



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 365 894**

51 Int. Cl.:

C07D 311/94 (2006.01)

C07D 405/10 (2006.01)

C07D 413/10 (2006.01)

C07D 493/04 (2006.01)

C07D 493/10 (2006.01)

C07D 493/20 (2006.01)

C07D 495/04 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07806182 .7**

96 Fecha de presentación : **22.08.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2055698**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **06.05.2009**

54 Título: **Compuesto de cromeno.**

30 Prioridad: **24.08.2006 JP 2006-228042**
26.04.2007 JP 2007-117488

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
13.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
13.10.2011

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

72 Inventor/es: **Izumi, Shinobu y**
Takenaka, Junji

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 365 894 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuesto de cromeno

Campo técnico

Esta invención se refiere a nuevos compuestos de cromeno y al uso de los compuestos de cromeno.

5 Antecedentes de la técnica

El fotocromismo es un fenómeno reversible de un compuesto que cambia su color rápidamente cuando es irradiado con luz que contiene rayos ultravioleta, tal como la luz del sol o la luz de una lámpara de mercurio, y vuelve a su color inicial cuando se pone en un lugar oscuro, no siendo ya irradiado con luz. A un compuesto que tiene esta propiedad se le llama compuesto fotocromático, y se usa como material de lentes de plástico fotocromáticas.

10 Se requieren las siguientes propiedades para el compuesto fotocromático usado para la aplicación anterior:

(1) Que tenga un grado de coloración visible bajo (color inicial) cuando no es irradiado con rayos ultravioleta.

(2) Que tenga un grado de coloración alto (densidad de color) cuando es irradiado con rayos ultravioleta.

15 (3) Que tenga una alta velocidad de desarrollo del color, que se define como una velocidad creciente de la densidad del color durante el periodo desde directamente después de la irradiación de rayos ultravioleta hasta la saturación de la densidad del color.

(4) Que tenga una alta velocidad de desaparición del color, que se define como una velocidad de retorno de la densidad del color después de detener la irradiación de rayos ultravioleta.

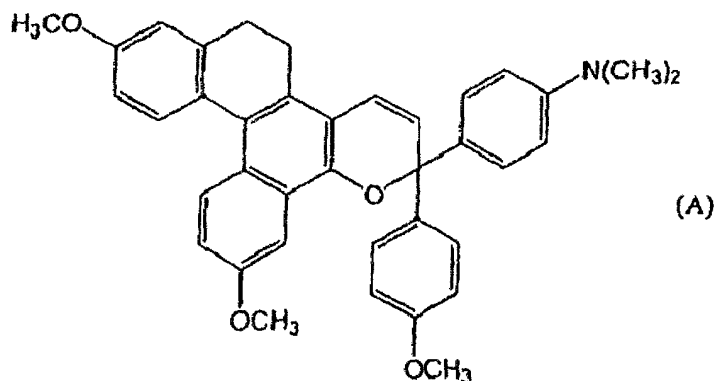
(5) Que tenga una buena durabilidad de repetición del fenómeno reversible.

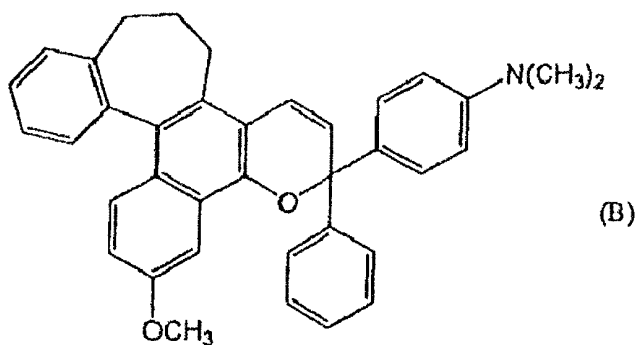
20 (6) Que tenga una buena dispersabilidad en un monómero que se usa (es decir, que tenga una capacidad de disolverse en una composición monomérica que es el material huésped después de ser curado a una alta concentración).

En lo que se refiere a las lentes de plástico fotocromáticas, además, se prefieren matices neutros, tales como marrón y ámbar, como tonos de color en el estado del desarrollo de color. Naturalmente, por lo tanto, el color que debe ser desarrollado es un factor muy importante para el compuesto fotocromático.

25 Cuando un tono de color se ajusta mezclando una pluralidad de compuestos fotocromáticos entre sí, se produce un cambio en el tono de color (desviación del color) en el momento de la desaparición del color, que es producto de las diferentes propiedades de los compuestos fotocromáticos, y un cambio en el tono de color de desarrollo después del envejecimiento, debido a una diferencia en la durabilidad de los compuestos. Para solucionar el problema anterior, es importante un compuesto fotocromático que desarrolle por sí solo un matiz neutro.

30 El compuesto fotocromático que desarrolla por sí solo un matiz neutro puede ser ejemplificado por un compuesto de cromeno de la siguiente fórmula (A) (véase el documento de patente 1) y un compuesto de cromeno de la siguiente fórmula (B) (véase el documento de patente 2).





Se han obtenido lentes de plástico fotocromáticas que tienen propiedades fotocromáticas favorables curando y moldeando (polimerizando por colado) una composición curable obtenida disolviendo los compuestos fotocromáticos en un monómero polimerizable por radicales, recurriendo a la polimerización térmica por radicales (véanse los documentos de patente 1 y 2).

El método (también llamado método en masa) de producción de las lentes de plástico fotocromáticas mediante la polimerización por colado empleada por los documentos de patente anteriores es uno de los métodos representativos de producción de las lentes de plástico fotocromáticas, que impone, sin embargo, una limitación sobre los monómeros polimerizables que se pueden usar para obtener propiedades fotocromáticas favorables. En los últimos años, un método de revestimiento exento de la limitación anterior está atrayendo la atención como método de producción de lentes de plástico fotocromáticas (véase el documento de patente 3). Según el método de revestimiento, un agente de revestimiento que comprende una composición curable que contiene un compuesto fotocromático se aplica sobre la superficie de la lente, y el revestimiento es curado para formar un revestimiento fotocromático, para comunicar de este modo una propiedad fotocromática a la lente sustrato. En principio, por tanto, no hay limitación sobre la lente sustrato, con la condición de que el revestimiento pueda ser adherido estrechamente a la misma.

Documento de patente 1: folleto de la solicitud internacional abierta a consulta por el público WO 00/15628

Documento de patente 2: Patente de EE.UU. N° 7048876

Documento de patente 3: folleto de la solicitud internacional abierta a consulta por el público WO 2003/011967

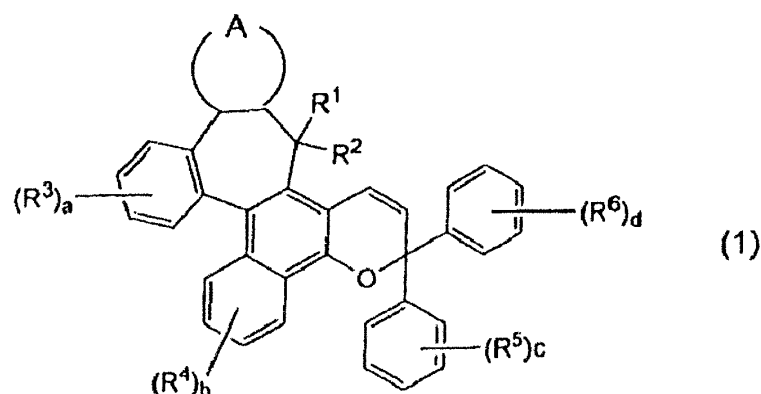
Descripción de la invención

A pesar de la excelente característica anterior, el compuesto fotocromático usado para el método de revestimiento debe tener propiedades fotocromáticas de un nivel más alto que el requerido por el método en masa, dado que la propiedad fotocromática acorde con el método de revestimiento es comunicada usando una capa fina (revestimiento fotocromático). En lo que se refiere a las propiedades de las lentes de plástico fotocromáticas, la densidad de color en el momento de la irradiación con rayos ultravioleta es una de las propiedades fotocromáticas más importantes. Con el método de revestimiento, sin embargo, no es necesariamente fácil obtener una alta densidad de color. La densidad de color puede ser aumentada hasta cierto punto aumentando la concentración del compuesto fotocromático contenido en el revestimiento fotocromático. Sin embargo, la densidad de color se satura si la concentración del compuesto fotocromático llega a ser más alta que un cierto grado. Para obtener una alta densidad de color por el método de revestimiento, por lo tanto, el propio compuesto fotocromático debe tener una alta densidad de color. En otras palabras, se desea proporcionar un compuesto fotocromático que tenga una alta densidad de color por unidad de cantidad (p.ej., por mol o por unidad de masa).

Los compuestos fotocromáticos representados por las fórmulas (A) y (B) anteriores son excelentes con respecto al desarrollo de matices neutros, pero tienen bajas densidades de color por unidad de cantidad. Con el método de revestimiento, por lo tanto, es difícil producir lentes de plástico fotocromáticas que tengan una alta densidad de color usando los compuestos anteriores.

Es, por tanto, un objeto de la presente invención proporcionar un compuesto fotocromático que desarrolla un matiz neutro y tiene una alta densidad de color por unidad de cantidad.

Según la presente invención, se proporciona un compuesto de cromo representado por la siguiente fórmula (1),



en la que,

“A” es un anillo anillado,

5 R^1 y R^2 son, respectivamente, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi o grupos arilo, R^1 y R^2 pueden estar enlazados el uno al otro para formar un anillo, y R^1 y R^2 juntos pueden formar un grupo carbonilo con un átomo de carbono al que estos grupos están unidos,

10 R^3 , R^4 , R^5 y R^6 son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógeno, grupos halogenoalquilo, grupos halogenoalcoxi o grupos heterocíclicos que tienen un átomo de nitrógeno como heteroátomo y que están unidos mediante un enlace en el átomo de nitrógeno, y, cuando están presentes R^3 en un número plural, dos R^3 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo,

“a” y “b” son, respectivamente, números enteros de 0 a 4, y

“c” y “d” son, respectivamente, números enteros de 0 a 5.

15 Según la presente invención, además, se proporciona:

(1) Una composición fotocromática curable que contiene el compuesto de cromeno anterior y un monómero polimerizable;

(2) Un artículo óptico fotocromático que tiene, como miembro constituyente, un cuerpo moldeado de alto peso molecular en el que el compuesto de cromeno anterior está disperso; y

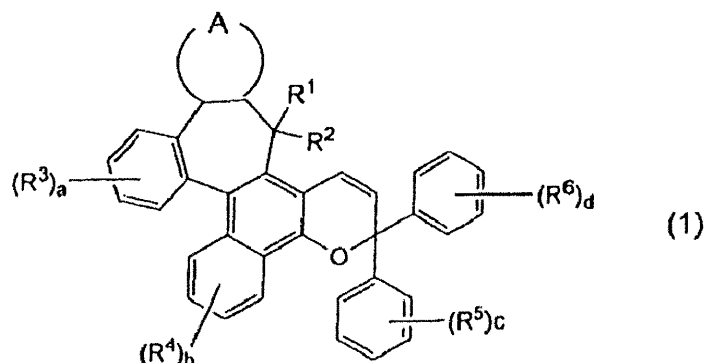
20 (3) Un artículo óptico que incluye, como parte constituyente, un sustrato óptico que tiene una superficie que está al menos parcialmente revestida con una película de alto peso molecular, teniendo la película de alto peso molecular el compuesto de cromeno dispersado en la misma.

25 El compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla por sí solo un matiz neutro, eliminando la necesidad de ajustar el tono de color mezclando entre sí una pluralidad de compuestos fotocromáticos, no causando ningún cambio en el tono de color en el momento de la desaparición del color ni ningún cambio en el tono de color después de ser envejecido. Además, el compuesto de cromeno presenta una excelente resistencia a la luz, que permite que las propiedades fotocromáticas sean poco deterioradas incluso después de que se repita la reacción fotocromática reversible. Debido a su alta densidad de color por unidad de cantidad, además, el compuesto de cromeno hace posible obtener una lente fotocromática que tiene una alta densidad de color incluso cuando se emplea el método de revestimiento.

30

Mejor modo de llevar a cabo la invención

El compuesto de cromeno de la presente invención está representado por la siguiente fórmula (1),



(Anillo anillado A)

En la fórmula (1) anterior, "A" es un anillo anillado, es decir, este anillo está anillado con un anillo de 7 miembros al que están unidos un grupo R^1 y un grupo R^2 . No hay limitación particular sobre la estructura del anillo anillado A. Desde el punto de vista de la mejora de la resistencia recurrente, sin embargo, el anillo anillado A es, preferiblemente, (I) un anillo hidrocarbonado aromático, (II) un anillo hidrocarbonado alicíclico, o (III) un anillo heterocíclico.

Un anillo hidrocarbonado aromático (I) deseado tiene 6 a 10 átomos de carbono como miembros del anillo, tal como un anillo de benceno o un anillo de naftaleno. El anillo hidrocarbonado aromático puede tener un sustituyente. Como sustituyente, se pueden poner como ejemplo grupos alquilo tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo y grupo butilo; y grupos alcoxi tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi y grupo isopropoxi. Entre estos sustituyentes, el grupo metilo y el grupo metoxi son particularmente preferidos. No hay limitación particular sobre las posiciones donde están unidos los sustituyentes al anillo hidrocarbonado aromático o sobre el número de los mismos.

Como anillo hidrocarbonado alicíclico (II), se puede poner como ejemplo uno que tiene 4 a 12 átomos de carbono como miembros del anillo, tal como anillo de ciclopropano, anillo de ciclopentano, anillo de ciclohexano y anillo de ciclooctano. Al igual que el anillo hidrocarbonado aromático anterior, el anillo hidrocarbonado alicíclico puede tener un sustituyente. Los sustituyentes pueden ser los mencionados como ejemplo anteriormente en relación con el anillo hidrocarbonado aromático (I). Entre ellos, el grupo metilo y el grupo metoxi son particularmente preferidos. No hay limitación particular sobre las posiciones donde están unidos los sustituyentes al anillo hidrocarbonado alicíclico o sobre el número de los mismos.

Un anillo heterocíclico (III) preferido tiene al menos uno o más heteroátomos tales como oxígeno, azufre y nitrógeno en los átomos que constituyen el anillo, y tiene 4 a 10 átomos que constituyen el anillo. Los ejemplos preferidos del anillo heterocíclico incluyen el anillo de furano, anillo de tiofeno, anillo de pirrol, anillo de piridina, anillo de pirrolidina, anillo de piperidina, anillo de morfolina, anillo de indol, anillo de benzofurano, anillo de benzotiofeno, anillo de quinolina, anillo de isoquinolina, anillo de indolina y anillo de cromano. Cuando el heteroátomo es un átomo de nitrógeno y un átomo de hidrógeno está unido al átomo de nitrógeno, el átomo de hidrógeno puede estar sustituido por el grupo metilo.

Entre los anillos anillados A anteriores en los compuestos de cromeno de la presente invención, el anillo hidrocarbonado aromático (I) es el más deseado desde el punto de vista de la mejora de la densidad de color.

(Grupos R^1 y R^2)

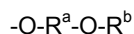
En la fórmula (1) anterior, R^1 y R^2 son, respectivamente, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralcoxi o grupos arilo, y R^1 y R^2 juntos pueden formar un anillo.

Aunque no hay limitación particular, el grupo alquilo preferido es un grupo alquilo que tiene, usualmente, 1 a 9 átomos de carbono, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo propilo, grupo isopropilo, grupo butilo, grupo s-butilo o grupo t-butilo.

Aunque no hay limitación particular, el grupo cicloalquilo preferido tiene, usualmente, 3 a 12 átomos de carbono, tales como grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo cicloheptilo o grupo ciclooctilo.

Aunque no hay limitación particular, el grupo alcoxi preferido tiene, usualmente, 1 a 5 átomos de carbono, tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi, grupo isopropoxi, grupo butoxi, grupo s-butoxi, grupo t-butoxi, grupo pentiloxi o grupo neopentiloxi.

Entre los grupos alcoxi, además, se usa preferiblemente un grupo alcoxi sustituido que tiene un grupo alcoxi como sustituyente, como se representa, por ejemplo, por la siguiente fórmula general,



en la que

R^a es grupo metileno, grupo etileno o grupo propileno, y

R^b es grupo metilo, grupo etilo o grupo propilo.

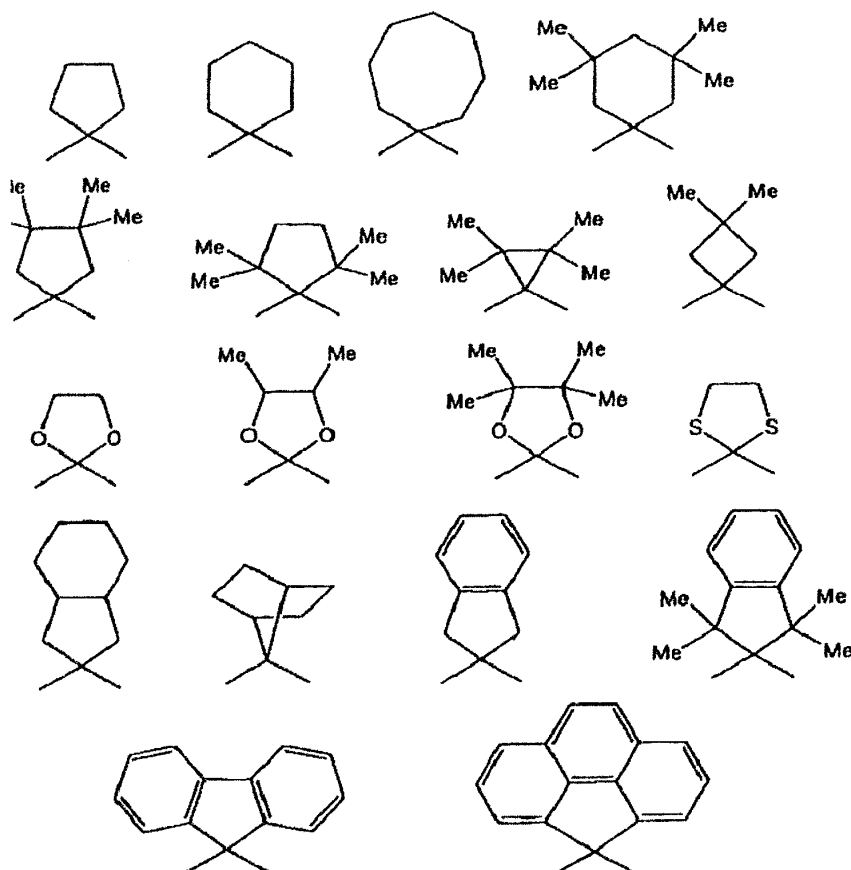
- 5 El grupo metoximetoxi, el grupo metoxietoxi y el grupo etoxietoxi son los más deseados entre los grupos alcoxi sustituidos anteriores.

Aunque no hay limitación particular, el grupo aralquilo preferido es uno que tiene, usualmente, 7 a 11 átomos de carbono, tales como grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo o grupo fenilbutilo.

- 10 Aunque no hay limitación particular, el grupo aralcoxi preferido es uno que tiene, usualmente, 6 a 10 átomos de carbono, tales como grupo fenoxi o grupo naftoxi.

- 15 Aunque no hay limitación particular, el grupo arilo preferido es un grupo hidrocarbonado aromático que tiene 6 a 10 átomos de carbono o un grupo heterocíclico aromático que tiene 4 a 12 átomos de carbono que forman un anillo. Los ejemplos concretos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo naftilo, grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofuranilo y grupo benzopirrolinilo. Se desea además usar un grupo arilo sustituido en el que uno o dos o más átomos de hidrógeno del grupo arilo están sustituidos por los mismos sustituyentes que los descritos anteriormente, tales como grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo o grupos aralcoxi.

- 20 El anillo formado por el enlace del grupo R^1 y el grupo R^2 es, preferiblemente, un anillo que tiene 3 a 10 átomos de carbono. Como anillo anterior, se puede poner como ejemplo un anillo hidrocarbonado alifático y un heteroanillo que incluye heteroátomos tales como átomo de oxígeno, átomo de nitrógeno y átomo de azufre. El anillo hidrocarbonado alifático o el heteroanillo puede tener además un grupo alquilo o un grupo alcoxi con 1 a 5 átomos de carbono como sustituyente (no hay limitación particular sobre el número de los sustituyentes o sobre las posiciones de sustitución) y puede, además, estar anillado con un anillo hidrocarbonado aromático, tal como benceno o naftaleno. A continuación se muestran ejemplos concretos del anillo formado por el grupo R^1 y el grupo R^2 anteriores. En los siguientes anillos, el átomo de carbono (átomo de carbono espiro) en la posición más baja y que tiene dos enlaces corresponde al átomo de carbono en el anillo de 7 miembros al que están unidos el grupo R^1 y el grupo R^2 .



Además, el grupo R¹ y el grupo R² anteriores pueden formar entre sí un grupo carbonilo con un átomo de carbono al que estos grupos están unidos. Esto es, el átomo de carbono en el grupo carbonilo (>C=O) es un átomo de carbono en el anillo de 7 miembros, y el átomo de oxígeno en el grupo carbonilo está representado por el grupo R¹ y el grupo R² en combinación.

5 (Grupo R³ a Grupo R⁶)

En la fórmula (1) anterior, los grupos R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógeno, grupos halogenoalquilo, grupos halogenoalcoxi o grupos heterocíclicos.

10 Aquí, por lo que se refiere al grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo aralquilo, grupo aralcoxi y grupo arilo, se ponen como ejemplo preferiblemente los mismos sustituyentes que los descritos anteriormente en relación al grupo R¹ y al grupo R² anteriores.

15 El grupo amino no está limitado al grupo amino primario, y puede ser un grupo amino secundario o un grupo amino terciario que tenga un sustituyente. Aunque no hay limitación particular, el sustituyente poseído por el grupo amino es típicamente un grupo alquilo o un grupo arilo. Los ejemplos preferidos del grupo amino sustituido (grupo amino secundario o grupo amino terciario) incluyen grupos alquilamino tales como grupo metilamino y grupo etilamino; grupos dialquilamino tales como grupo dimetilamino y grupo dietilamino; grupos arilamino tales como grupo fenilamino; y grupos diarilamino tales como grupo difenilamino.

Como átomo de halógeno, se puede poner como ejemplo átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo.

20 Como grupo halogenoalquilo, se puede poner como ejemplo uno en el que uno o dos o más átomos de hidrógeno del grupo alquilo mostrados con relación al grupo R¹ y al grupo R² anteriores están sustituidos por átomos de flúor, átomos de cloro o átomos de bromo. Entre ellos, se prefiere uno sustituido con átomos de flúor, tal como grupo fluorometilo, grupo difluorometilo o grupo trifluorometilo.

25 Como grupo halogenoalcoxi, se puede poner como ejemplo uno en el que uno o dos o más átomos de hidrógeno del grupo alcoxi están sustituidos por átomos de flúor, átomos de cloro o átomos de bromo. Un grupo halogenoalcoxi particularmente preferido es un grupo fluoroalcoxi, tal como grupo fluorometoxi, grupo difluorometoxi o grupo trifluorometoxi.

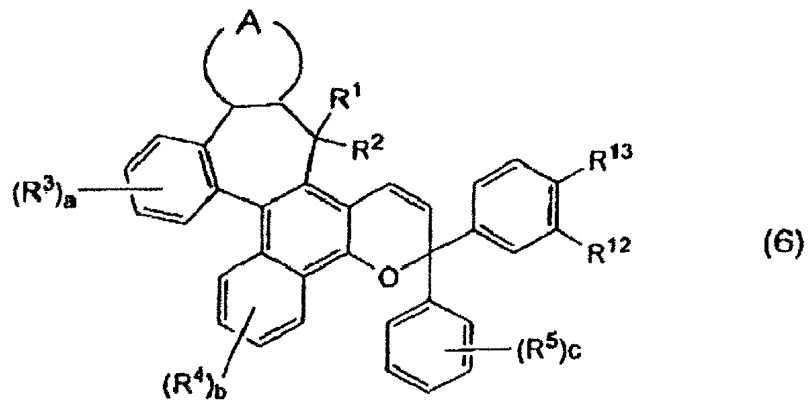
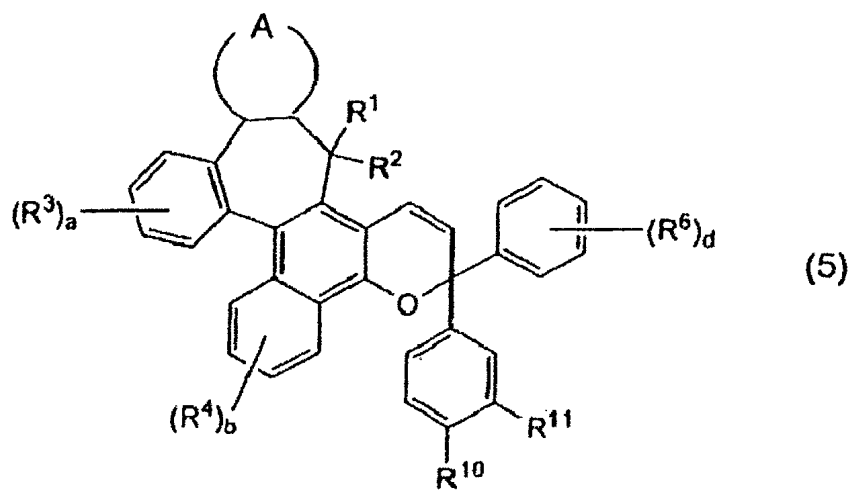
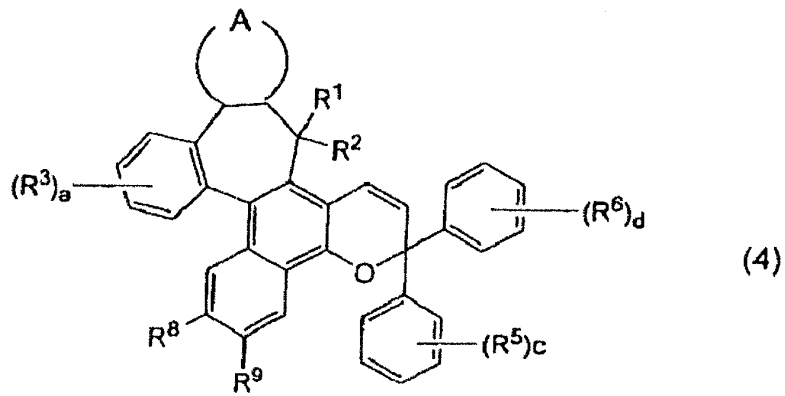
30 Además, el grupo heterocíclico tiene un átomo de nitrógeno como heteroátomo, estando el átomo de nitrógeno unido al mismo como nexo de unión. El grupo heterocíclico es sumamente eficaz en la mejora de la disolución del compuesto de cromeno en el componente monomérico, y es particularmente preferido desde el punto de vista de la mejora de la dispersabilidad del compuesto de cromeno en el material huésped. Los ejemplos representativos del grupo heterocíclico incluyen el grupo morfolino y el grupo piperidino. El grupo heterocíclico puede tener, además, un grupo alquilo tal como grupo metilo como sustituyente. Como grupo heterocíclico que tiene el sustituyente anterior, se puede poner como ejemplo el grupo 2,6-dimetilmorfolino, grupo 2,5-dimetilpiperidino y grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.

35 En la presente invención, los grupos R³, R⁴, R⁵ y R⁶ anteriores son, preferiblemente, grupos alquilo que tienen 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen 1 a 5 átomos de carbono, o grupos heterocíclicos.

(a a d)

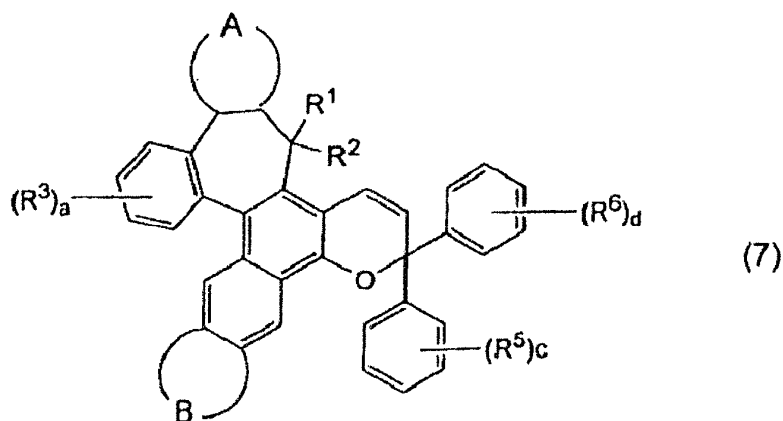
40 En la fórmula (1) anterior, "a", "b", "c" y "d" representan el número de los grupos R³, R⁴, R⁵ y R⁶, siendo "a" y "b", respectivamente, números enteros de 0 a 4, y siendo "c" y "d", respectivamente, números enteros de 0 a 5. Desde el punto de vista de que el compuesto de cromeno desarrolle un tono de color de un matiz neutro, "a" es deseablemente 0 a 2, y al menos uno de "b", "c" y "d" es 0 a 2. Además, cuando al menos uno de los números "b", "c" y "d" es 2, los dos grupos R⁴ y R⁵ o R⁶ están unidos en las posiciones mostradas en las siguientes fórmulas (4) a (6).

45 En las siguientes fórmulas (4) a (6), el grupo R⁸ y el grupo R⁹ representan dos grupos R⁴, los grupos R¹⁰ y el grupo R¹¹ representan dos grupos R⁵, y el grupo R¹² y el grupo R¹³ representan dos grupos R⁶.

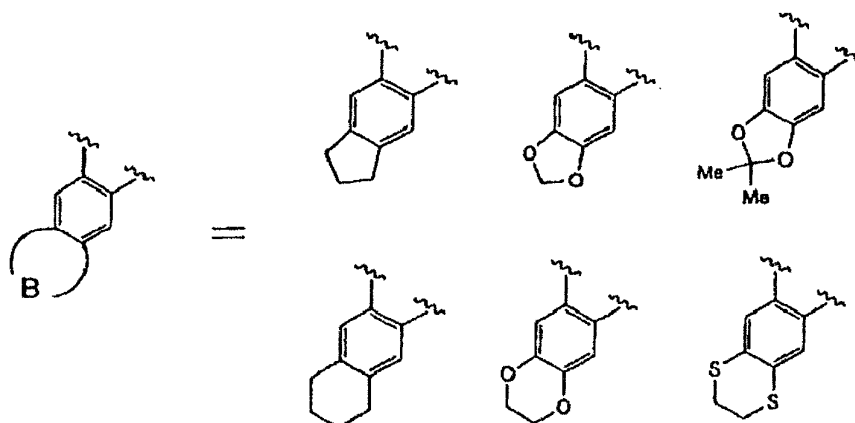


En la presente invención, además, cuando los grupos R^4 están presentes en un número plural, la pluralidad de grupos R^4 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo. En la fórmula (4) anterior, por ejemplo, el grupo R^8 y el grupo R^9 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo B mostrado por la siguiente fórmula (7).

5

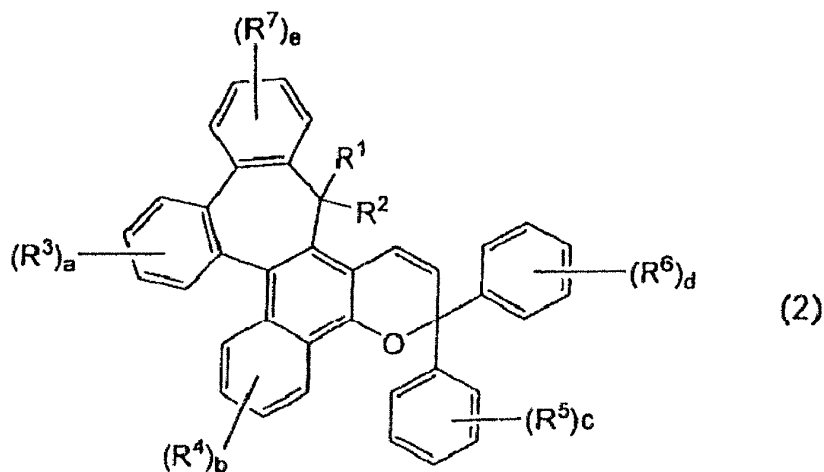


5 Como anillo B en la fórmula (7) anterior, se puede poner como ejemplo un anillo alifático, un anillo aromático y un anillo heterocíclico que tiene 5 a 7 elementos que forman un anillo. El anillo B puede tener un grupo alquilo tal como grupo metilo como sustituyente. Como anillo heterocíclico, además, se puede poner como ejemplo uno que tiene 1 a 2 heteroátomos tales como átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno o átomos de azufre. Los ejemplos preferidos del anillo B son los mostrados a continuación.

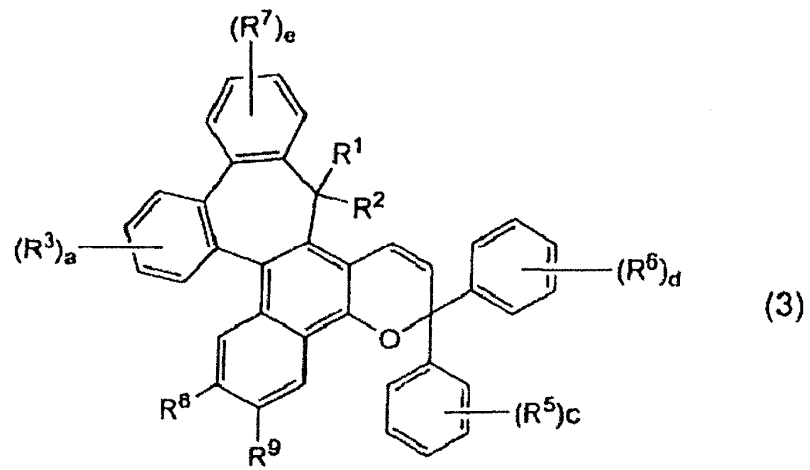


(Compuestos de cromeno concretos)

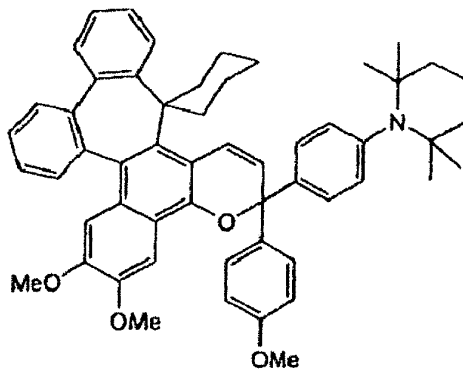
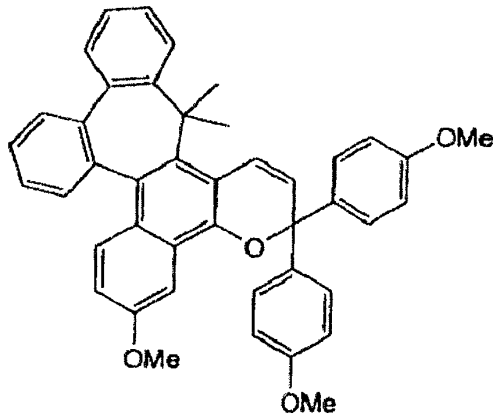
10 En la presente invención, un compuesto de cromeno particularmente preferido se representa por la siguiente fórmula (2). En la fórmula (2), el grupo R^7 tiene el mismo significado que el grupo R^3 anterior, y "e" representa el número de los grupos R^7 y es un número entero de 0 a 4.



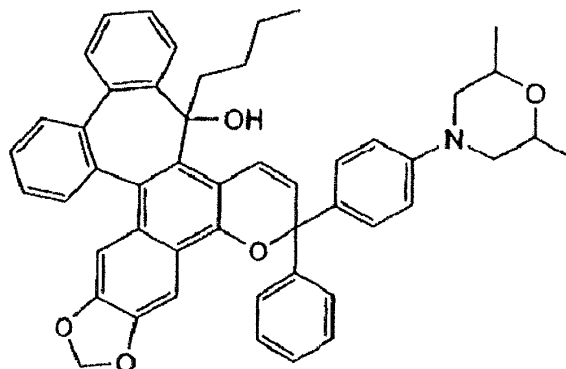
En el compuesto de cromeno representado por la fórmula (2) anterior, se desea que el grupo R^4 esté unido en una posición mostrada en la siguiente fórmula (3).



Los siguientes compuestos son ejemplos concretos del compuesto de cromeno representado por la fórmula (3) anterior.



5



Bajo las condiciones de temperatura normal y presión normal, en general, el compuesto de cromeno de la presente invención está presente como un sólido incoloro o amarillo claro o una disolución viscosa que puede ser confirmada por los siguientes medios (a) a (c).

5 (a) La medición de un espectro de resonancia magnética nuclear de protones (¹H-NMR) revela picos basados en un protón aromático y en un protón de un alqueno cerca de δ 5,0 a 9,0 ppm, y picos basados en protones de un grupo alquilo y un grupo alquileo cerca de δ 1,0 a 4,0 ppm. Además, el número de protones de los grupos enlazantes se puede determinar a partir de la comparación de las intensidades espectrales unas con otras.

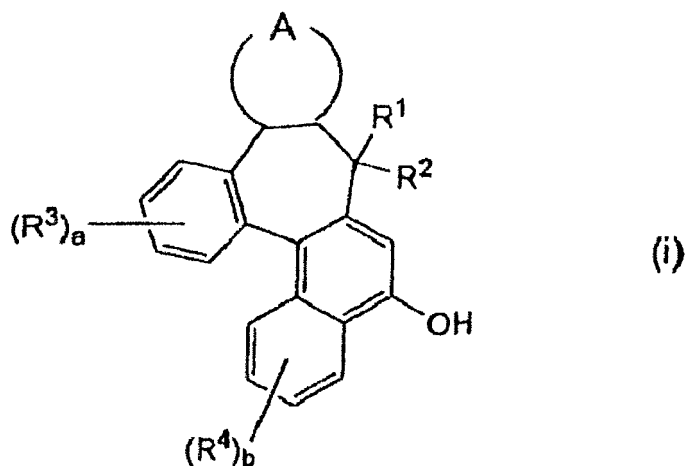
(b) Las composiciones de los productos correspondientes se pueden determinar por análisis elemental.

10 (c) La medición de un espectro de resonancia magnética nuclear ¹³C (¹³C-NMR) revela un pico basado en el átomo de carbono de un grupo hidrocarbonado aromático cerca de δ 110 a 160 ppm, picos basados en los átomos de carbono de un alqueno y un alquino cerca de δ 80 a 140 ppm, y picos basados en los átomos de carbono de un grupo alquilo y un grupo alquileo cerca de δ 20 a 80 ppm.

(Preparación de compuestos de cromeno)

15 El compuesto de cromeno de la presente invención representado por la fórmula (1) se puede preparar, por ejemplo, por el siguiente método.

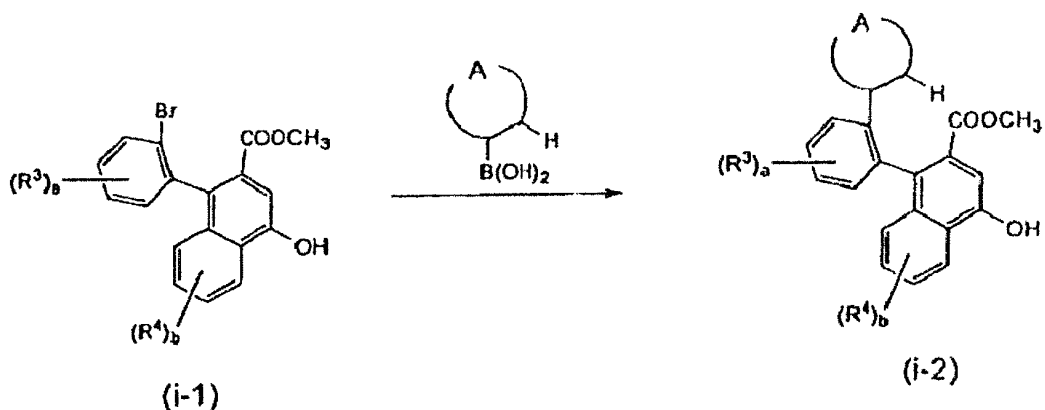
Esto es, un derivado de naftol representado por la siguiente fórmula (i),

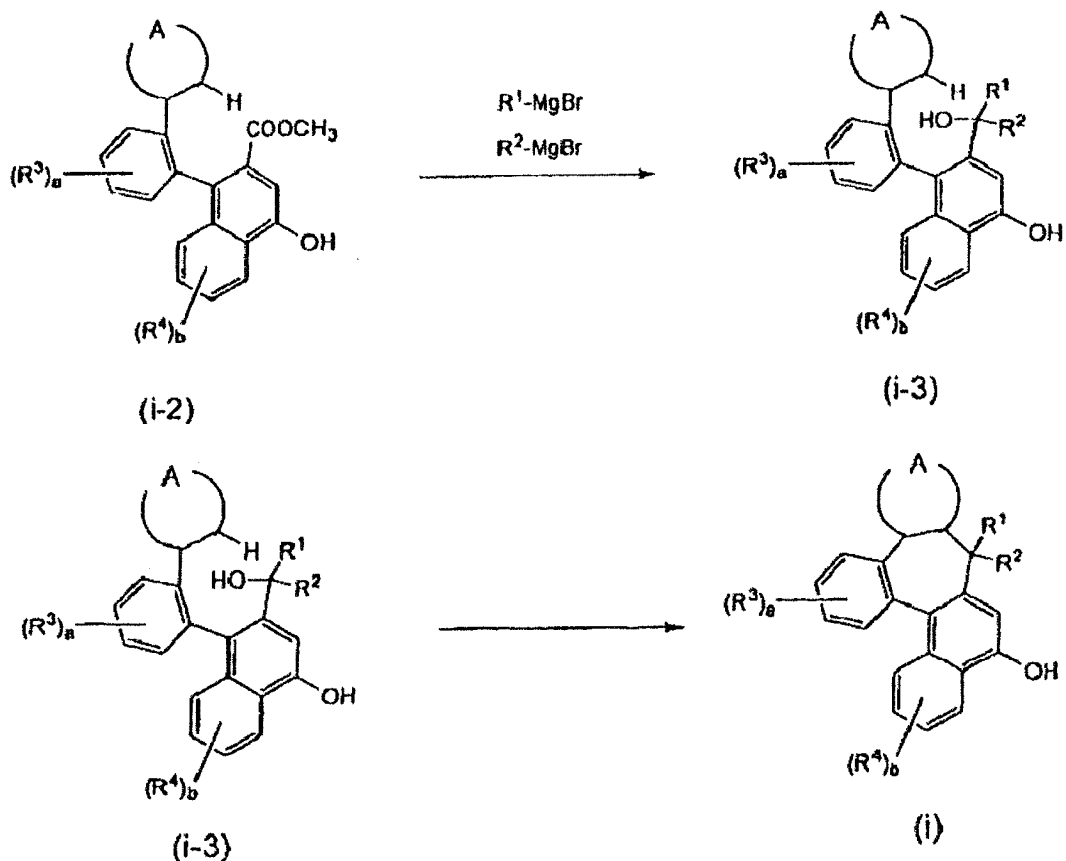


en la que el anillo anillado A, R¹ a R⁴, "a" y "b" son como se definieron en la fórmula (1) anterior;

20 que es un material de partida, se hace reaccionar con un derivado de alcohol propargílico en presencia de un catalizador ácido para preparar el compuesto de cromeno de la presente invención.

El derivado de naftol representado por la fórmula (i) anterior se puede producir mediante las siguientes tres etapas de reacción (en las siguientes etapas de reacción, el anillo anillado A, R¹ a R⁴, y a y b son todos como se definieron en la fórmula (1)).





Mediante la primera etapa de la reacción, se hace reaccionar un derivado de naftol (i-1) con un derivado de ácido bórico que tiene un anillo A para sintetizar un derivado de naftol (i-2). La reacción se realiza en presencia de un catalizador de paladio y una base. Se usa una tetrakis(trifenilfosfina)-paladio como catalizador de paladio, y se usa un carbonato de sodio o un carbonato de potasio como base. La relación de reacción del derivado de naftol (i-1) con el derivado de ácido bórico se selecciona de un intervalo de 1:1 a 1:4 (relación molar). Además, el catalizador de paladio se añade en una cantidad, preferiblemente, en un intervalo de 0,1 a 5% en moles por derivado de naftol (i-1) y la base se añade en una cantidad, preferiblemente, en un intervalo de 1 a 3 veces en moles por derivado de naftol (i-1). La temperatura de la reacción es, preferiblemente, 40 a 100°C, y se usa tetrahydrofurano, dimetoxietano o tolueno como disolvente.

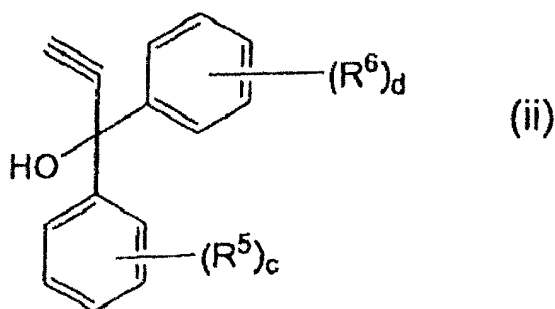
En la segunda etapa de la reacción, el derivado de naftol (i-2) obtenido mediante la primera etapa de reacción se hace reaccionar con el reactivo de Grignard para sintetizar un derivado de naftol (i-3). La relación de reacción del derivado de naftol (i-2) con el reactivo de Grignard en esta etapa de reacción se selecciona de un intervalo de 1:2 a 1:10 (relación molar). La temperatura de la reacción es, preferiblemente, -78 a 0°C, y se usa tetrahydrofurano, éter dietílico, éter dibutílico o tolueno como disolvente.

En la tercera etapa de la reacción, el derivado de naftol (i-3) obtenido mediante la segunda etapa se hace reaccionar en presencia de un catalizador ácido para sintetizar el derivado de naftol deseado (i).

Se usa ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico o ácido p-toluenosulfónico como catalizador ácido en la reacción. La cantidad del catalizador ácido que se usa se selecciona de un intervalo de 4 a 10 veces en moles por derivado de naftol (i-3). La temperatura de la reacción es, preferiblemente, 70 a 140°C, y se usa tetrahydrofurano, benceno, tolueno, metiletilcetona, metilisobutilcetona, propanol o butanol como disolvente.

El derivado de naftol (i) obtenido mediante las etapas anteriores se aísla, se refina y se hace reaccionar con el derivado de alcohol propargílico. El método de refinación, en este caso, preferiblemente, comprende realizar una refinación en columna de gel de sílice seguido de recristalización.

El derivado de alcohol propargílico a hacer reaccionar con el derivado de naftol anterior se representa por la siguiente fórmula (ii).



en la que R^5 , R^6 , "c" y "d" son como se definieron en la fórmula (1) anterior.

5 El derivado de alcohol propargílico representado por la fórmula (ii) anterior se puede sintetizar, por ejemplo, haciendo reaccionar un derivado de cetona correspondiente a la fórmula (ii) anterior con un compuesto de acetileno metálico, tal como acetiluro de litio.

El derivado de naftol representado por la fórmula (i) se hace reaccionar con el derivado de alcohol propargílico representado por la fórmula (ii) en presencia de un catalizador ácido. Aquí, la relación de reacción de estas dos clases de compuestos se selecciona, usualmente, de un intervalo de 1:10 a 10:1 (relación molar).

10 Además, se usa ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida como catalizador ácido, en una cantidad en un intervalo de 0,1 a 10 partes en masa por total de 100 partes en masa del derivado de naftol y el derivado de alcohol propargílico. La temperatura de la reacción es, preferiblemente, 0 a 200°C, y se usa un disolvente orgánico no protónico tal como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, tetrahidrofurano, benceno o tolueno como disolvente.

15 No hay limitación particular en el método de refinación del producto obtenido por la reacción. Por ejemplo, se realiza una refinación en columna de gel de sílice seguido de recristalización para refinar el producto.

(Propiedades y uso de los compuestos de cromeno)

20 El compuesto de cromeno de la presente invención así obtenido se disuelve bien en un disolvente orgánico general tal como tolueno, cloroformo o tetrahidrofurano. Cuando el compuesto de cromeno de la invención se disuelve en el disolvente anterior, la disolución del mismo es, usualmente, incolora y transparente, y exhibe una buena acción fotocromática de desarrollo rápido de un color cuando es irradiado con la luz del sol o rayos ultravioleta, y vuelve de manera reversible y rápida a su estado incoloro inicial cuando la luz es apagada.

25 El compuesto de cromeno de la presente invención se puede aplicar al uso de artículos ópticos tales como lentes de plástico. Por ejemplo, el compuesto de cromeno se mezcla en un monómero polimerizable que se describirá más adelante para preparar una composición fotocromática curable, para producir una lente de plástico fotocromática basada en el método de revestimiento o en el método en masa. En particular, el compuesto de cromeno de la invención desarrolla por sí solo un color de un matiz neutro, sin necesidad de usar otros compuestos fotocromáticos y, además, presenta una alta densidad de color por unidad de cantidad. Por lo tanto, la lente de plástico fotocromática preparada por el método de revestimiento, también, exhibe buenas propiedades fotocromáticas.

30 Cuando la lente de plástico fotocromática es para ser preparada por el método de revestimiento usando el compuesto de cromeno de la presente invención, el método de preparación se puede realizar de la misma manera que la del método de revestimiento convencional. Por ejemplo, el agente de revestimiento fotocromático se prepara según un método descrito en el documento de patente 3 mencionado anteriormente, se aplica sobre la superficie de la lente y se cura, para producir de este modo una lente de plástico fotocromática.

35 El agente de revestimiento fotocromático se puede preparar disolviendo el compuesto fotocromático en una composición monomérica que comprende un monómero polimerizable por radicales (también llamado monómero de sililo) que tiene un grupo silanol o un grupo hidrolizable que forma el grupo silanol tras la hidrólisis, y un monómero polimerizable por radicales ordinario que no contiene ni el grupo silanol ni el grupo hidrolizable. No hay limitación particular sobre la cantidad de los monómeros polimerizables por radicales (monómero de sililo y el monómero monómero polimerizable por radicales ordinario) usados en el agente de revestimiento. Preferiblemente, sin embargo, los monómeros polimerizables por radicales se usan en una cantidad de 20 a 90% en masa y, particularmente, 40 a 80% en masa, basado en la masa total del agente de revestimiento entero. Además, el compuesto fotocromático se mezcla en una cantidad en un intervalo de 0,01 a 20% en masa, preferiblemente, 0,05 a 15% en masa y, más preferiblemente, 0,1 a 10% en masa, basado en la masa total del agente de revestimiento entero. Si el compuesto fotocromático se mezcla en una cantidad no mayor que 0,01% en masa, a menudo la densidad de color llega a ser baja. Si la cantidad no es más pequeña que 20% en masa, por otro lado, el compuesto fotocromático no se puede disolver en los monómeros polimerizables hasta un grado suficiente, y llega a ser desigual, desarrollando a menudo una densidad de color irregular.

45

Se describen a continuación ejemplos del monómero de sililo usado para la preparación del agente de revestimiento fotocromático.

γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano,

γ -metacrililoiloxipropiltrietoxisilano,

5 γ -metacrililoiloxipropilmetildimetoxisilano,

(3-acrililoiloxipropil)dimetilmetoxisilano,

(3-acrililoiloxipropil)metildimetoxisilano,

(3-acrililoiloxipropil)trimetoxisilano,

(metacrililoiloximetil)dimetiletoxosilano,

10 metacrililoiloximetiltrietoxisilano,

metacrililoiloximetiltrimetoxisilano,

metacrililoiloxipropildimetiletoxosilano, y

metacrililoiloxipropildimetilmetoxisilano.

15 Aunque no hay limitación particular sobre la cantidad del monómero de sililo que se usa, se desea que la cantidad de uso del mismo sea 0,5 a 20% en masa y, particularmente, 1 a 10% en masa, basado en la masa total del agente de revestimiento entero.

Se describen a continuación ejemplos del monómero polimerizable por radicales ordinario que no contiene ni el grupo sililo ni el grupo hidrolizable.

trimetacrilato de trimetilolpropano,

20 triacrilato de trimetilolpropano,

trimetacrilato de tetrametilolmetano,

triacrilato de tetrametilolmetano,

triacrilato de trimetilolpropanotrietilenglicol,

tetrametacrilato de pentaeritritol,

25 hexaacrilato de dipentaeritritol,

tetraacrilato de oligómero de uretano,

hexametacrilato de oligómero de uretano,

hexaacrilato de oligómero de uretano,

hexaacrilato de oligómero de poliéster,

30 dimetacrilato de dietilenglicol,

dimetacrilato de trietilenglicol,

dimetacrilato de tetraetilenglicol,

dimetacrilato de tripropilenglicol,

dimetacrilato de bisfenol A,

35 2,2-bis(4-metacrililoiloxietoxifenil)propano,

metacrilato de glicidilo,

2,2-bis(4-acrililoiloxipolietilenglicolfenil)propano, que tiene un peso molecular medio de 776, y

metacrilato de éter metílico de polietilenglicol, que tiene un peso molecular medio de 475.

Además de los monómeros polimerizables por radicales anteriores, también es permisible usar en combinación un monómero polimerizable por radicales que tiene un grupo maleimida, tal como:

4,4'-difenilmetanobismaleimida,

bis(3-etil-5-metil-4-maleimidafenil)metano,

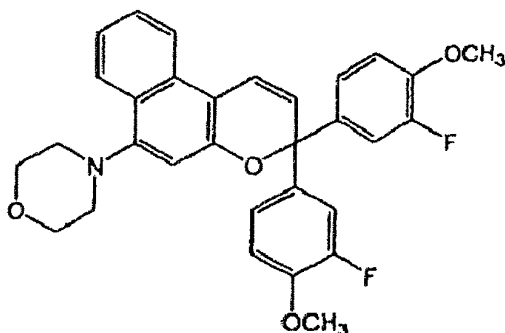
5 2,2-bis[4-(4-maleimidafenoxi)fenil]propano,

éster de m-maleimidabenzoil-N-hidroxisuccinimida, o

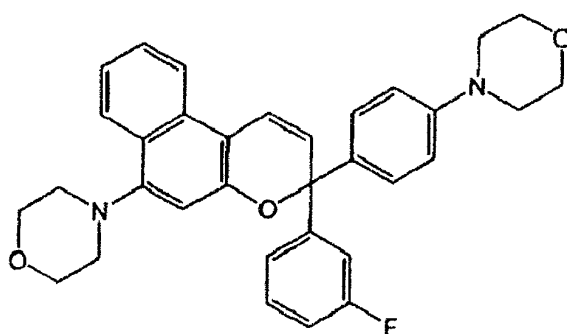
1-carboxilato de succinimidil-4-(N-maleimidametil)ciclohexano.

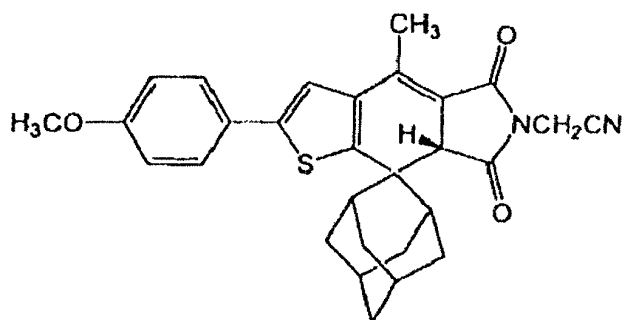
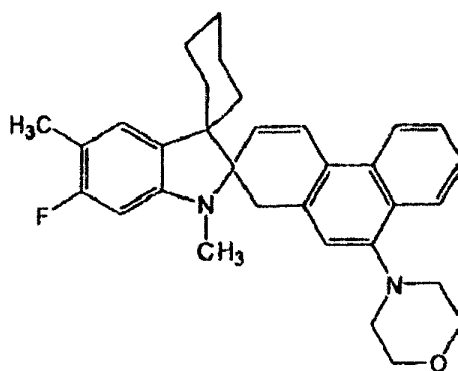
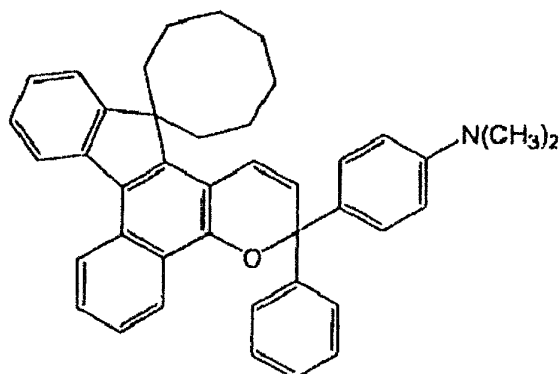
10 Como compuesto fotocromático, se puede usar el compuesto de cromeno de la presente invención mencionado anteriormente. El compuesto de cromeno de la presente invención tiene la característica de que el compuesto de cromeno, por sí solo, desarrolla un color de un matiz neutro sin necesidad de usar otros compuestos fotocromáticos en combinación y, además, tiene una alta densidad de color por unidad de cantidad. Cuando se usa el compuesto de cromeno de la invención para la lente fotocromática, es permisible usar cualesquiera otros compuestos fotocromáticos en combinación para obtener un tono de color deseado, como es natural.

15 Como compuestos fotocromáticos que se pueden usar en combinación con el compuesto de cromeno de la presente invención, se pueden usar compuestos fotocromáticos conocidos, tal como un compuesto de naftopirano, un compuesto de cromeno, un compuesto de espirooxazina, un compuesto de espiropirano y un compuesto de fulgimida. Cualquiera de estos otros compuestos fotocromáticos se puede usar solo en combinación con el compuesto de cromeno de la presente invención, o se pueden usar dos o más tipos de ellos en combinación. Se describen a continuación ejemplos concretos de los compuestos fotocromáticos.



20





5 Se añade, usualmente, un iniciador de la polimerización por radicales al agente de revestimiento fotocromático anterior. Como iniciador de la polimerización por radicales, se usa un iniciador de fotopolimerización y/o un iniciador de polimerización térmica (iniciador de polimerización química). La cantidad de iniciador de la polimerización por radicales que se usa puede diferir dependiendo de las condiciones de polimerización, el tipo de iniciador y el tipo y composición de los monómeros polimerizables por radicales, y no puede ser determinada de manera absoluta, pero está, deseablemente, en un intervalo de 0,01 a 10% en masa, basado en la masa total de los agentes de revestimiento enteros.

10

Se describen a continuación ejemplos del iniciador de la polimerización que se pueden usar favorablemente.

Iniciadores de fotopolimerización:

- benzoína,
- éter benzoínmetílico,
- 15 éter benzoínbutílico,
- benzofenol,
- acetofenona,
- 4,4'-diclorobenzofenona,

dietoxiacetofenona,

2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona,

bencilmetilcetal,

1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropano-1-ona,

5 1-hidroxiciclohexilfenilcetona,

2-isopropiltioxantona,

óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfina,

óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina,

óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina, y

10 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)-butanona-1.

Iniciadores de polimerización térmica:

peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoílo, peróxido de p-clorobenzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo y peróxido de acetilo;

15 peroxiésteres tales como peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo, peroxidicarbonato de t-butilo, peroxineodecanoato de cumilo, y peroxibenzoato de t-butilo;

percarbonatos tales como peroxidicarbonato de diisopropilo, peroxidicarbonato de di-2-etilhexilo y oxicarbonato de di-sec-butilo; y

azocompuestos tales como 2,2'-azobisisobutylonitrilo, 2,2'-azobis(4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutilonitri- lo) y 1,1'-azobis(ciclohexano-1-carbonitrilo).

20 A los agentes de revestimiento fotocromático anteriores se les puede añadir además un compuesto de amina tal como trietanolamina, un agente de acoplamiento de silano que tiene un grupo silanol o un grupo que forma el grupo silanol tras la hidrólisis, tal como γ -aminopropiltrietoxisilano (diferente del monómero de sililo mencionado anteriormente con respecto a no tener grupo polimerizable), así como aditivos tales como antioxidante, agente captador de radicales, estabilizador frente a los rayos ultravioleta, absorbente de rayos ultravioleta, agente de liberación, agente antintado, agente antiestático, colorante fluorescente, colorante, pigmento, perfume y plastificante para mejorar la fuerza de la adhesión, para mejorar la resistencia a la luz del compuesto fotocromático, para mejorar la velocidad de desarrollo del color, para mejorar la velocidad de desaparición del color y para mejorar la conformabilidad. Es, además, muy deseado añadir un iniciador de la polimerización para curar el agente de revestimiento fotocromático. Se pueden añadir compuestos conocidos como aditivos, sin limitación.

30 No hay limitación particular sobre el método de aplicación del agente de revestimiento fotocromático que contiene el compuesto de cromo de la invención sobre la lente sustrato, y se puede usar un método de revestimiento conocido sin limitación. Concretamente, la composición se puede aplicar mediante un método tal como revestimiento rotatorio, revestimiento por pulverización, revestimiento por inmersión o revestimiento por inmersión-rotación. No hay limitación particular sobre el grosor de la capa de agente de revestimiento (grosor del revestimiento después de ser curado) aplicada por el método anterior. Aquí, la lente sustrato puede haber sido tratada en su superficie de antemano con una disolución alcalina o con plasma. Además, puede haber sido aplicado un imprimador sobre la superficie de la lente sustrato (en combinación con el tratamiento de superficie anterior o sin efectuar el tratamiento de superficie anterior).

40 No hay limitación particular sobre el método de curado del agente de revestimiento fotocromático aplicado sobre la lente sustrato, y se puede emplear un método de polimerización conocido, dependiendo de la clase de monómero polimerizable por radicales que se use. La polimerización puede ser iniciada por medios tales como el uso de un iniciador de la polimerización por radicales, tal como diversos peróxidos o azocompuestos, la irradiación de rayos ultravioleta, rayos α , rayos β o rayos γ , o usando ambos de ellos. Un método de polimerización particularmente preferido es curar la composición curable de la invención mezclada con el iniciador de fotopolimerización anterior mediante la irradiación con rayos ultravioleta y, además, calentar la composición curable para completar la poli-
45 merización.

50 La lente de plástico fotocromática producida por el método de revestimiento usando el compuesto de cromo de la presente invención anterior tiene la característica de desarrollar un color de un matiz neutro que mantiene una alta densidad de color, permitiendo poca desviación en el color que se desarrolla y el color que desaparece, y sin permitir un cambio en el tono de color que se desarrolla, incluso después de ser usado durante periodos extensos de tiempo.

5 Como es natural, no obstante, el compuesto de cromo de la presente invención no está limitado solamente para su uso en la lente fotocromática mediante el método de revestimiento, sino que también exhibe, de manera similar, propiedades fotocromáticas en matrices sólidas de alto peso molecular, además. Las matrices sólidas de alto peso molecular con las que está relacionada la invención pueden ser aquellas en las que el compuesto de cromo de la invención se disperse de manera homogénea. Los ejemplos preferidos desde el punto de vista óptico incluyen resinas termoplásticas tales como poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etilo), poli(metacrilato de metilo), poli(metacrilato de etilo), poliestireno, poli(acrilonitrilo), poli(alcohol vinílico), poli(acrilamida), poli(metacrilato de 2-hidroxietilo), polidimetilsiloxano y policarbonato.

10 Como otras matrices sólidas de alto peso molecular, se pueden poner como ejemplo las resinas termoendurecibles obtenidas polimerizando los siguientes monómeros polifuncionales polimerizables por radicales.

Ácidos acrílicos polivalentes y compuestos de ésteres de ácidos metacrílicos polivalentes:

diacrilato de etilenglicol,
 dimetacrilato de dietilenglicol,
 dimetacrilato de trietilenglicol,
 15 dimetacrilato de tetraetilenglicol,
 bisglicidilmetacrilato de etilenglicol,
 dimetacrilato de bisfenol A,
 2,2-bis(4-metacrililoixietoxifenil)propano,
 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacrililoixietoxifenil)propano, etc.

20 Compuestos de alilo polivalentes:

ftalato de dialilo,
 tereftalato de dialilo,
 isoftalato de dialilo,
 tartarato de dialilo,
 25 succinato de epoxidialilo,
 fumarato de dialilo,
 cloroendoato de dialilo,
 hexaftalato de dialilo,
 carbonato de dialilo,
 30 carbonato de alildiglicol,
 carbonato de trimetilopropanotrialilo, etc.

Ácidos tioacrílicos polivalentes y compuestos de ésteres de ácidos tiometacrílicos polivalentes:

1,2-bis(metacrililoiltio)etano,
 bis(2-acrililoiltioetil)éter,
 35 1,4-bis(metacrililoiltiometil)benceno, etc.

Compuestos de ésteres de ácido acrílico y compuestos de ésteres de ácido metacrílico:

acrilato de glicidilo,
 metacrilato de glicidilo,
 metacrilato de β -metilglicidilo,
 40 metacrilato de éter bisfenol A-monoglicídico,

metacrilato de 4-glicidiloxilo,
 metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxiopropilo,
 acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxiopropilo,
 acrilato de 3-(glicidiloxi-2-hidroxiopropiloxi)-2-hidroxiopropilo, etc.

5 Otros monómeros polivalentes polimerizables por radicales:

divinilbenceno, etc.

Además, los copolímeros obtenidos copolimerizando los monómeros polifuncionales anteriores con monómeros monofuncionales también se pueden usar como matrices sólidas de alto peso molecular. A continuación se indican ejemplos de los monómeros monofuncionales.

10 Ácido carboxílico insaturado:

ácido acrílico, ácido metacrílico, anhídrido maleico, etc.

Ésteres de ácido (met)acrílico:

Acrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de 2-hidroxietilo, etc.

Ésteres de ácido fumárico:

15 Fumarato de dietilo, fumarato de difenilo, etc.

Ésteres de ácido tio(met)acrílico:

Tioacrilato de metilo, tioacrilato de bencilo, tiometacrilato de bencilo, etc.

Compuestos de vinilo:

Estireno, cloroestireno, metilestireno, vinilnaftaleno, dímero de α -metilestireno, bromoestireno, etc.

20 El compuesto de cromeno de la presente invención exhibe propiedades fotocromáticas en las matrices sólidas de alto peso molecular anteriores, también. En la obtención de la matriz sólida de alto peso molecular mencionada anteriormente por polimerización, por lo tanto, se puede emplear el método en masa de dispersar uniformemente el compuesto de cromeno en la matriz sólida de alto peso molecular, o un método de amasar juntos la resina termoplástica y el compuesto de cromeno en un estado fundido de tal modo que el compuesto de cromeno se disperse en la resina.

25 El cuerpo moldeado de alto peso molecular obtenido dispersando el compuesto de cromeno de la invención en la matriz sólida de alto peso molecular se puede usar como miembro para constituir los artículos ópticos fotocromáticos.

30 El compuesto de cromeno de la presente invención también se puede dispersar en la resina tiñendo las superficies de la resina termoplástica o la resina termoendurecible con el compuesto de cromeno para comunicar de este modo las propiedades fotocromáticas a diversos materiales.

35 Además, el compuesto de cromeno de la presente invención se puede aplicar a otros usos distintos a las lentes fotocromáticas; es decir, el compuesto de cromeno de la invención se puede usar como diversos materiales con memoria, tales como materiales con memoria para sustituir a materiales fotosensibles de sales de plata, materiales de copia, materiales fotosensibles para impresión, materiales con memoria para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para láseres, y materiales fotosensibles para holografía. Los materiales fotocromáticos que usan el compuesto de cromeno de la invención también se pueden usar como lente sustrato fotocromática, material de filtros ópticos, material de pantallas, material para actinómetros y material ornamental.

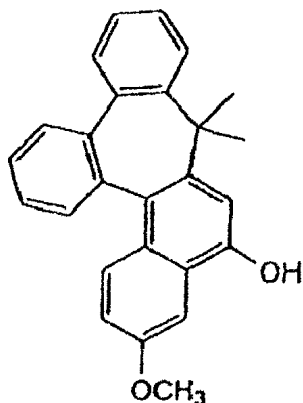
Ejemplos

40 La invención será descrita a continuación en más detalle por medio de Ejemplos, a los que, no obstante, la invención no se limita en modo alguno.

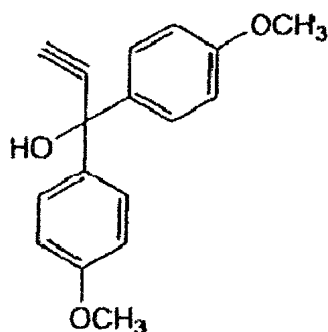
(Ejemplo 1)

Se proporcionó el siguiente derivado de naftol y derivado de alcohol propargílico.

Derivado de naftol:



Derivado de alcohol propargílico:



- 5 Se disolvieron 7,3 gramos (20 mmoles) del derivado de naftol anterior y 5,9 g (22 mmoles) del derivado de alcohol propargílico en 400 ml de tolueno, y a lo que se le añadieron además 0,15 g de ácido p-toluenosulfónico, y la mezcla de los mismos se agitó a una temperatura de reflujo durante 30 minutos. Después de la reacción, se retiró el disolvente, y el producto de la reacción se refinó por cromatografía en gel de sílice para obtener 3,5 g de un producto blanco pulverulento.

Se hizo un análisis elemental del producto como sigue:

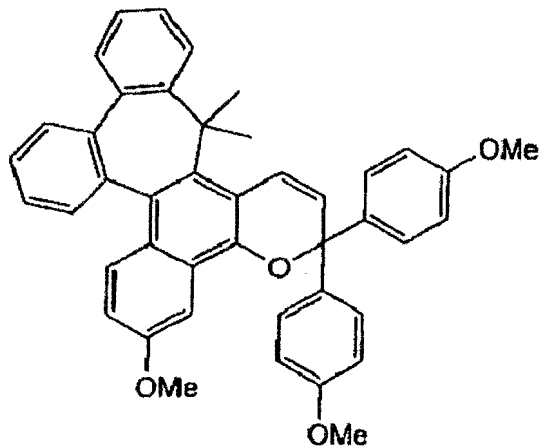
- 10 C: 83,65%
H: 5,91%
O: 10,44%

Los valores analíticos estuvieron en buena concordancia con los valores calculados (C: 83,74%, H: 5,88%, O: 10,38%) de $C_{43}H_{36}O_4$.

- 15 El espectro de resonancia magnética nuclear de protones del producto anterior reveló un pico de 15H debido al grupo alqueno cerca de δ 1,0 a 4,0 ppm, y picos de 21H debidos al protón aromático y al protón de alqueno cerca de δ 5,2 a δ 10,0 ppm.

- Además, el espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C reveló un pico debido al carbono del anillo aromático cerca de δ 110 a 160 ppm, un pico debido al carbono del alqueno cerca de δ 80 a 140 ppm, y un pico debido al carbono del alquilo cerca de δ 20 a 60 ppm.
- 20

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



(Ejemplos 2 a 21)

Los compuestos de cromeno mostrados en la Tabla 1 a la Tabla 5 se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.

5

Tabla 1

Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rend. (%)
	Derivado de naftol	Alcohol propargílico		
2				19
3				17
4				24
5				21

Tabla 2

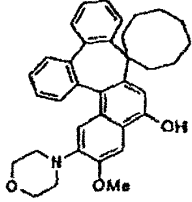
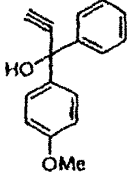
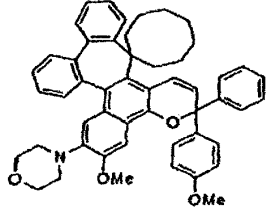
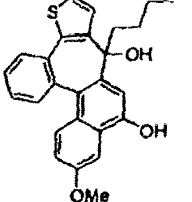
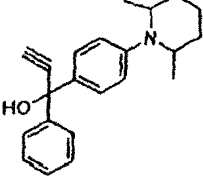
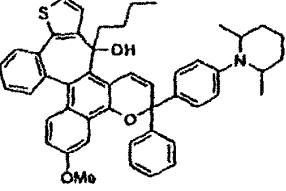
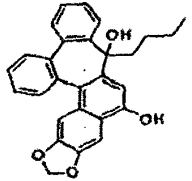
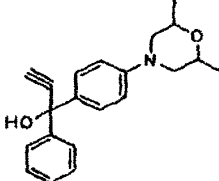
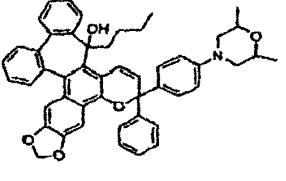
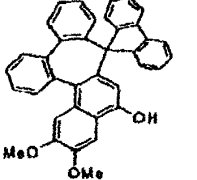
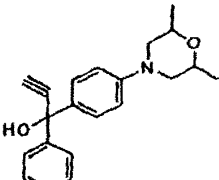
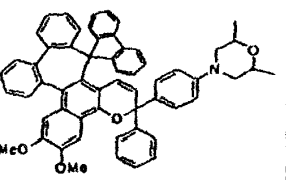
Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rend. (%)
	Derivado de naftol	Alcohol propargílico		
6				16
7				18
8				16
9				24

Tabla 3

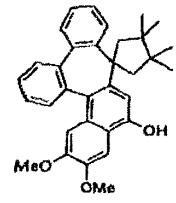
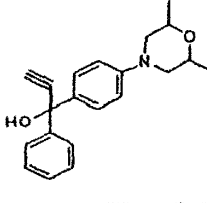
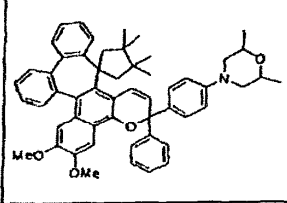
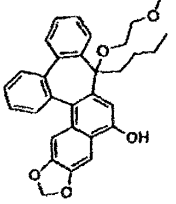
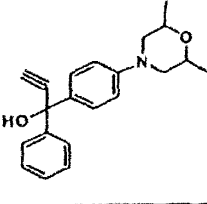
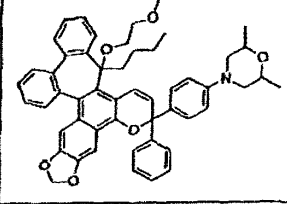
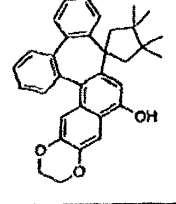
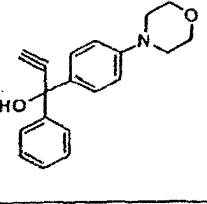
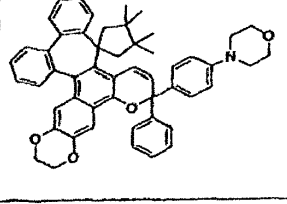
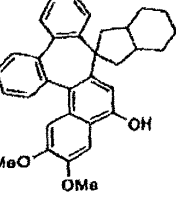
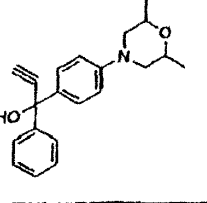
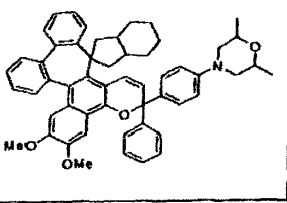
Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rend. (%)
	Derivado de naftol	Alcohol propargílico		
10				22
11				19
12				23
13				29

Tabla 4

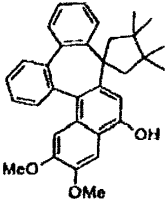
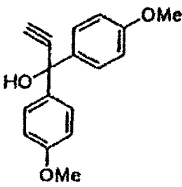
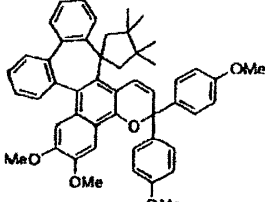
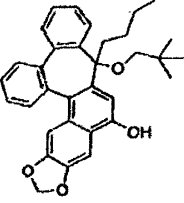
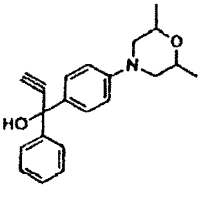
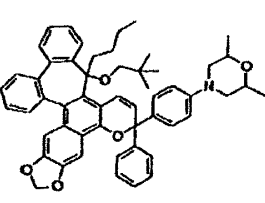
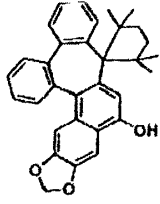
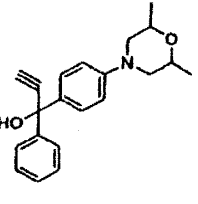
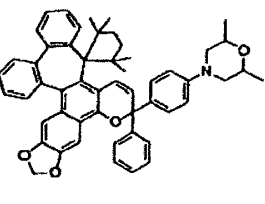
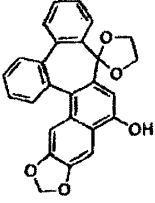
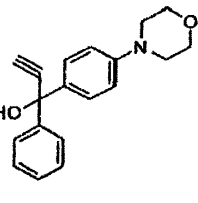
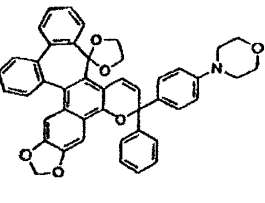
Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rend. (%)
	Derivado de naftol	Alcohol propargílico		
14				33
15				28
16				15
17				13

Tabla 5

Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rend. (%)
	Derivado de naftol	Alcohol propargílico		
18				21
19				23
20				21
21				29

Los productos obtenidos se analizaron en cuanto a sus estructuras recurriendo a los mismos medios para confirmar la estructura que los del Ejemplo 1, y se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas. Las Tablas 6 y 7 muestran los valores del análisis elemental de los compuestos y los valores que se han calculado a partir de las fórmulas estructurales de los compuestos.

Tabla 6

Ej. N°	Valores del análisis elemental											1H-NMR (NMR)
	Encontrado					Calculado					otros	
	C	H	N	O	otros	C	H	N	O	otros		
2	79,96	6,15		13,89		79,98	6,13		13,90			δ 5,6 - 9,0 20H δ 1,0 - 4,0 22H
3	80,40	6,16	2,01	11,43		80,43	6,18	2,00	11,40			δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 22H
4	83,00	7,21	1,78	8,01		82,98	7,22	1,76	8,04			δ 5,6 - 9,0 20H δ 1,0 - 4,0 37H
5	82,71	6,24		11,05		82,73	6,25		11,02			δ 5,6 - 9,0 18H δ 1,0 - 4,0 18H
6	82,84	6,68	1,87	8,61		82,78	6,67	1,89	8,65			δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 28H
7	80,36	6,53	1,98	6,67	S: 4,48	80,30	6,60	1,95	6,69	S: 4,47		δ 5,6 - 9,0 20H δ 1,0 - 4,0 27H
8	80,83	6,24	1,91	11,02		80,85	6,23	1,92	10,99			δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 24H
9	84,74	5,78	1,70	7,78		84,75	5,76	1,70	7,79			δ 5,6 - 9,0 29H δ 1,0 - 4,0 16H
10	83,03	7,01	1,77	8,19		82,94	7,09	1,79	8,18			δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 34H
11	79,50	6,51	1,78	12,21		79,46	6,54	1,78	12,21			δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 30H

Tabla 7

Ej. N°	Valores del análisis elemental											1H-NMR (NMR)
	Encontrado						Calculado					
	C	H	N	O	otros	C	H	N	O	otros		
12	83,07	6,58	1,85	8,50	8,50	83,06	6,57	1,86	8,51	8,51	8,51	δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 28H
13	83,18	6,85	1,81	8,16	8,16	83,15	6,85	1,80	8,20	8,20	8,20	δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 32H
14	82,38	6,64	1,78	10,98	10,98	82,39	6,64	1,76	10,97	10,97	10,97	δ 5,6 - 9,0 20H δ 1,0 - 4,0 28H
15	81,26	6,91	1,78	10,05	10,05	81,27	6,95	1,76	10,02	10,02	10,02	δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 24H
16	83,05	6,72	1,85	8,38	8,38	83,11	6,71	1,83	8,36	8,36	8,36	δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 30H
17	78,86	5,13	2,04	13,97	13,97	78,81	5,14	2,04	14,00	14,00	14,00	δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 14H
18	82,13	6,54	2,09	9,24	9,24	82,07	6,59	2,04	9,30	9,30	9,30	δ 5,6 - 9,0 21H δ 1,0 - 4,0 24H
19	79,24	6,79	1,75	12,22	12,22	79,26	6,78	1,78	12,18	12,18	12,18	δ 5,6 - 9,0 20H δ 1,0 - 4,0 23H
20	84,65	6,93	1,92	6,50	6,50	84,63	6,97	1,90	6,50	6,50	6,50	δ 5,6 - 9,0 22H δ 1,0 - 4,0 19H
21	80,94	6,41	1,88	10,77	10,77	80,94	6,39	1,89	10,78	10,78	10,78	δ 5,6 - 9,0 20H δ 1,0 - 4,0 27H

(Ejemplo 22)

5 El compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 se mezcló en una composición monomérica polimerizable mezclada con un iniciador de fotopolimerización de una manera como la descrita a continuación, y se aplicó sobre la superficie de la lente sustrato y se polimerizó.

La composición monomérica polimerizable se obtuvo mezclando diversos monómeros polimerizables por radicales según la siguiente receta.

	2,2-Bis(4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano:	50 partes en masa
10	diacrilato de polietilenglicol (peso molecular medio, 532):	10 partes en masa
	trimetacrilato de trimetilopropano:	10 partes en masa
	hexaacrilato de oligómero de poliéster (EB-1830, fabricado por Dycell UBC Co.):	10 partes en masa
	metacrilato de glicidilo:	10 partes en masa

15 Se añadió una parte en masa del compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 a 90 partes en masa de la composición monomérica polimerizable anterior y se mezcló en la misma hasta un grado suficiente, y a lo cual se le añadieron, además, 0,5 partes en masa de un iniciador de la polimerización, 5 partes en masa de un sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-pieridilo), que es un estabilizador, 7 partes en masa de un γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, que es un agente de acoplamiento de silano, y 3 partes en masa de una N-metildietanolamina, y se mezclaron hasta un grado suficiente.

20 Como iniciador de la polimerización, se usó el CGI 1850, que es una mezcla de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina (relación de pesos, 1:1).

25 Usando un revestidor rotatorio, 1H-DX2, fabricado por Mikasa Co., se revistió por rotación la superficie de una lente sustrato (CR39: lente de plástico de alilo, índice de refracción = 1,50) con aproximadamente 2 g de la disolución mixta obtenida anteriormente. La lente revestida en su superficie fue irradiada con la luz de una lámpara de haluro metálico de una potencia de salida de 150 mW/cm² en una atmósfera de gas nitrógeno durante 2 minutos para curar la capa de revestimiento, para formar de este modo una fina película fotocromática curada (grosor de la película: 40 μ m).

La lente fotocromática así obtenida se evaluó en cuanto a sus propiedades fotocromáticas como se describe a continuación. Los resultados fueron los mostrados en la Tabla 8.

30 (1) Longitud de onda de absorción máxima (λ max):

Una longitud de onda de absorción máxima cuando se desarrolla un color, encontrada usando un espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo, MCPD 3000) fabricado por Otsuka Denshi Kogyo Co. La longitud de onda de absorción máxima afecta al tono de color del color que se desarrolla.

(2) Densidad de color $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$:

35 Una diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ a la longitud de onda de absorción máxima después de la irradiación con luz durante 120 segundos y la $\epsilon(0)$. Cuanto más alto es este valor, mejor es la propiedad fotocromática.

(3) Grado de deterioro = $\{(A_0 - A_x)/A_0\}$:

Se realizó el ensayo de aceleración del deterioro para evaluar la resistencia a la luz del color desarrollado tras la irradiación con luz, y se midió el grado de deterioro.

40 Esto es, la muestra obtenida (lente fotocromática) se deterioró durante 50 horas de una manera acelerada usando el equipo Xenon Weather-Ometer X25 fabricado por Suga Shikenki Co. Las densidades de color se evaluaron antes y después del deterioro. Se midió la densidad de color (A_0) antes del ensayo y la densidad de color (A_{50}) después del ensayo para calcular el grado de deterioro $\{(A_0 - A_{50})/A_0\}$, que se usó como un índice de resistencia a la luz del color que se desarrolla. Cuanto más bajo es el grado de deterioro, más alta es la resistencia a la luz del color que se desarrolla.

45

(Ejemplos 23 a 42)

Se obtuvieron finas películas fotocromáticas curadas de la misma manera que la descrita anteriormente, pero usando los compuestos obtenidos en los Ejemplos 2 a 21 como compuestos de cromo, y se evaluaron en cuanto a sus propiedades. Los resultados fueron los mostrados en la Tabla 8 y la Tabla 9.

Tabla 8

Ejemplo N°	Compuesto N°	λ max (nm)	Densidad de color $\epsilon (120) - \epsilon (0)$	Grado de deterioro (50 h) $(A_0 - A_{50}) / A_0 \times 100$
22	1	442	0,75	17%
		578	0,92	
23	2	438	0,94	17%
		572	0,78	
24	3	458	1,23	15%
		580	0,78	
25	4	440	0,88	14%
		582	0,81	
26	5	444	0,43	19%
		588	0,56	
27	6	436	0,94	13%
		590	1,02	
28	7	462	0,64	16%
		591	0,81	
29	8	485	0,78	21%
		602	0,81	
30	9	487	0,79	13%
		598	0,84	
31	10	471	0,68	28%
		569	0,57	
32	11	486	0,65	18%
		594	0,71	

5

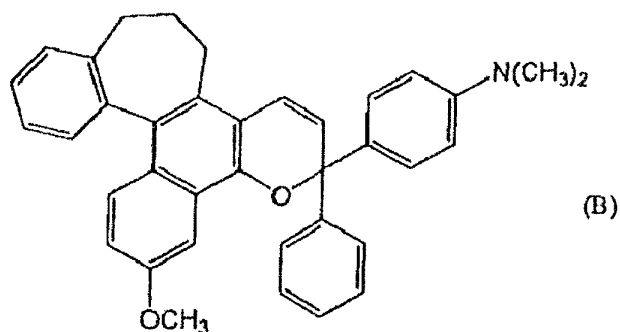
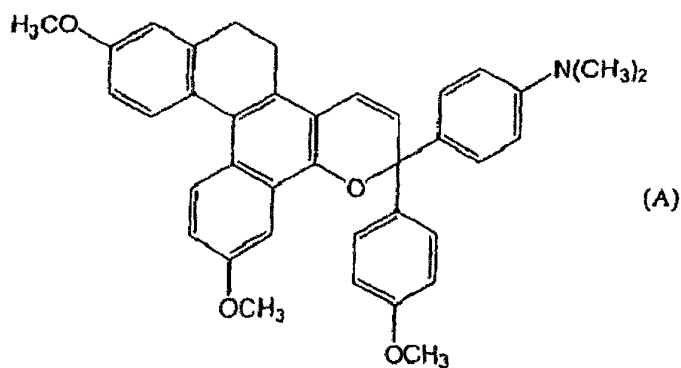
Tabla 9

Ejemplo N°	Compuesto N°	λ max (nm)	Densidad de color $\epsilon (120) - \epsilon (0)$	Grado de deterioro (50 h) $(A_0 - A_{50}) / A_0 \times 100$
33	12	475	0,55	25%
		567	0,53	
34	13	480	0,98	17%
		582	0,96	
35	14	439	0,82	26%
		565	0,46	
36	15	488	0,72	14%
		595	0,78	
37	16	470	0,55	16%
		558	0,43	
38	17	482	0,83	30%
		590	0,95	
39	18	490	0,74	11%
		602	0,85	

Ejemplo N°	Compuesto N°	λ max (nm)	Densidad de color ϵ (120) – ϵ (0)	Grado de deterioro (50 h) $(A_0 - A_{50}) / A_0 \times 100$
40	19	487 594	0,95 0,94	14%
41	20	481 588	0,54 0,67	13%
42	21	486 590	0,80 0,89	18%

(Ejemplos Comparativos 1 y 2)

Para comparación, se obtuvieron finas películas fotocromáticas curadas de la misma manera que en los Ejemplos anteriores, pero usando los compuestos representados por las siguientes fórmula (A) y (B), y se evaluaron en cuanto a sus propiedades. Los resultados fueron los mostrados en la Tabla 10.



5

Tabla 10

Ejemplo N°	Compuesto N°	λ max (nm)	Densidad de color ϵ (120) – ϵ (0)	Grado de deterioro (50 h) $(A_0 - A_{50}) / A_0 \times 100$
1	A	490 600	0,28 0,29	68%
2	B	486 588	0,16 0,17	72%

10

Cuando se usaron los compuestos comparativos (A) y (B), tuvo lugar una polimerización defectuosa en el momento de curar los revestimientos, y no se pudieron obtener películas finas y uniformemente curadas. Estos compuestos, que tienen hidrógeno en la posición del bencilo, no son estables frente a los radicales. Se considera, por tanto, que los radicales generados en el momento de la fotopolimerización son consumidos parcialmente por la reacción (descomposición) con estos compuestos, y los radicales no estuvieron suficientemente disponibles para la polimerización.

5 Los compuestos de cromo de la invención mostrados en los Ejemplos 1 a 21 tienen grados de deterioro más bajos y resistencias recurrentes más altas de las propiedades fotocromáticas que los de los compuestos del Ejemplo Comparativo 1 y el Ejemplo Comparativo 2. Además, los compuestos de cromo de la presente invención tienen altas densidades de color por unidad de cantidad. Por tanto, las lentes de plástico fotocromáticas producidas usando los compuestos de cromo de la invención exhiben excelentes propiedades fotocromáticas.

(Ejemplo 43, Ejemplos Comparativos 3 y 4)

Después, los cuerpos curados fotocromáticos obtenidos por el método en masa se evaluaron como se describe a continuación. Esto es, los componentes de la siguiente receta se mezclaron entre sí hasta un grado suficiente para preparar una composición fotocromática curable.

10 Composición fotocromática curable:

Compuesto de cromo obtenido en el Ejemplo 1:	0,04 partes en masa
Dimetacrilato de tetraetilenglicol:	13 partes en masa
2,2-Bis[4-(metacriloxietoxi)fenil]propano:	48 partes en masa
éter monoalílico de polietilenglicol:	2 partes en masa
15 Trimetacrilato de trimetilolpropano:	20 partes en masa
Metacrilato de glicidilo:	9 partes en masa
Hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo (iniciador de la polimerización):	1 parte en masa

20 Después, la composición obtenida fue colada en un molde constituido por una placa de vidrio y una junta hecha de un copolímero de etileno/acetato de vinilo, y fue polimerizada por colado. La polimerización se realizó usando un horno de aire, elevando gradualmente la temperatura de 30°C a 90°C a lo largo de un periodo de 18 horas, y manteniendo la temperatura a 90°C durante 2 horas. Después de la polimerización, el cuerpo curado se sacó del molde, es decir, del molde de vidrio. El cuerpo curado obtenido (muestra que tenía un grosor de 2 mm) se evaluó en cuanto a sus propiedades fotocromáticas según el mismo método que el descrito anteriormente.

25 Para comparación, además, se obtuvieron polímeros fotocromáticos de la misma manera usando el compuesto (Ejemplo Comparativo 3) representado por la fórmula (A) y el compuesto (Ejemplo Comparativo 4) representado por la fórmula (B) en lugar de usar el compuesto de cromo del Ejemplo 1, y fueron evaluados en cuanto a sus propiedades. Los resultados fueron los mostrados en la Tabla 11.

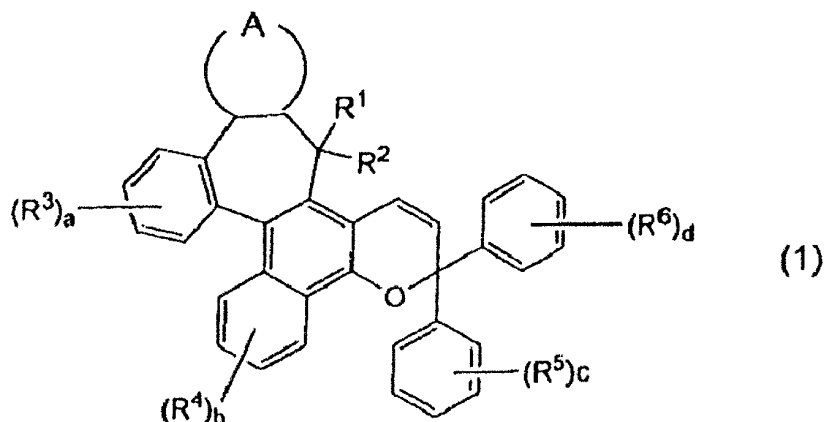
Tabla 11

	Compuesto N°	λ max (nm)	Densidad de color $\epsilon(120) - \epsilon(0)$
Ejemplo 43	1	443	1,11
		576	1,32
Ejemplo Comparativo 3	A	498	0,81
		596	0,80
Ejemplo Comparativo 4	B	488	0,68
		590	0,79

30 Se habrá observado que el cuerpo fotocromático curado (cuerpo moldeado de alto peso molecular) obtenido por el método en masa en el Ejemplo 43 usando el compuesto de cromo de la invención exhibe una excelente densidad de color por unidad de peso, como el cuerpo fotocromático curado obtenido por el método de revestimiento.

REIVINDICACIONES

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



en la que,

5 "A" es un anillo anillado,

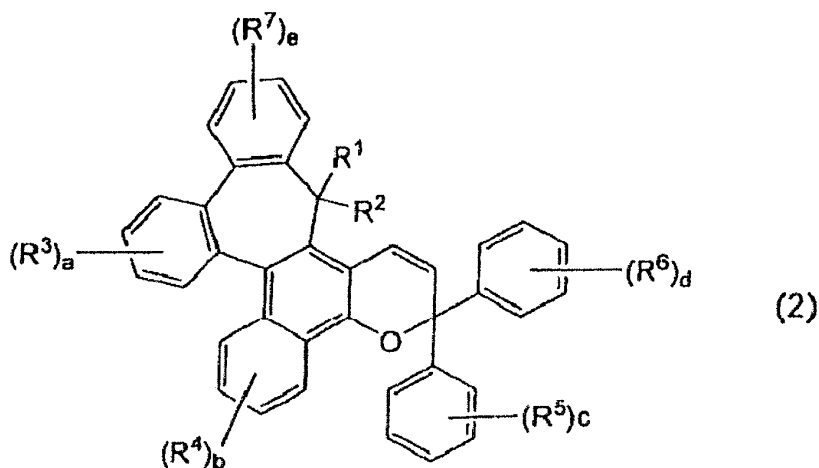
R¹ y R² son, respectivamente, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi o grupos arilo, R¹ y R² pueden estar enlazados el uno al otro para formar un anillo, y R¹ y R² juntos pueden formar un grupo carbonilo con un átomo de carbono al que estos grupos están unidos,

10 R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógeno, grupos halogenoalquilo, grupos halogenoalcoxi o grupos heterocíclicos que tienen un átomo de nitrógeno como heteroátomo y que se unen mediante un enlace en el átomo de nitrógeno como nexo de unión, y, cuando están presentes R³ en un número plural, dos R³ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo,

15 "a" y "b" son, respectivamente, números enteros de 0 a 4, y

"c" y "d" son, respectivamente, números enteros de 0 a 5.

2. El compuesto de cromeno según la reivindicación 1, representado por la siguiente fórmula (2),



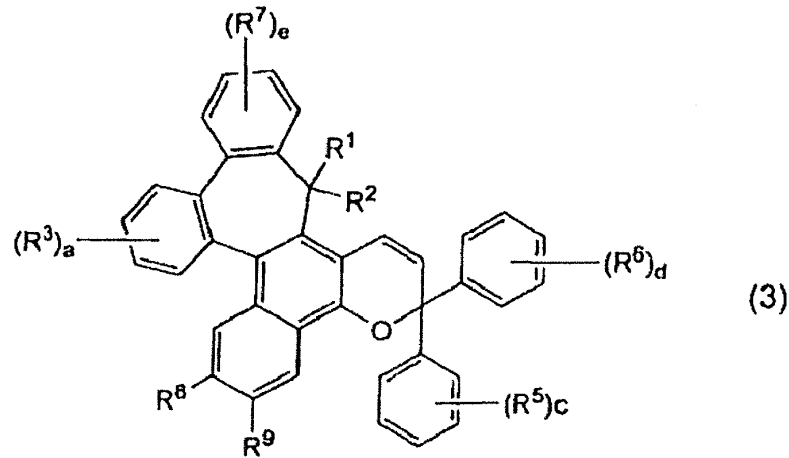
en la que,

20 R¹, R², R³, R⁴, R⁵, R⁶, "a", "b", "c" y "d" son como se definieron en la fórmula (1) anterior,

R⁷ es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo arilo, grupo amino, grupo ciano, grupo nitro, átomo de halógeno, grupo halogenoalquilo, grupo halogenoalcoxi o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como heteroátomo y que está unido mediante un enlace en el átomo de nitrógeno como nexo de unión, y

"e" es un número entero de 0 a 4.

3. El compuesto de cromeno según la reivindicación 2, representado por la siguiente fórmula (3),



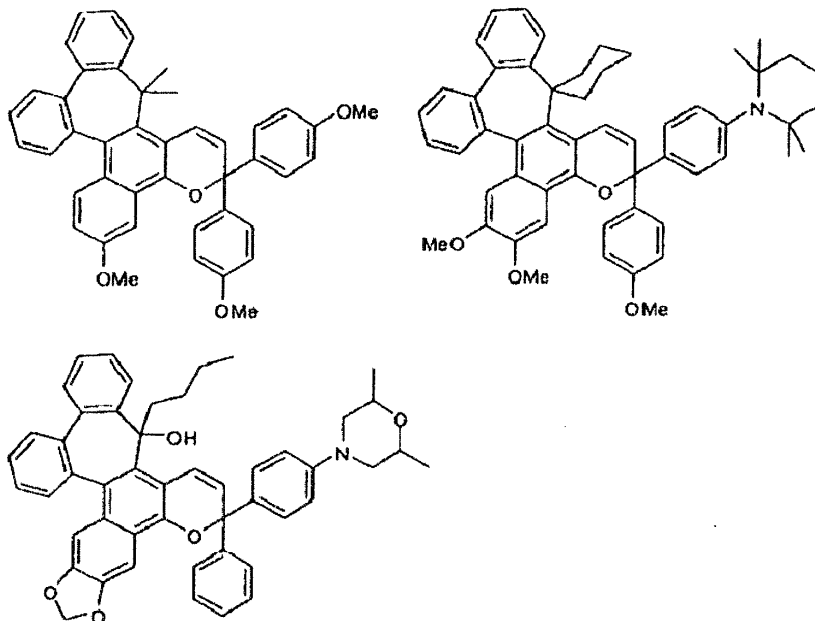
en la que,

5 $R^1, R^2, R^3, R^4, R^5, R^6, "a", "b", "c"$ y $"d"$ son como se definieron en la fórmula (1) anterior,
 R^7 y $"e"$ son como se definieron en la fórmula (2) anterior,

R^8 y R^9 son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógeno, grupos halogenoalquilo, grupos halogenoalcoxi o grupos heterocíclicos que tienen un átomo de nitrógeno como hetero-
 10 átomo y que se unen mediante un enlace en el átomo de nitrógeno como nexo de unión y,

R^8 y R^9 juntos pueden formar un anillo, y dicho anillo formado por R^8 y R^9 tienen elementos en un número de 5 a 7, y dicho anillo puede incluir uno o dos átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno o átomos de azufre como heteroátomos.

4. Un compuesto de cromeno según la reivindicación 3, que se selecciona de los siguientes compuestos:



15 5. Una composición fotocromática curable que contiene el compuesto de cromeno de la reivindicación 1 y un monómero polimerizable.
 6. Un artículo óptico fotocromático, que tiene, como miembro constituyente, un cuerpo moldeado de alto peso molecular en el que el compuesto de cromeno de la reivindicación 1 está disperso.

7. Un artículo óptico que incluye, como parte constituyente, un sustrato óptico que tiene una superficie que está al menos parcialmente revestida con una película de alto peso molecular, teniendo dicha película de alto peso molecular el compuesto de cromeno de la reivindicación 1 dispersado en la misma.