

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 002 283**

51 Int. Cl.:

C09B 69/10 (2006.01)

C09K 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.01.2023** **PCT/EP2023/050442**

87 Fecha y número de publicación internacional: **20.07.2023** **WO23135127**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2023** **E 23700679 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.08.2024** **EP 4240797**

54 Título: **Combinación de isómeros específicos de naftopiranos condensados**

30 Prioridad:

17.01.2022 DE 102022100946

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

06.03.2025

73 Titular/es:

RODENSTOCK GMBH (100.00%)

Elsenheimerstrasse 33

80687 München, DE

72 Inventor/es:

WEIGAND, UDO;

ROHLFING, YVEN y

ZINNER, HERBERT

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 002 283 T3

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

DESCRIPCIÓN

Combinación de isómeros específicos de naftopiranos condensados

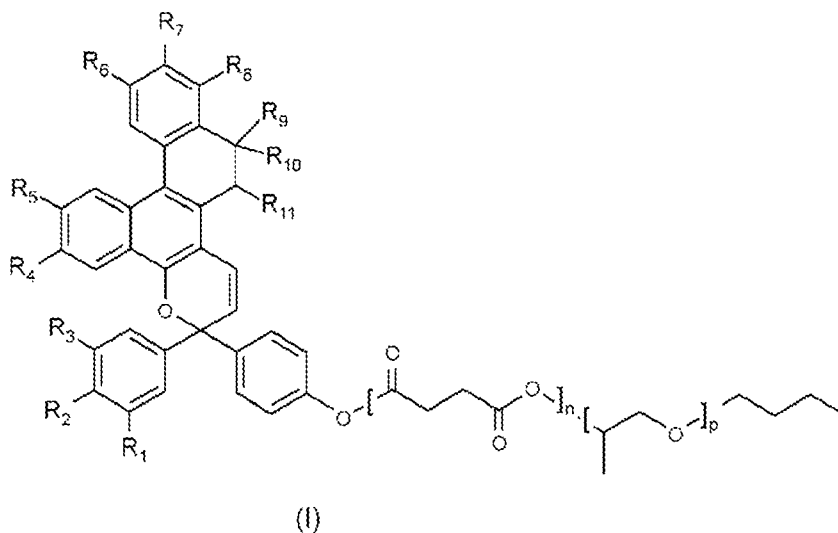
La presente invención se refiere a la combinación de isómeros de naftopirano condensados fotocromáticos especiales según las fórmulas (I) y (II) siguientes y su incorporación en polímeros de tiouretano. Estos polímeros fototrópicos se caracterizan por unos tonos oscurecedores muy estables y estéticos. Además, se pueden realizar productos fotocromáticos de oscurecimiento profundo y aclaramiento muy rápido. Los polímeros de tiouretano son, con diferencia, los materiales más usados para lentes oftálmicas de plástico con índices de refracción superiores a $\geq 1,60$. Cuanto mayor es el índice de refracción, más delgadas pueden ser las lentes graduadas. A diferencia de los polímeros de acrilato, la introducción de colorantes fotocromáticos en polímeros de tiouretano no ha sido posible hasta ahora, ya que la densa matriz polimérica tridimensional de los polímeros termoestables de tiouretano usados para lentes de gafas de plástico no deja espacio a los colorantes fotocromáticos para abrir la forma naftopirano (incolores) a la forma merocianina (coloreada) excitada por la radiación UV de onda larga (véase también la figura 1). Esto significa que no se observa ningún oscurecimiento del polímero de tiouretano cuando se expone a la luz ultravioleta. Por este motivo, el recubrimiento de la superficie con barnices fotocromáticas -principalmente mediante recubrimiento por centrifugación (*spin coating*)- ha sido el método elegido para producir lentes de plástico fotocromáticas con índices de refracción más altos. Sin embargo, este proceso tiene la desventaja de que requiere un equipo técnico complejo y costoso y sólo se puede fabricar una cantidad relativamente reducida de productos por unidad de tiempo, lo que se asocia a unos costes de producción relativamente elevados.

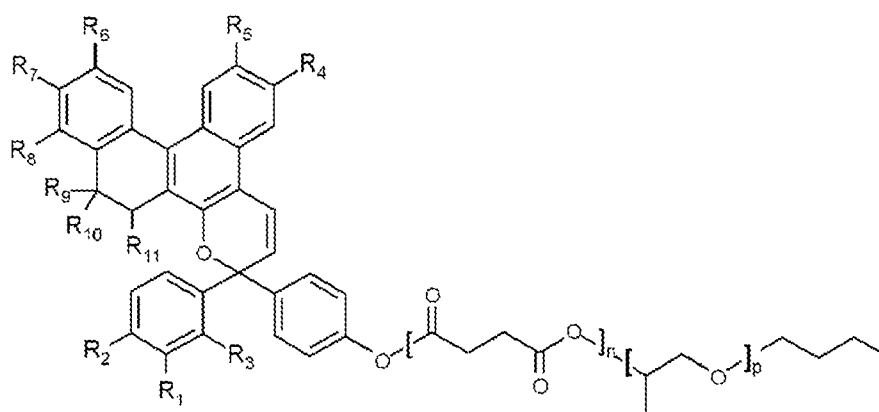
En el documento EP 3 351 573 A1, se describió por primera vez un procedimiento para la producción de polímeros de tiouretano fotocromáticos coloreados en masa, que implica principalmente el uso de un aditivo de poliéter especial. El documento EP 1529780 divulga una composición fotocromática que comprende piranos condensados.

Por consiguiente, la presente invención tiene como objetivo proporcionar sistemas cuya incorporación, en particular en polímeros de tiouretano, conduzca a polímeros fototrópicos que se caractericen por tonos de color oscurecedores muy estables y estéticos sin necesidad de aditivos especiales como los que resultan necesarios en el documento EP 3 351 573 A1. En particular, también debería ser posible conseguirlo mediante la coloración de la masa.

Este objetivo se consigue mediante los objetos caracterizados en las reivindicaciones.

En particular, se proporciona la novedosa combinación de dos diferentes naftopiranos condensados fotocromáticos específicos de acuerdo con las siguientes fórmulas generales (I) y (II):





(II)

donde en las fórmulas (I) y (II)

n es un número entero entre 0 y 1 y p es un número entero entre 10 y 50;

- 5 los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_3.C_7$)-cicloalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-tioalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical 4-metoxifenilo, un radical fenoxi, un radical 4-metoxifenoxi, un radical bencilo, un radical 4-metoxibencilo, un radical benciloxi, un radical 4-metoxibenciloxi, un radical bifenilo un radical bifeniloxi, un radical naftilo, un radical naftoxi, un radical difenilamino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical 10,10-dimetil-9,10-dihidroacridina, un radical fenotiazinilo, un radical fenoxazinilo, un radical fenazinilo, un radical carbazolilo, un radical 1,2,3,4-tetrahydrocarbazolilo o un radical 10,11-dihidro-di-benz[b,f]azepinilo;
- 10 o los radicales R_1 y R_2 representan conjuntamente la agrupación $-V-(CH_2)_m-W-$, donde V y W se seleccionan independientemente entre sí de las agrupaciones $-O-$, $-S-$, $-NC_6H_5-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_2H_5)_2-$ o $-C(C_6H_5)_2-$; m representa un número entero comprendido entre 1 y 3; con la salvedad de que, si este valor numérico es 2 o 3, un anillo bencénico también puede estar condensado con dos grupos CH_2 vecinos; y con la salvedad además de que V o W, si representan $-CH_2-$, también pueden representar un anillo bencénico condensado junto con el respectivo grupo CH_2 vecino;
- 15 los radicales R_4 y R_5 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_3.C_7$)-cicloalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-tioalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi, un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical fenoxi, un radical bencilo o un radical benciloxi;
- 20 o los radicales R_4 y R_5 representan conjuntamente la agrupación $-X-(CH_2)_q-Y-$, donde X e Y se seleccionan independientemente entre sí de las agrupaciones $-O-$, $-S-$, $-NC_6H_5-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_2H_5)_2-$ o $-C(C_6H_5)_2-$; q representa un número entero comprendido entre 1 y 3; con la salvedad de que, si este valor numérico es 2 o 3, un anillo bencénico también puede estar condensado a dos grupos CH_2 vecinos; y con la salvedad además de que X o Y, si representan $-CH_2-$, junto con el respectivo grupo CH_2 vecino también pueden representar un anillo bencénico condensado;
- 25 los radicales R_6 , R_7 y R_8 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_3.C_7$)-cicloalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;
- 30 o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un anillo bencénico condensado que puede estar sin sustituir, mono o disustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse entre hidrógeno, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;
- 35 o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un sistema de anillos de naftaleno condensado, un sistema de anillos de benzofurano condensado, un sistema de anillos de benzotiofeno condensado, un sistema de anillos de 3,3-dimetilindeno condensado o un sistema de anillos de 2H-cromo condensado;
- 40 los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un radical ($C_1.C_6$)-alquilo o un radical fenilo.

- En una forma de realización preferente, en las fórmulas (I) y (II), respectivamente (II) los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_3.C_7$)-cicloalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-tioalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical 4-metoxifenilo, un radical fenoxi, un radical 4-metoxifenoxi, un radical bencilo, un radical 4-metoxibencilo, un radical benciloxi, un radical 4-metoxibenciloxi, un radical bifenilo un radical bifeniloxi, un radical naftilo, un radical naftoxi, un radical difenilamino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical 10,10-
- 45

dimetil-9,10-dihidroacridina, un radical fenotiazinilo, un radical fenoxazinilo, un radical fenazinilo, un radical carbazolilo, un radical 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo o un radical 10,11-dihidro-dibenz[b,f]azepinilo.

En otra forma de realización preferente, en las fórmulas (I) y (II), respectivamente (II), los radicales R_4 y R_5 representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_3.C_7$)-cicloalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-tioalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi, un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical fenoxi, un radical bencilo o un radical benciloxi-

En una forma realización aún más preferente, en las fórmulas (I) y (II), R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, un radical ($C_1.C_6$)-alquilo, un radical ($C_3.C_7$)-cicloalquilo, un radical ($C_1.C_6$)-alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo.

Preferentemente, los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} en las fórmulas (I) y (II) respectivamente representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un radical ($C_1.C_6$)-alquilo o un radical fenilo.

Las figuras muestran:

Fig. 1 un esquema de síntesis para la producción de los compuestos usados según la invención y el modo de funcionamiento de su excitación;

Fig. 2 una ilustración de los tonos de color oscurecedor de los compuestos usados según la invención; y

Fig. 3 una comparación del rendimiento fototrópico de los compuestos usados según la invención con compuestos de referencia que tienen una estructura muy similar.

La presente invención se basa en el sorprendente descubrimiento de que se pueden obtener excelentes propiedades fotocromáticas mediante la novedosa combinación de 2H-naftopiranos condensados fotocromáticos según la fórmula (I) con nuevos 3H-naftopiranos condensados fotocromáticos según la fórmula (II) cuando se incorporan a polímeros de tiouretano. Los compuestos de fórmula (II) según la invención son isómeros geométricos de los 2H-naftopiranos según la fórmula (I). Los dos anillos con los sustituyentes R_6 a R_{11} están unidos a las unidades de naftopirano. Los polímeros de tiouretano fototrópicos producidos a partir de esta combinación se caracterizan por unos tonos oscurecedores muy estables y estéticos. Además, se pueden realizar productos fotocromáticos de oscurecimiento profundo y aclaramiento muy rápido. Además, las conexiones combinadas según la invención tienen una vida útil muy buena.

A diferencia del documento EP 3 351 573 A1, en el que la producción de polímeros de tiouretano fotocromáticos coloreados en la masa requiere el uso de un aditivo de poliéter especial, el problema de la incorporación en polímeros de tiouretano se resuelve en la presente invención mediante el uso de esta novedosa combinación de dos isómeros de naftopirano fotocromáticos diferentes específicamente adaptados para este fin según las fórmulas (I) y (II), adaptados específicamente para este fin, isómeros de naftopirano condensados fotocromáticos según las fórmulas (I) y (II), con los que se pueden conseguir tonos de color oscurecedores muy estables y estéticos. Los dos isómeros de naftopirano tienen diferentes tonalidades de oscurecimiento que, al combinarse, se complementan para crear estéticos tonos grises o marrones, por ejemplo. Los isómeros de 3H-naftopirano de fórmula (II) presentan tonos de color amarillo-naranja a rojo, lo que es un componente muy importante para conseguir tonos marrones estéticos, pero también igual de importante para conseguir tonos grises estéticos como contrapartida a los isómeros de 2H-naftopirano de fórmula (I) predominantemente azules (azul-violeta a azul-verde) que oscurecen (véase la figura 2). Esta combinación de isómeros también es especialmente ventajosa porque la elección de los sustituyentes adecuados hace que sea relativamente fácil igualar los índices de aclaramiento, lo cual es crucial para su uso como mezclas, de tal modo que el tono de color de oscurecimiento permanezca constante durante todo el ciclo de excitación y aclaramiento.

Los compuestos según la fórmula (I) con sustituyentes que contienen oxígeno R_4 y R_5 se introdujeron por primera vez en el documento EP 3 807 258 para su uso en plásticos de todo tipo.

A diferencia de los colorantes fotocromáticos convencionales, que, como ya se ha mencionado, no se oscurecen con la exposición a UV cuando se incorporan a polímeros termoeestables de tiouretano compactos, los isómeros de naftopirano según la invención presentan una excelente profundidad de oscurecimiento debido a las largas cadenas de poli(propileno)oxi unidas (con $p \geq 10$ en las fórmulas (I) y (II)), que opcionalmente están unidas covalentemente al colorante fotocromático mediante un puente de éster de ácido succínico. Obviamente, la presencia de la cadena larga de poli(propileno)oxi modifica el entorno inmediato del colorante, ya sea estéricamente (cambiando la densidad de la red del entorno) o electrónicamente (cambiando la polaridad del entorno), de tal manera que la apertura de la forma no excitada (incolore) a la forma excitada (coloreada) mediante radiación UV de onda larga es fácilmente posible. La larga cadena de poli(propileno)oxi está situada cerca del centro fotolábil del colorante fotocromático y, por lo tanto, cerca del lugar de rotura del enlace al excitarse o de nueva formación del enlace al aclararse (véase la figura 1), por lo que puede proporcionar un blindaje eficaz frente al polímero de tiouretano. Un aspecto importante de la presente invención es la observación inesperada de que la polaridad de la cadena larga de poli(propileno)oxi es absolutamente crucial para obtener buenas propiedades fotocromáticas. Tanto una cadena de poli(etileno)oxi más polar como una cadena de parafina

no polar muestran un rendimiento fototrópico significativamente inferior con aproximadamente la misma longitud de cadena (véase la figura 3) o no se oscurecen en absoluto cuando se exponen a la luz UV.

Los compuestos según las fórmulas (I) y (II) usados según la invención tienen una vida útil muy buena debido a la presencia de los tres sustituyentes no hidrógeno R_9 a R_{11} en los dos átomos de carbono no aromáticos. Los compuestos correspondientes con menos de tres sustituyentes no hidrogénicos tienen una vida útil significativamente peor, ya que se oxidan fácilmente en este punto y se forman productos de oxidación coloreados (véase la Tabla 4 a continuación). Tres sustituyentes son realmente lo óptimo aquí. Cuatro sustituyentes no hidrogénicos son desfavorables por razones estéricas en los compuestos según las fórmulas (I) y (II) usados según la invención, ya que un sustituyente adicional en el átomo de carbono con R_{11} dificulta fuertemente la apertura de la forma (incolora) de naftopirano a la forma excitada (coloreada) por radiación UV de onda larga y, por lo tanto, sólo puede observarse un oscurecimiento débil tras la exposición a la radiación UV.

Sin embargo, a diferencia del documento EP 3 351 573 A1, el alcance de la presente invención no se limita al suministro de polímeros de tiouretano homogéneamente coloreados en la masa mediante la combinación según la invención, sino que sobre todo también incluye sistemas de dos componentes en los que se polimeriza una capa funcional de tiouretano fototrópica de 0,1 -1 mm de grosor sobre un cuerpo base polimérico (procedimiento de fundición superpuesta). Además de unos costes de fabricación atractivos, este procedimiento tiene la gran ventaja de que, a diferencia de los productos coloreados homogéneamente en la masa, se puede conseguir fácilmente una excelente protección UV para el usuario introduciendo cualquier cantidad de absorbente UV en el cuerpo base polimérico. Esto no es posible con los polímeros de tiouretano fotocromáticos de coloración homogénea en masa, ya que los absorbentes de UV filtran la luz UV de onda larga necesaria para oscurecer los colorantes fotocromáticos. A este respecto, sin embargo, la invención también incluye sistemas sándwich en los que una capa funcional fototrópica de tiouretano de 0,1 -1 mm de espesor se encuentra entre dos cuerpos poliméricos.

Además, el alcance de la invención no se limita a la sola presencia de los dos isómeros de naftopirano en los polímeros de tiouretano. Además de la combinación según la invención, se pueden usar otros colorantes fotocromáticos (diferentes de los de las fórmulas (I) y (II)), colorantes permanentes (para productos precolorados) y aditivos para mejorar las propiedades del producto.

Los compuestos usados según la invención se sintetizan a partir de los correspondientes naftopiranos condensados con un sustituyente 4-hidroxi en el anillo bencénico, que está unido al átomo de carbono próximo al oxígeno del pirano. Según el esquema de síntesis de la figura 1, los compuestos usados o combinados según la invención son producidos a partir de éste. El procedimiento es idéntico para los compuestos según las fórmulas (I) y (II). A este respecto, en la figura 1 sólo se muestra el anillo de pirano con los dos sustituyentes arilo.

Si n es 0, los éteres monobutílicos de polipropilenglicol disponibles comercialmente (con $p \geq 10$ en las fórmulas (I) y (II)) se activan primero como tosilato (Ts). La longitud de cadena tiene una distribución gaussiana en cada caso, es decir, hay mezclas con diferentes longitudes de cadena que se distribuyen en torno a un máximo. A esto le sigue la unión covalente a los naftopiranos condensados mediante una síntesis estándar con éter de Williamson.

Si n representa el número 1, se hace reaccionar primero el anhídrido succínico. A continuación, el grupo carboxilo libre de la unidad de ácido succínico se activa con carbonildimidazol (CDI), lo que permite una síntesis de éster muy suave con el éter monobutílico de polipropilenglicol.

El modo de funcionamiento de la excitación (rotura de enlaces mediante luz UV de onda larga con formación de la forma coloreada) también se muestra en la Figura 1. El aclaramiento a la forma no excitada de naftopirano se produce de manera puramente térmica.

Para medir las propiedades espectrales y fotocromáticas, los compuestos usados según la invención se introducen en un polímero de tiouretano óptico, es decir, uno adecuado para lentes de gafas de plástico comerciales, de acuerdo con las fórmulas (I) y (II). Para ello, los colorantes fotocromáticos se disuelven en el componente isocianato líquido del polímero de tiouretano y, tras añadir el componente tiol y el iniciador de poliadición, se polimerizan térmicamente con ayuda de un programa de temperatura. Se determinan a continuación, mediante mediciones normalizadas a 23 °C de conformidad con la norma DIN EN ISO 8980-3, el rendimiento fototrópico (comportamiento de oscurecimiento y aclaramiento) y el tono de color de oscurecimiento de las muestras así producidas (vidrio plano de 2 mm de espesor).

La figura 2 muestra claramente las tonalidades de oscurecimiento de los compuestos usados según la invención en coordenadas de color a^*/b^* . Las estructuras moleculares de los compuestos mostrados en la Figura 2 se enumeran en las Tablas 1 y 2. Los compuestos 1, 2 y 3 usados según la invención se describen mediante la fórmula (III), los compuestos 4, 5 y 6 usados según la invención se describen mediante la fórmula (IV). La fórmula (III) representa un subgrupo de la fórmula (I), la fórmula (IV) un subgrupo de la fórmula (II).

Un valor a^* negativo en el sistema de coordenadas de color a^*/b^* representa un tono de color verde oscurecido, un valor a^* positivo un tono rojo. Un valor b^* negativo representa un color azul, un valor b^* positivo un color amarillo. Los

colores mixtos derivados, como el violeta o el naranja, se encuentran entonces en la zona comprendida entre los ejes respectivos (es decir, entre los ejes azul y rojo o amarillo y rojo). Cuanto más alejado esté el punto de medición del origen de coordenadas, que por definición representa la ausencia de color (es decir, los tonos grises), más intenso será el tono de color. Los puntos de medición cercanos al origen de las coordenadas simbolizan tonos de color mate, como gris azulado o gris verdoso. Una característica especial son los tonos marrones, que son una mezcla de diferentes colores básicos. Empíricamente, se ha demostrado que los tonos marrones estéticos (por ejemplo, el marrón castaño) se encuentran en la región B del sistema de coordenadas cromáticas a^*/b^* .

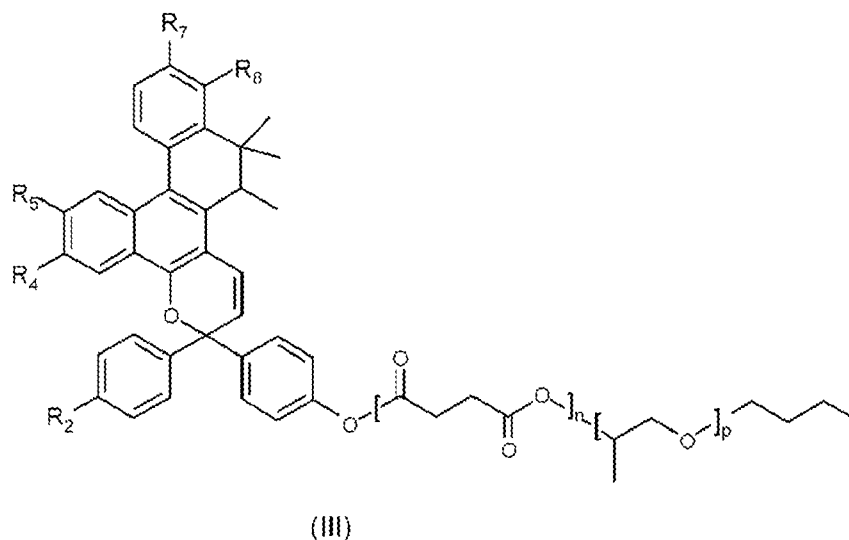
Los tonos de color oscurecedor de los compuestos según la fórmula (III) usados según la invención se encuentran en las proximidades del eje azul. Los colores van del verde azulado (compuesto 1) al azul (compuesto 2) y al azulvioleta (compuesto 3). Debido a la complejidad de las estructuras moleculares, es difícil predecir de antemano las tonalidades exactas de los colores. Por el contrario, los matices de color oscurecedores de los compuestos usados según la fórmula (IV) se encuentran entre el eje amarillo y rojo, los matices de color van del amarillo-naranja (compuesto 4) al naranja (compuesto 5) y al rojo (compuesto 6). Este gradiente de color es el esperado. Cuanto más fuerte (es decir, cuanto más rico en electrones) es el donante R_2 , tanto más se desplaza batocrómicamente el máximo de absorción de longitud de onda larga de la forma excitada, desde unos 450 nm para el compuesto 4 hasta unos 470 nm para el compuesto 5 y hasta unos 530 nm para el compuesto 6.

Tal como se ha indicado al principio, el objeto de la presente invención es la combinación o la mezcla o el sistema de un colorante según las fórmulas (III) o (I) con un colorante según las fórmulas (IV) o (II) para obtener tonos de color oscurecedores estéticos con una adaptación adecuada entre sí. Para conseguir un tono gris estéticamente agradable, por ejemplo, se puede introducir en el polímero una combinación de los compuestos 1 y 5 según la invención, que juntos producen un tono cercano al origen de las coordenadas en la región A si la proporción de mezcla es adecuada (véase la figura 2). Esto también es posible con la combinación de los compuestos 2 y 4. Con estas combinaciones, siempre es importante que las velocidades de aclaramiento de las parejas coincidan; de lo contrario, se producirá una deriva de color no deseada durante el proceso de aclaramiento (por ejemplo, de gris a marrón si la pareja azul aclara más rápido que la naranja). Por lo tanto, las velocidades de aclaramiento de los pares de combinaciones mencionados (1+5 y 2+4) coinciden entre sí (véanse los cuadros 1 y 2). Para un especialista, esta sintonización es una cuestión de conocimiento artesano.

Para lograr con precisión un tono de color oscurecedor deseado, a veces también puede ser ventajoso, por ejemplo, usar el par de combinaciones 3+6 como mezcla de uno de los otros dos pares. Por ejemplo, se pueden conseguir bien tonos oscurecidos estéticamente marrones, aunque el par de combinaciones 3+6 no produce un tono estéticamente neutro cuando se mezcla solo (el color mezclado del compuesto azul-violeta 3 y el compuesto rojo 6 es violeta).

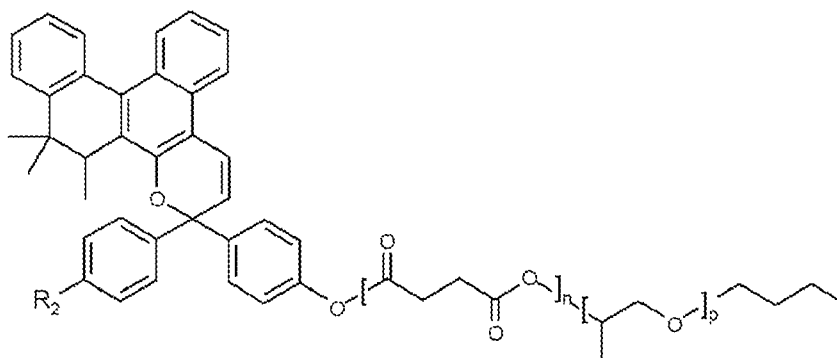
Las Tablas 1 y 2 siguientes muestran las estructuras moleculares de los compuestos mostrados en la Figura 2 según las fórmulas (III) y (IV) y su índice de aclaramiento después de 2 min a 23 °C en el polímero de tiouretano.

El compuesto 2 según la invención de la Tabla 1 tiene una condensación de indeno como sustituyentes R_4 y R_5 . El átomo de carbono alifático (con dos sustituyentes de metilo) de la subunidad de 3,3-dimetilindeno se une a través de R_5 y el anillo de benceno a través de R_4 . El compuesto 3 según la invención de la Tabla 1 tiene un grupo 1,2-etilendioxi como sustituyentes R_4 y R_5 .



Cuadro 1:

	Sustituyentes en la fórmula (III)	Aclaramiento relativo tras 2 min R_2 min [%]
Compuesto 1 según la invención	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 1$ $R_2 = NPh_2$; $R_4 = OMe$; $R_5 = R_7 = R_8 = H$	65 %
Compuesto según la invención 2	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$ $R_2 = NPh_2$; $R_4/R_5 = o$ -fenileno- CMe_2 ; $R_7 = R_8 = H$	60 %
Compuesto según la invención 3	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 1$ $R_2 = NPh_2$; $R_4/R_5 = O-CH_2CH_2OR_7$; $R_8 = o$ -fenileno- O	50 %



(IV)

Tabla 2:

	Sustituyentes en la fórmula (IV)	Aclaramiento relativo tras 2 min R_2 min [%]
Compuesto invención 4	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$; $R_2 = H$	60 %
Compuesto invención 5	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$; $R_2 = OEt$	65 %
Compuesto invención 6	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$; $R_2 = NPh_2$	50 %

5

El comportamiento de aclaramiento a partir del estado completamente oscurecido de los compuestos usados según la invención se indica también en la Tabla 1 y la Tabla 2.

10

El porcentaje de aumento relativo de la transmisión tras 2 minutos de aclaramiento se define como una medida del comportamiento de aclaramiento, normalizado con respecto al recorrido fotocromático total del aclaramiento completo. Este parámetro relevante en la práctica para describir la cinética fotocromática se denomina aquí aclaramiento relativo R_2 min:

$$R_{2 \text{ min}} = 100 \times \frac{\tau_{2 \text{ min}} - \tau_s}{\tau_0 - \tau_s} [\%]$$

15

En donde

τ_0 es la transmitancia luminosa en el estado no excitado;

τ_s es la transmitancia luminosa en el estado oscurecido;

$\tau_{2 \text{ min}}$ es la transmitancia luminosa tras 2 min de aclaramiento a partir del estado de oscurecimiento.

20

El valor porcentual especificado se calcula a partir de los datos de transmisión de la medición cinética fototrópica de acuerdo con la norma DIN EN ISO 8980-3 a 23 °C. En el primer paso, se determina la diferencia de transmisión entre el estado después de 2 min de aclaramiento y el estado de oscurecimiento alcanzado previamente; en el segundo paso, se determina la diferencia de transmisión entre el estado de aclaramiento (no excitado) y el estado de oscurecimiento. La relación entre las dos diferencias de transmisión se multiplica por 100 para obtener un valor porcentual. Un valor de 50 % $R_{2 \text{ min}}$ significa que tras 2 min de aclaramiento ya se ha cubierto la mitad del recorrido fotocromático hasta el estado totalmente aclarado. Cuanto mayor sea el valor porcentual, más rápido será el aclaramiento. Las lentes oftálmicas de plástico fotocromáticas disponibles en el mercado tienen valores correspondientes de entre el 20 % $R_{2 \text{ min}}$ y el 35 % $R_{2 \text{ min}}$ tras 2 minutos de aclaramiento, es decir, con ayuda de la

25

combinación según la invención se pueden realizar lentes oftálmicas de plástico fotocromáticas altamente refractivas con velocidades de aclaramiento nunca antes alcanzadas en combinación con una excelente profundidad de oscurecimiento. Esto último es importante, ya que hasta ahora sólo se han conseguido velocidades de aclaramiento tan elevadas junto con un oscurecimiento notablemente mucho más débil.

La figura 3 muestra una comparación del rendimiento fototrópico de los compuestos usados según la invención con compuestos de referencia que son muy similares en su estructura. Se enumeran a continuación en la Tabla 3 las estructuras moleculares de los compuestos mostrados en la Figura 3 según la fórmula (V). La comparación muestra claramente la mejora aportada por la presente invención.

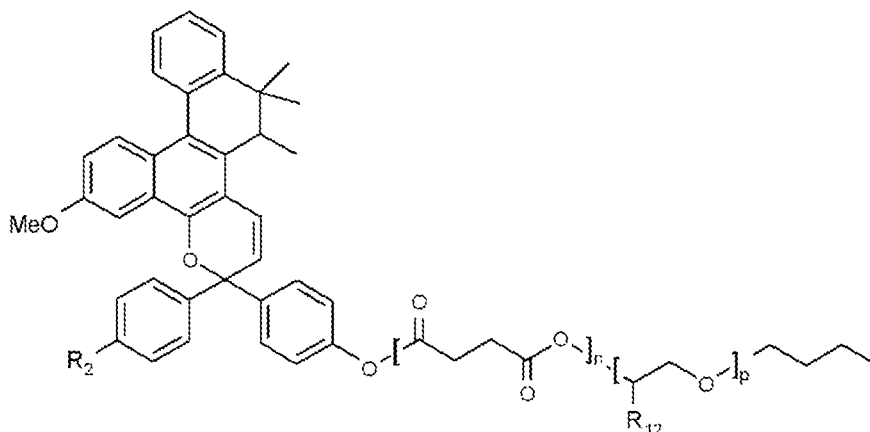


Tabla 3:

	Sustituyentes en la fórmula (V)
Compuesto según la invención 1	$R_{12} = \text{Me}$; $p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 1$; $R_2 = \text{NPh}_2$
Compuesto según la invención 7	$R_{12} = \text{Me}$; $p \approx 16$ (distribución gaussiana); $n = 1$; $R_2 = \text{NPh}_2$
Conexión de referencia 1	$p = n = 0$; $R_2 = \text{NPh}_2$
Conexión de referencia 2	$R_{12} = \text{H}$; $p \approx 45$ (distribución gaussiana); $n = 1$; $R_2 = \text{NPh}_2$
Conexión de referencia 3	$R_{12} = \text{Me}$; $p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 1$; $R_2 = \text{N-morfolinilo}$

La evaluación del rendimiento fotocromático incluye la profundidad de oscurecimiento en el caso de la exposición estándar a la luz UV de onda larga y la velocidad de aclaramiento a 23 °C. Un tinte fotocromático es tanto mejor cuanto menor es la transmisión (o mayor la absorción) tras la exposición a UV y cuanto más rápido vuelve el tinte a su estado inicial no excitado.

Los compuestos 1 y 7 usados según la invención difieren únicamente en la longitud de las cadenas de poli(propilenoxi). Ambos tintes muestran un excelente comportamiento de oscurecimiento y aclaramiento según la invención, y la cadena más corta (con $p \approx 16$) sigue siendo eficaz. Sin embargo, por debajo de una longitud de cadena de poli(propilenoxi) de aproximadamente 10 ($p < 10$), se observa una disminución significativa del rendimiento fototrópico. El blindaie del colorante frente al entorno del tiouretano va no es posible.

Las propiedades de los compuestos de referencia 1 y 2 son interesantes en comparación. El compuesto de referencia 1 no tiene una cadena larga unida, mientras que el compuesto de referencia 2 tiene una cadena de prácticamente la misma longitud que el compuesto 1 usado según la invención, pero con unidades etilenoxi más polares ($R_{12} = H$ en la fórmula (V)). Ambos compuestos de referencia muestran un rendimiento fototrópico muy pobre, lo que demuestra claramente que sólo los colorantes con cadenas de poli(propilenooxi) más largas ($R_{12} = Me$; Me es la abreviatura química común para un grupo metilo) son adecuados para su incorporación en polímeros de tiouretano según la invención. Sin embargo, existen limitaciones, tal como muestra el compuesto de referencia 3. Éste tiene un sustituyente N-morfolinilo como radical R_2 en la fórmula (V), a diferencia del compuesto 1 usado según la invención, que tiene un sustituyente difenilamino en esta posición. El compuesto de referencia 3 se oscurece bastante menos, ya que una proporción considerable de este colorante fotocromico se descompone durante la polimerización. La razón es la unidad reactiva básica de morfolina, que reacciona con el componente isocianato del polímero de tiouretano durante la polimerización. El sustituyente difenilamino no básico de los compuestos 1 y 7 usados según la invención, por otra parte, es inerte a este respecto. Por lo tanto, estos colorantes pueden incorporarse fácilmente a un polímero de tiouretano. Por lo tanto, en general, sólo son adecuados los colorantes con sustituyentes no básicos tales como alquilo, arilo, alquiloxi, ariloxi o diarilamino, pero no aquellos con sustituyentes dialquilamino o arilalquilamino.

La tabla 4 siguiente muestra un ejemplo de comparación de la resistencia a la radiación del compuesto 5 usado según la invención con compuestos de referencia según la fórmula (VI) que son muy similares en su estructura.

- 5 La elevación fotocromica restante P^* tras el exposición a la intemperie se define como una medida de la resistencia a la radiación:

$$P^* = 100 \times \frac{\log\left(\frac{\tau_0^*}{\tau_s^*}\right)}{\log\left(\frac{\tau_0}{\tau_s}\right)} [\%]$$

- 10 En donde

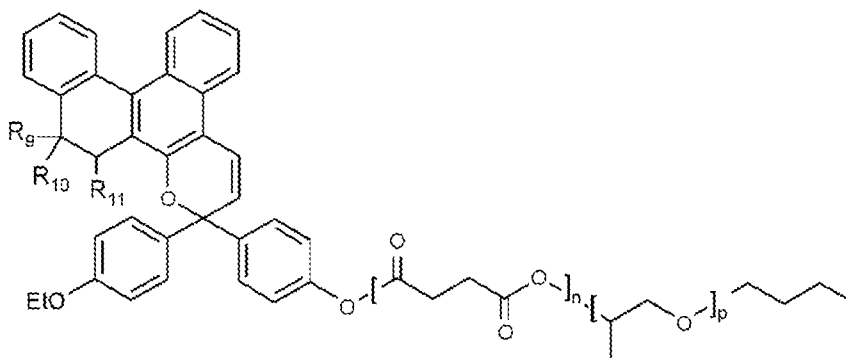
τ_0 es la transmitancia luminosa en el estado no excitado;

τ_s es la transmitancia luminosa en el estado oscurecido;

τ_0^* es la transmitancia luminosa en el estado no excitado después del exposición a la intemperie;

τ_s^* es la transmitancia luminosa en el estado oscurecido después de la intemperie.

- 15 La tabla 4 muestra una comparación de la vida útil del compuesto 5 usado según la invención frente a los compuestos de referencia 4 y 5.



20 Tabla 4:

	Sustituyentes en la fórmula (VI)	Resistencia a la radiación con exposición a la intemperie XeBO (50 h @ 700 W/m ²) $P^*_{50h @ 700 W/m^2}$
Compuesto según la invención 5	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$ $R_9 = R_{10} = R_{11} = \text{Me}$	88 %
Conexión referencia 4	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$ $R_9 = \text{Me}$; $R_{10} = R_{11} = \text{H}$	49 %
Conexión referencia 5	$p \approx 42$ (distribución gaussiana); $n = 0$ $R_9 = R_{10} = R_{11} = \text{H}$	34 %

- 25 La elevación fotocromica restante P^* después de la exposición a la intemperie se determina por la relación de las extinciones antes y después de un ensayo de vida útil y se da como porcentaje de la elevación fotocromica del espécimen no dañado. Las muestras se exponen durante 50 horas a una irradiación intensiva mediante lámparas de arco de xenón con una irradiancia de 700 W/m² en un dispositivo de envejecimiento por exposición a la intemperie disponible en el mercado. Las mediciones se realizan conforme a la norma DIN EN ISO 8980-3 a 23 °C. Cuanto mayor sea el valor porcentual especificado, menor será la pérdida de potencia.

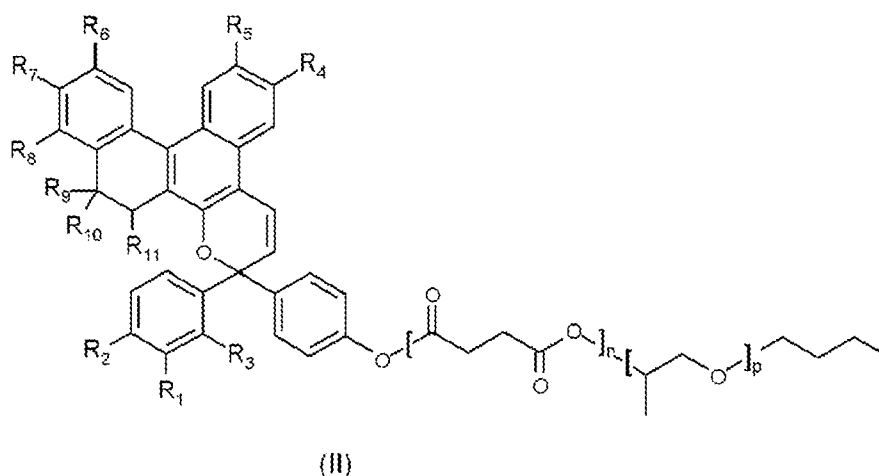
- 30 El compuesto 5 según la invención presenta muy buena resistencia a la radiación debido a la presencia de tres sustituyentes metilo R_9 , R_{10} y R_{11} en los dos átomos de carbono no aromáticos. Por el contrario, compuestos similares con más átomos de hidrógeno en estas dos posiciones, tal como los compuestos de referencia 4 y 5, presentan una resistencia a la radiación significativamente menor, ya que se oxidan fácilmente en este punto y se forman productos de oxidación coloreados.

- 35 Tal como se ha señalado, el alcance de la presente invención no se limita a la incorporación de la combinación de isómeros de naftopirano condensados fotocromicos según la invención en polímeros de tiouretano. También se pueden usar otros tintes fotocromicos. Además, también se pueden usar tintes permanentes (para productos precoloreados) y aditivos para mejorar las propiedades del producto.

Además, el alcance de la presente invención no se limita a polímeros de tiouretano homogéneamente coloreados en la masa, sino que también incluye, en particular, sistemas de dos componentes en los que una capa funcional de tiouretano fototrópico de 0,1 - 1 mm de espesor se polimeriza sobre un cuerpo base polimérico (procedimiento de fundición superpuesta). Sin embargo, la invención también incluye sistemas sándwich en los que una capa funcional fototrópica de tiouretano de 0,1 - 1 mm de espesor se encuentra entre dos cuerpos poliméricos.

Otro objetivo de la presente invención se refiere al uso de la combinación de isómeros de naftopirano condensados según la invención para su incorporación en polímeros de tiouretano, en particular para fines oftálmicos, en lentes y gafas para gafas de todo tipo, como gafas graduadas, gafas para conducir, gafas de esquí, gafas de sol, gafas para motocicletas, para viseras de cascos de seguridad y similares y para fines de protección solar en vehículos y en el sector de la construcción, en forma de ventanas, pantallas protectoras, cubiertas, tejados y similares.

Otro objeto de la presente invención se refiere a los nuevos naftopiranos condensados fotocromáticos según la siguiente fórmula general (II) :



en donde

n es un número entero entre 0 y 1 y p es un número entero entre 10 y 50;

los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_3-C_7) -cicloalquilo, un radical (C_1-C_6) -tioalquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical 4-metoxifenilo, un radical fenoxi, un radical 4-metoxifenoxi, un radical bencilo, un radical 4-metoxibencilo, un radical benciloxi, un radical 4-metoxibenciloxi, un radical bifenilo un radical bifeniloxi, un radical naftilo, un radical naftoxi, un radical difenilamino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical 10,10-dimetil-9,10-dihidroacridina, un radical fenotiazinilo, un radical fenoxazinilo, un radical fenazinilo, un radical carbazolilo, un radical 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo o un radical 10,11-dihidro-dibenz[b,f]azepinilo;

o los radicales R_1 y R_2 representan conjuntamente la agrupación $-V-(CH_2)_m-W-$, donde V y W se seleccionan independientemente entre sí de las agrupaciones $-O-$, $-S-$, $-NC_6H_5-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_2H_5)_2-$ o $-C(C_6H_5)_2-$; m representa un número entero comprendido entre 1 y 3; con la salvedad de que, si este valor numérico es 2 o 3, un anillo bencénico también puede estar condensado con dos grupos CH_2 vecinos; y con la salvedad además de que V o W, si representan $-CH_2-$, también pueden representar un anillo bencénico condensado junto con el respectivo grupo CH_2 vecino;

los radicales R_4 y R_5 representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, flúor, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical fenilo, un radical fenoxi, un radical bencilo o un radical benciloxi;

los radicales R_6 , R_7 y R_8 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_3-C_7) -cicloalquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;

o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un anillo bencénico condensado que puede estar sin sustituir, mono o disustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse entre hidrógeno, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;

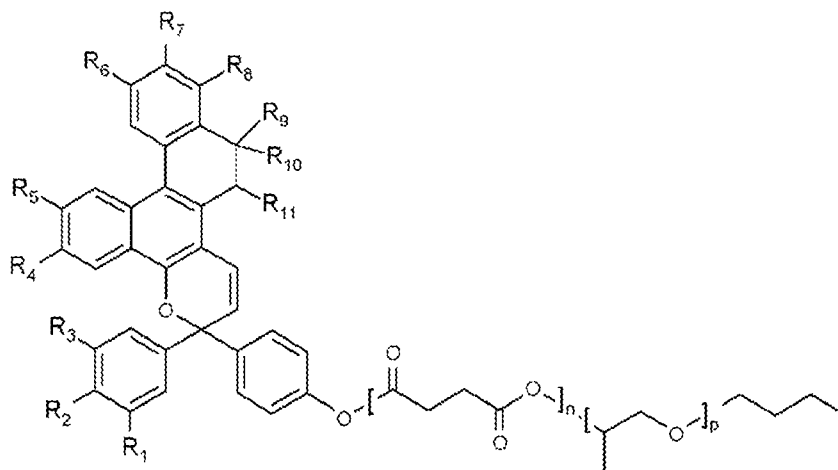
o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un sistema de anillos de naftaleno condensado, un sistema de anillos de benzofurano condensado, un sistema de anillos de benzotiofeno condensado, un sistema de anillos de 3,3-dimetilindeno condensado o un sistema de anillos de 2H-cromo condensado;

los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un radical (C_1-C_6) -alquilo o un radical fenilo.

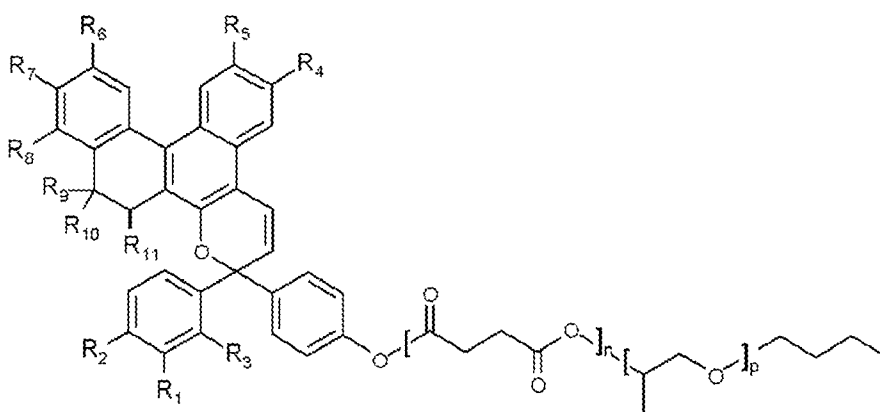
En cuanto a las formas de realización preferentes de estos nuevos naftopiranos condensados fotocrómicos según la fórmula general (II), se aplica lo señalado ya anteriormente.

REIVINDICACIONES

1. 1. Combinación de dos naftopiranos condensados fotocromáticos diferentes según las siguientes fórmulas generales (I) y (II):



(I)



(II)

en donde en las fórmulas (I) y (II)

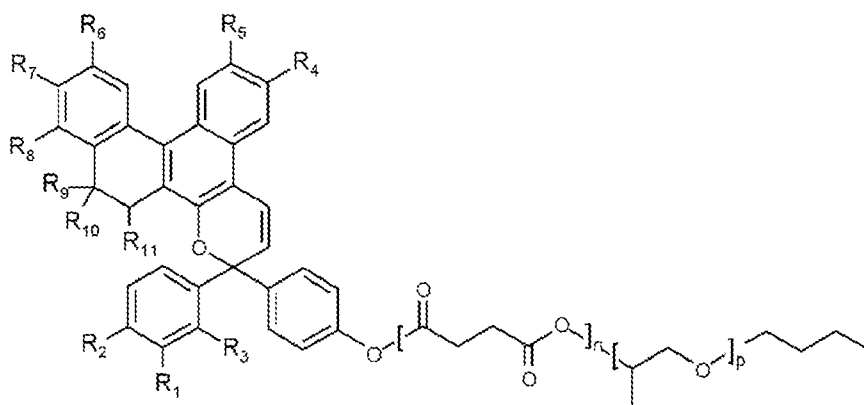
n representa un número entero entre 0 y 1 y p representa un número entero entre 10 y 50;

los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_3-C_7) -cicloalquilo, un radical (C_1-C_6) -tioalquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical 4-metoxifenilo, un radical fenoxi, un radical 4-metoxifenoxi, un radical bencilo, un radical 4-metoxibencilo, un radical benciloxi, un radical 4-metoxibenciloxi, un radical bifenilo un radical benciloxi, un radical naftilo, un radical naftoxi, un radical difenilamino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical (4-etoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-etoxifenil)amino, un radical 10,10-dimetil-9,10-dihidroacridina, un radical fenotiazinilo, un radical fenoxazinilo, un radical fenazinilo, un radical carbazolilo, un radical 1,2,3,4-tetrahydrocarbazolilo o un radical 10,11-dihidro-dibenz[b,f]azepinilo;

o los radicales R_1 y R_2 representan conjuntamente la agrupación $-V-(CH_2)_m-W-$, en donde V y W se seleccionan independientemente entre sí de las agrupaciones $-O-$, $-S-$, $-NC_6H_5-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_2H_5)_2-$, $-C(C_6H_5)_2-$; m representa un número entero comprendido entre 1 y 3; con la salvedad si este valor numérico es 2 o 3, un anillo bencénico también puede estar condensado con dos grupos CH_2 vecinos; y con la salvedad además de que V o W, si representan $-CH_2-$, también pueden representar un anillo bencénico condensado junto con el respectivo grupo CH_2 vecino;

los radicales R_4 y R_5 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_3-C_7) -cicloalquilo, un radical (C_1-C_6) -tioalquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical fenoxi, un radical bencilo o un radical benciloxi;

- o los radicales R_4 y R_5 representan conjuntamente la agrupación $-X-(CH_2)_q-Y-$, en donde X e Y se seleccionan independientemente entre sí de las agrupaciones $-O-$, $-S-$, $-NC_6H_5-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_2H_5)_2-$ o $-C(C_6H_5)_2-$; q representa un número entero comprendido entre 1 y 3; con la salvedad de que, si este valor numérico es 2 o 3, un anillo bencénico también puede estar condensado a dos grupos CH_2 vecinos; así como con la salvedad además de que X o Y, si representan CH_2- , junto con el respectivo grupo CH_2 vecino también pueden representar un anillo bencénico condensado;
- los radicales R_6 , R_7 y R_8 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo, un radical $(C_3.C_7)$ -cicloalquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;
- o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un anillo bencénico condensado que puede estar sin sustituir, mono o disustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse entre hidrógeno, un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;
- o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un sistema de anillos de naftaleno condensado, un sistema de anillos de benzofurano condensado, un sistema de anillos de benzotiofeno condensado, un sistema de anillos de 3,3-dimetilindeno condensado o un sistema de anillos de 2H-cromo condensado;
- los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo o un radical fenilo.
2. Combinación según la reivindicación 1, en la que en las fórmulas (I) y (II), respectivamente, los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo, un radical $(C_3.C_7)$ -cicloalquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -tioalquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -alcoxi, un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical 4-metoxifenilo, un radical fenoxi, un radical 4-metoxifenoxi, un radical bencilo, un radical 4-metoxibencilo, un radical benciloxi, un radical 4-metoxibenciloxi, un radical bifenilo, un radical bifeniloxi, un radical naftilo, un radical naftoxi, un radical difenilamino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical (4-etoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-etoxifenil)amino, un radical 10,10-dimetil-9,10-dihidroacridina, un radical fenotiazinilo, un radical fenoxazinilo, un radical fenazinilo, un radical carbazolilo, un radical 1,2,3,4-tetrahidrocarbazolilo o un radical 10,11-dihidro-dibenz[b,f]azepinilo;
- los radicales R_4 y R_5 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo, un radical $(C_3.C_7)$ -cicloalquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -tioalquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -alcoxi, un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical fenoxi, un radical bencilo o un radical benciloxi;
- los radicales R_6 , R_7 y R_8 representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo, un radical $(C_3.C_7)$ -cicloalquilo, un radical $(C_1.C_6)$ -alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo; y los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo o un radical fenilo.
3. Una combinación según las reivindicaciones 1 o 2, que comprende además uno o más componentes adicionales seleccionados entre tintes fotocrómicos diferentes de los de las fórmulas (I) y (II), tintes permanentes o aditivos.
4. Combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que en las fórmulas (I) y (II), respectivamente, R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado de un radical $(C_1.C_6)$ -alquilo, preferentemente R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno metilo.
5. Uso de la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 para su incorporación en polímeros de tiouretano, en particular con fines oftálmicos, en lentes y cristales para gafas de todo tipo, como gafas graduadas, gafas para conducir, gafas de esquí, gafas de sol, gafas para motocicletas, para viseras de cascos de seguridad y similares y con fines de protección solar en vehículos y en el sector de la construcción, en forma de ventanas, pantallas protectoras, cubiertas, tejados y similares.
6. Polímeros de tiouretano fototrópicos que comprenden la combinación según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
7. Producto fototrópico a base de un polímero de tiouretano según la reivindicación 6, que es un sistema de dos componentes en el que una capa funcional fototrópica de tiouretano de 0,1 - 1 mm de espesor a base del polímero de tiouretano se polimeriza sobre un cuerpo polimérico base, o un sistema sándwich en el que una capa funcional de tiouretano fototrópica de 0,1 - 1 mm de espesor a base del polímero de tiouretano está dispuesta entre dos cuerpos poliméricos.
8. Naftopiranos condensados fotocrómicos según la siguiente fórmula general (II):



(II)

en donde

- 5 n representa un número entero entre 0 y 1 y p representa un número entero entre 10 y 50;
 los radicales R_1 , R_2 y R_3 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre
 hidrógeno, bromo, cloro, flúor, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_3-C_7) -cicloalquilo, un radical (C_1-C_6) -tioalquilo, un
 radical (C_1-C_6) -alcoxi un radical trifluorometilo, un radical fenilo, un radical 4-metoxifenilo, un radical fenoxi, un radical
 4-metoxifenoxi, un radical bencilo, un radical 4-metoxibencilo, un radical benciloxi, un radical 4-metoxibenciloxi, un
 10 radical bifenilo un radical bifeniloxi, un radical naftilo, un radical naftoxi, un radical difenilamino, un radical (4-
 metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-metoxifenil)amino, un radical (4-metoxifenil)-fenilamino, un radical bis(4-
 metoxifenil)amino, un radical 10,10-dimetil-9,10-dihidroacridina, un radical fenotiazinilo, un radical fenoxazinilo, un
 radical fenazinilo, un radical carbazolilo, un radical 1,2,3,4-tetrahydrocarbazolilo o un radical 10,11-dihidro-di-
 benz[b,f]azepinilo;
 15 o los radicales R_1 y R_2 representan conjuntamente la agrupación $-V(CH_2)_m-W-$, donde V y W se seleccionan
 independientemente entre sí de las agrupaciones $-O-$, $-S-$, $-NC_6H_5-$, $-CH_2-$, $-C(CH_3)_2-$, $-C(C_2H_5)_2-$ o $-C(C_6H_5)_2-$; m
 representa un número entero comprendido entre 1 y 3; con la salvedad de que, si este valor numérico es 2 o 3, un
 anillo bencénico también puede estar condensado con dos grupos CH_2 vecinos; y con la salvedad además de que V
 o W, si representan $-CH_2-$, también pueden representar un anillo bencénico condensado junto con el respectivo grupo
 20 CH_2 vecino;
 los radicales R_4 y R_5 representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre hidrógeno, flúor,
 un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical fenilo, un radical fenoxi, un radical bencilo o un radical
 benciloxi;
 los radicales R_6 , R_7 y R_8 representan, cada uno independientemente del otro, un sustituyente seleccionado entre
 25 hidrógeno, un radical (C_1-C_6) -alquilo, un radical (C_3-C_7) -cicloalquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical fenilo o un
 radical bencilo;
 o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un anillo bencénico condensado que puede estar sin sustituir,
 monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes pueden seleccionarse entre hidrógeno, un radical (C_1-C_6) -
 alquilo, un radical (C_1-C_6) -alcoxi, un radical fenilo o un radical bencilo;
 30 o los radicales R_6 y R_7 juntos o R_7 y R_8 juntos forman un sistema de anillos de naftaleno condensado, un sistema de
 anillos de benzofurano condensado, un sistema de anillos de benzotiofeno condensado, un sistema de anillos de 3,3-
 dimetilindeno condensado o un sistema de anillos de 2H-cromo condensado;
 los radicales R_9 , R_{10} y R_{11} representan cada uno independientemente un sustituyente seleccionado entre un radical
 35 (C_1-C_6) -alquilo o un radical fenilo.

Figura 1

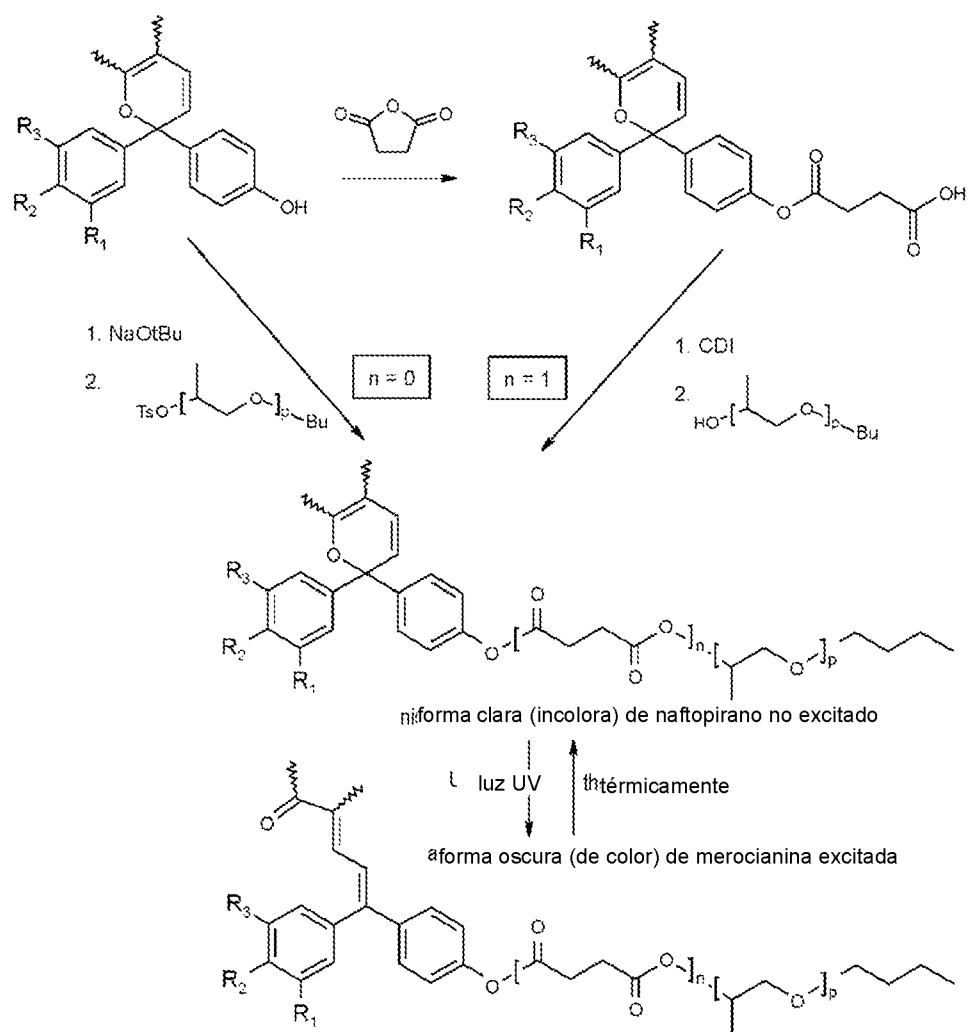


Figura 2

Tono de color del oscurecimiento: representación en coordenadas de color a^*/b^*
Vidrio plano (2000 ppm tinte fotocromico en matriz de tiouretano)

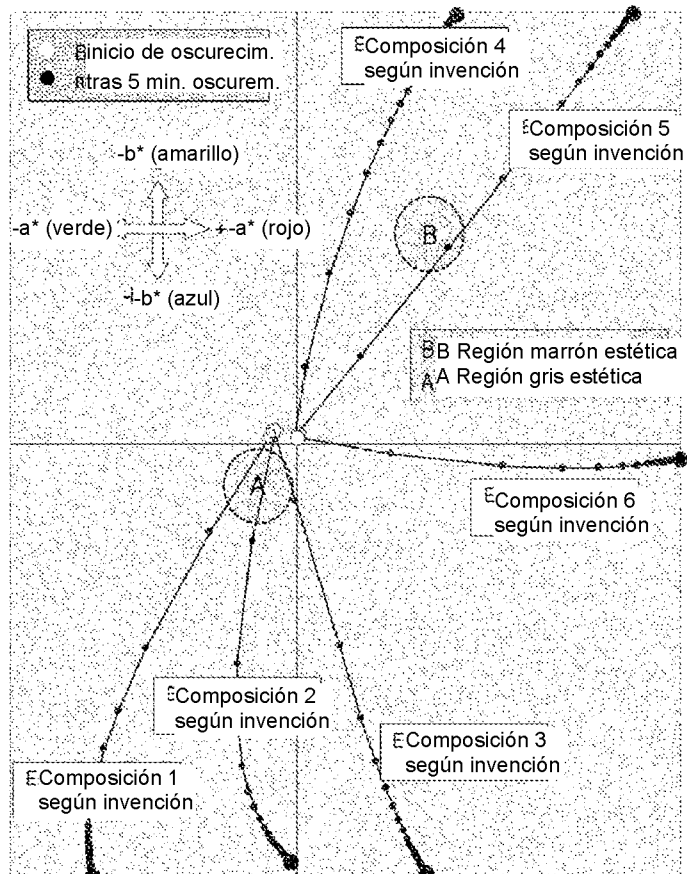


Figura 3

Potencia fototrópica @23 °C/50 klux según DIN EN ISO 8980-3
Cristal plano 2 mm (2000 ppm tinte fotocromico en la matriz de tiouretano

