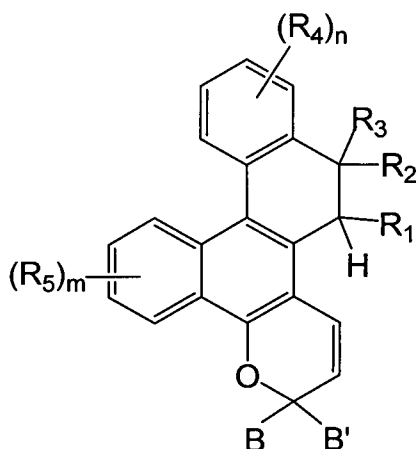
Es werden dabei sogenannte Massefärbungs- und Oberflächenfärbungsverfahren unterschieden. Ein Massefärbungsverfahren umfasst beispielsweise das Auflösen
5 oder Dispergieren der photochromen Verbindung oder Verbindungen gemäß der vorliegenden Erfindung in einem Kunststoffmaterial, z.B. durch die Zugabe der photochromen Verbindung(en) zu einem monomeren Material, bevor die Polymerisation erfolgt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines
10 photochromen Gegenstands ist die Durchdringung des oder der Kunststoffmaterialien mit der (den) photochromen Verbindung(en) durch Eintauchen des Kunststoffmaterials in eine heiße Lösung des oder der photochromen Farbstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung oder beispielsweise auch ein Thermotransferverfahren. Die photochrome(n) Verbindung(en) kann bzw.
15 können beispielsweise auch in Form einer separaten Schicht zwischen aneinandergrenzenden Schichten des Kunststoffmaterials, z.B. als Teil eines polymeren Films, vorgesehen werden. Ferner ist auch ein Aufbringen der photochromen Verbindung(en) als Teil einer auf der Oberfläche des Kunststoffmaterials befindlichen Beschichtung möglich. Der Ausdruck
20 "Durchdringung" soll dabei die Migration der photochromen Verbindung(en) in das Kunststoffmaterial, z.B. durch den lösungsmittelunterstützten Transfer der photochromen Verbindung(en) in eine Polymermatrix, Dampfphasentransfer oder andere derartige Oberflächendiffusionsvorgänge, bedeuten. Vorteilhafterweise können solche photochromen Gegenstände, wie z.B. Brillengläser, nicht nur
25 mittels der üblichen Massefärbung, sondern in gleicher Weise auch mittels Oberflächenfärbung hergestellt werden, wobei bei der letzteren Variante eine überraschend geringere Migrationsneigung erzielt werden kann. Dies ist vor allem bei nachfolgenden Veredelungsschritten von Vorteil, da - z.B. bei einer Antireflexbeschichtung durch die geringere Rückdiffusion im Vakuum -
30 Schichtablösungen und ähnliche Defekte drastisch verringert werden.

Insgesamt können auf Basis der erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyrane beliebig kompatible (in chemischer Hinsicht und farblicher Art und

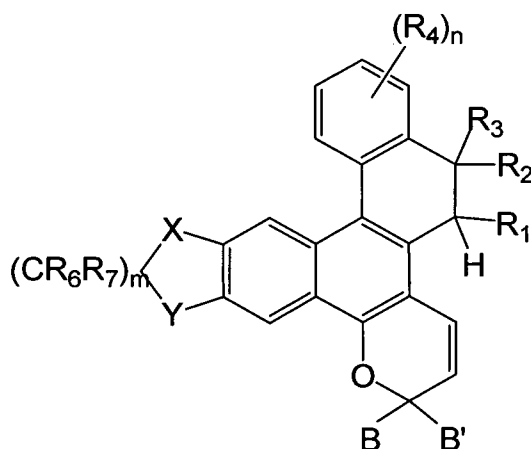
Weise verträgliche) Färbungen, d.h. Farbstoffe, auf das Kunststoffmaterial aufgebracht oder in es eingebettet werden, um sowohl ästhetischen Gesichtspunkten als auch medizinischen oder modischen Aspekten zu genügen. Der oder die spezifisch ausgewählte(n) Farbstoff(e) kann bzw. können demzufolge,
5 abhängig von den beabsichtigten Wirkungen sowie Anforderungen, variieren.

Ansprüche

1. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß den allgemeinen Formeln (I)
5 oder (II):



(I)



(II)

10

worin die Reste R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem Wasserstoffatom, einem $(C_1 - C_6)$ -Alkyl-Rest, einem $(C_1 - C_6)$ -Thioalkyl-Rest, einem $(C_3 - C_7)$ -Cycloalkyl-Rest, der ein oder mehrere Heteroatome, wie
15 beispielsweise O oder S, aufweisen kann, einem $(C_1 - C_6)$ -Alkoxy-Rest, einer Hydroxygruppe, einer Trifluormethylgruppe, Brom, Chlor, Fluor, einem un-, mono- oder disubstituiertem Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl-, Benzyloxy-, Naphthyl- oder Naphthoxy-Rest, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; wobei n , wenn nicht 0, eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt;

20

oder zwei Reste R_4 bilden einen annellierten Benzol-Ring, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

oder zwei Reste R_5 bilden einen annellierten Benzol-Ring, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α

25

ausgewählt sein können;

und worin die Reste R_1 und R_2 jeweils unabhängig voneinander einen ($C_1 - C_6$)-Alkyl-Rest oder einen un-, mono- oder disubstituierten Phenyl-Rest darstellen, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; und mit der Maßgabe, dass zumindest einer der Reste R_1 oder R_2 einen un-, mono- oder disubstituierten Phenyl-Rest darstellt;

und worin X und Y unabhängig voneinander ausgewählt sind aus der Gruppe, bestehend aus -O-, -S-, -N($C_1 - C_6$)-Alkyl, -NC₆H₅-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -C(C₆H₅)₂-;

und worin die Reste R_6 und R_7 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α ;

m, wenn nicht 0, eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt;

oder zwei oder mehrere benachbarte -CR₆R₇-Gruppierungen sind Teil eines annellierten Benzol-Ringes, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

oder X und/oder Y stellt zusammen mit der jeweils benachbarten -CR₆R₇-Gruppierung einen annellierten Benzol-Ring dar, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können;

und worin B und B' unabhängig voneinander aus einer der folgenden Gruppen a) oder b) ausgewählt ist, wobei

c) ein mono-, di- und trisubstituierter Aryl-Rest ist, wobei der Aryl-Rest Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl ist und

d) ein un-, mono- und disubstituierter Heteroaryl-Rest ist, wobei der Heteroaryl-Rest Pyridyl, Furanyl, Thienyl, Benzofuranyl, Benzothienyl, 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl und Julolidinyl ist;

wobei die Substituenten der Aryl- und Heteroaryl-Reste in a) und b) ausgewählt sind aus der Gruppe α oder der Gruppe χ , bestehend aus Amino,

- Mono-(C₁ – C₆)-alkylamino, Di-(C₁ – C₆)-alkylamino, am Phenylring un-, mono- oder disubstituiertem Phenethenyl, un-, mono- oder disubstituiertem (Phenyl-imino)methylen, un-, mono- oder disubstituiertem (Phenylmethylen)imino und un-, mono- oder disubstituiertem Mono- und Diphenylamino, Piperidinyl, 3,5-Dimethylpiperidinyl, N-substituiertem Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, 5 Pyrazolidinyl, Indolinyl, Morpholinyl, 2,6-Dimethylmorpholinyl, Thiomorpholinyl, Azacycloheptyl, Azacyclooctyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenothiazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenoxazinyl, un-, mono-, di- oder trisubstituiertem 9,10-Dihydroacridinyl, un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl, 10 un-, mono- oder disubstituiertem 2,3-Dihydro-1,4-benzoxazinyl un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Carbazolyl, un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl und un-, mono- oder disubstituiertem 10,11-Dihydrodibenz[b,f]azepinyl, wobei der oder die Substituenten unabhängig 15 voneinander wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; oder wobei zwei direkt benachbarte Substituenten der Aryl- und Heteroaryl-Reste in a) und b) eine V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung darstellen, wobei p = 1, 2 oder 3 ist, die Reste R₈ und R₉ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe α , darstellen sowie V und W unabhängig voneinander 20 aus den Gruppierungen -O-, -S-, -N(C₁ – C₆)-Alkyl, -NC₆H₅-, -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -C(C₆H₅)₂- ausgewählt sind; oder zwei oder mehrere benachbarte -CR₈R₉-Gruppierungen sind Teil eines annellierten Benzol-Ringes, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können; 25 oder V und/oder W stellt zusammen mit der jeweils benachbarten -CR₈R₉-Gruppierung einen annellierten Benzol-Ring dar, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei die Substituenten wiederum aus der Gruppe α ausgewählt sein können.
- 30 2. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß Anspruch 1, worin der Rest R₃ in den vorstehenden Formel (I) und (II) aus einem Wasserstoffatom, einem (C₁-C₆)-Alkylrest, einem (C₃-C₇)-Cycloalkylrest oder einem Phenylrest ausgewählt.

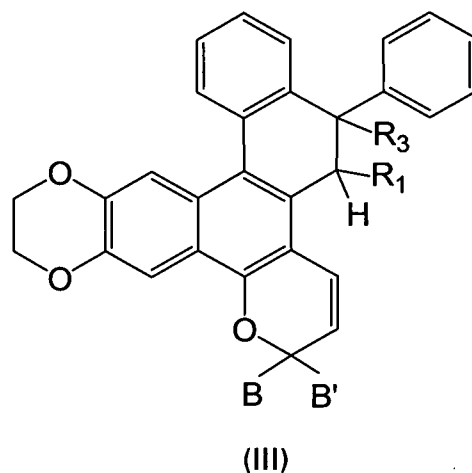
3. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß Anspruch 1 oder 2, worin in den Formeln (I) und (II) der Rest R_2 der diesbezügliche un-, mono- oder disubstituierte Phenyl-Rest ist.

5

4. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 3, welche die Formel (II) aufweisen.

5. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß einem der Ansprüche 1 bis

10 4, welche die nachstehende Formel (III) aufweisen:



15

worin der Rest R_1 einen ($C_1 - C_6$)-Alkyl-Rest oder einen Phenyl-Rest darstellt;
 der Rest R_3 Wasserstoff, einen ($C_1 - C_6$)-Alkyl-Rest oder einen Phenyl-Rest darstellt;
 und die Reste B und B' wie vorstehend definiert sind.

20

6. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5, welche sind:

3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydro-
 25 naphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

3,3-Bis(4-methoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

5 3,3-Bis(4-ethoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

3,3-Bis(4-ethoxyphenyl)-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

10 3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

3-(4-Methoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

15

3-(4-Ethoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

20 3-(4-Ethoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho [2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

3-(4-Butoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-14-methyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran

25 3-(4-Butoxyphenyl)-3-phenyl-6,7-ethylendioxy-13-phenyl-13,14-dimethyl-13,14-dihydronaphtho[2,1-d]naphtho[1,2-b]pyran.

7. Photochrome annellierte Naphthopyrane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 6, wobei die Reste B und B' unabhängig voneinander aus der Gruppe a), wie
30 vorstehend definiert, ausgewählt sind.

8. Verwendung der photochromen annellierten Naphthopyrane nach einem der Ansprüche 1 bis 7 in und auf Kunststoffmaterialien.

9. Verwendung nach Anspruch 8, wobei das Kunststoffmaterial eine ophthalmische Linse ist.

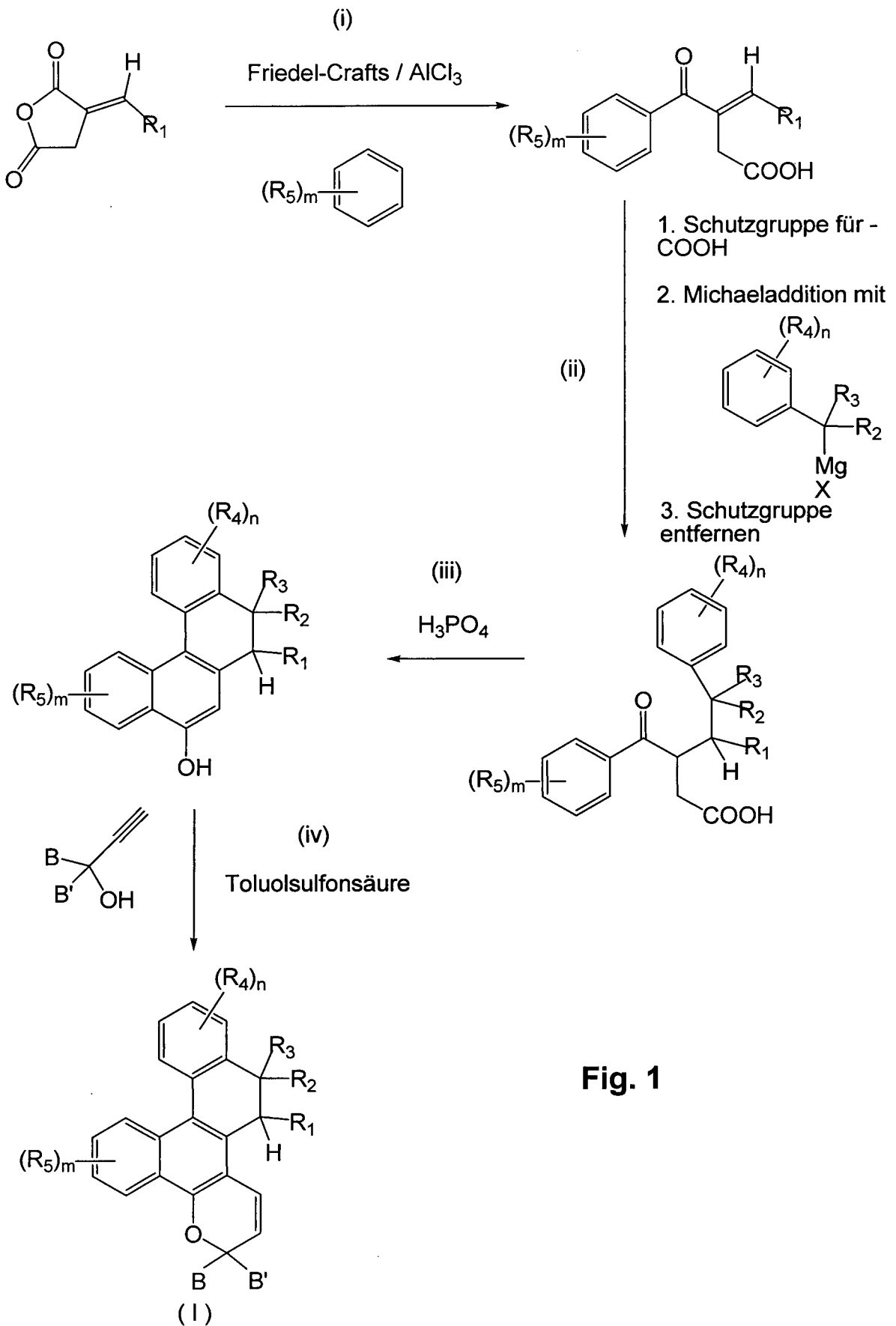
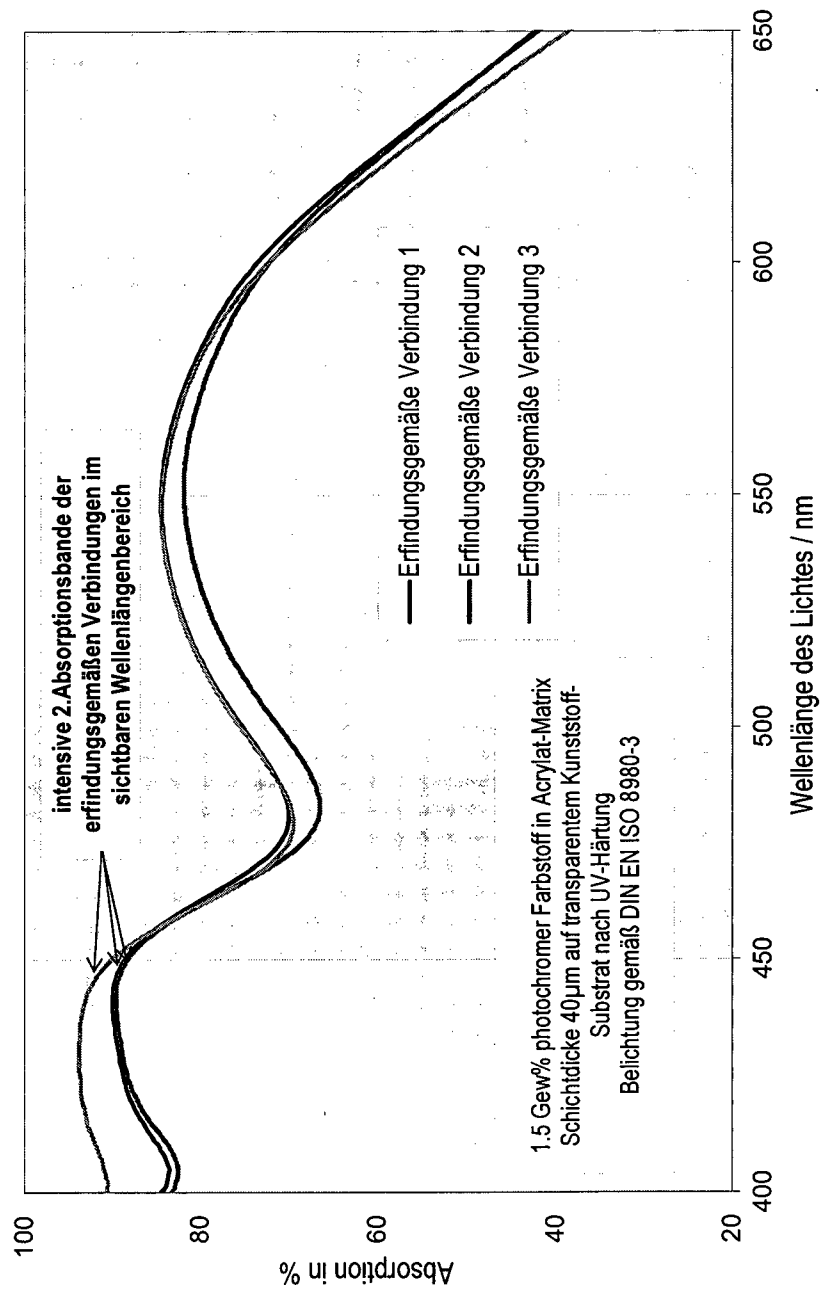


Fig. 1

Fig. 2



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/001602

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C07D493/04
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C07D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1 978 022 A1 (TOKUYAMA CORP [JP]) 8 October 2008 (2008-10-08) page 2, paragraph 1 - paragraph 3 page 5; compound (1) page 5, line 36 - line 38 page 7; compounds page 9, paragraph 52 examples; tables 1-6	1-9
A	US 6 506 538 B1 (BREYNE OLIVIER [FR] ET AL) 14 January 2003 (2003-01-14) cited in the application column 1, line 6 - line 49 column 4; compound (I) column 6; compound (A4) examples 1-4 column 12, line 36 - line 40	1-9
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

- "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
- "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date
- "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
- "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
- "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

- "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
- "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
- "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
- "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 2 September 2014	Date of mailing of the international search report 09/09/2014
---	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Hoepfner, Wolfgang
--	--

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2014/001602

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 2 305 768 A1 (CORNING INC [US]) 6 April 2011 (2011-04-06) page 2, paragraph 3 page 9; compound (IIa) -----	1-9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/EP2014/001602

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date	
EP 1978022	A1	08-10-2008	AU 2007208628 A1	02-08-2007
			BR PI0706061 A2	22-03-2011
			EP 1978022 A1	08-10-2008
			ES 2376258 T3	12-03-2012
			JP 5052355 B2	17-10-2012
			KR 20080091349 A	10-10-2008
			US 2010230648 A1	16-09-2010
			WO 2007086532 A1	02-08-2007

US 6506538	B1	14-01-2003	AR 021799 A1	07-08-2002
			AT 233749 T	15-03-2003
			AU 747191 B2	09-05-2002
			BR 9912649 A	27-11-2001
			CA 2342338 A1	23-03-2000
			CN 1315948 A	03-10-2001
			DE 69905739 D1	10-04-2003
			DE 69905739 T2	24-12-2003
			EP 1119560 A1	01-08-2001
			ES 2195659 T3	01-12-2003
			FR 2783249 A1	17-03-2000
			JP 4737830 B2	03-08-2011
			JP 5325243 B2	23-10-2013
			JP 2004500319 A	08-01-2004
			JP 2011144181 A	28-07-2011
			US 6506538 B1	14-01-2003
			US 2002197562 A1	26-12-2002
WO 0015628 A1	23-03-2000			

EP 2305768	A1	06-04-2011	EP 2305768 A1	06-04-2011
			US 2011071257 A1	24-03-2011

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D493/04
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 1 978 022 A1 (TOKUYAMA CORP [JP]) 8. Oktober 2008 (2008-10-08) Seite 2, Absatz 1 - Absatz 3 Seite 5; Verbindung (1) Seite 5, Zeile 36 - Zeile 38 Seite 7; Verbindungen Seite 9, Absatz 52 Beispiele; Tabellen 1-6 -----	1-9
A	US 6 506 538 B1 (BREYNE OLIVIER [FR] ET AL) 14. Januar 2003 (2003-01-14) in der Anmeldung erwähnt Spalte 1, Zeile 6 - Zeile 49 Spalte 4; Verbindung (I) Spalte 6; Verbindung (A4) Beispiele 1-4 Spalte 12, Zeile 36 - Zeile 40 ----- -/--	1-9



Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen



Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

2. September 2014

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

09/09/2014

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+31-70) 340-2040,
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Hoepfner, Wolfgang

C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN		
Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
A	EP 2 305 768 A1 (CORNING INC [US]) 6. April 2011 (2011-04-06) Seite 2, Absatz 3 Seite 9; Verbindung (IIa) -----	1-9

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2014/001602

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung	
EP 1978022	A1	08-10-2008	AU 2007208628 A1	02-08-2007
			BR PI0706061 A2	22-03-2011
			EP 1978022 A1	08-10-2008
			ES 2376258 T3	12-03-2012
			JP 5052355 B2	17-10-2012
			KR 20080091349 A	10-10-2008
			US 2010230648 A1	16-09-2010
			WO 2007086532 A1	02-08-2007

US 6506538	B1	14-01-2003	AR 021799 A1	07-08-2002
			AT 233749 T	15-03-2003
			AU 747191 B2	09-05-2002
			BR 9912649 A	27-11-2001
			CA 2342338 A1	23-03-2000
			CN 1315948 A	03-10-2001
			DE 69905739 D1	10-04-2003
			DE 69905739 T2	24-12-2003
			EP 1119560 A1	01-08-2001
			ES 2195659 T3	01-12-2003
			FR 2783249 A1	17-03-2000
			JP 4737830 B2	03-08-2011
			JP 5325243 B2	23-10-2013
			JP 2004500319 A	08-01-2004
			JP 2011144181 A	28-07-2011
			US 6506538 B1	14-01-2003
			US 2002197562 A1	26-12-2002
WO 0015628 A1	23-03-2000			

EP 2305768	A1	06-04-2011	EP 2305768 A1	06-04-2011
			US 2011071257 A1	24-03-2011
