



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 372 734**

(51) Int. Cl.:

G03C 1/73 (2006.01)

C07D 311/78 (2006.01)

C09B 57/00 (2006.01)

C09B 57/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **08855494 .4**

(96) Fecha de presentación : **25.11.2008**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2215526**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **11.08.2010**

(54) Título: **Benzopiranos fotocrómicos.**

(30) Prioridad: **26.11.2007 DE 10 2007 057 108**

(73) Titular/es: **RODENSTOCK GmbH**
Isartalstrasse 43
80469 München, DE

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.01.2012

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

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.01.2012

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

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

Benzopiranos fotocrómicos.

5 La presente invención se refiere a benzopiranos fotocrómicos, así como a su utilización en plásticos de todo tipo, en particular para fines oftálmicos. La presente invención se refiere en particular a compuestos fotocrómicos de benzopirano, en los cuales un aromato plurinuclear está enlazado con la posición 5 y 6 de un benzopirano, realizándose el enlace directamente en la posición 6, y el enlace en posición 5 por medio de un puente de uno o dos átomos.

10 Se conocen desde hace tiempo diversas clases de colorantes que cambian de color, de forma reversible, al recibir la radiación luminosa de determinadas longitudes de onda, en particular rayos solares. Esto es debido a que estas moléculas de colorante, debido a la aportación de energía en forma de luz, pasan a un estado excitado, que vuelven a abandonar al interrumpirse la aportación de energía, regresando a su estado inicial. A estos colorantes fotocrómicos pertenecen varios sistemas de piranos, que ya han sido descritos en el estado de la técnica, con diversos sistemas 15 básicos y sustituyentes.

Los piranos, y en particular los naftopiranos y los mayores sistemas anulares derivados de éstos son en la actualidad la clase más tratada de compuestos fotocrómicos. Pese a que se solicitó ya la patente en el año 1966 (US 3.567.605), no fue hasta los años 90 que se desarrollaron compuestos que parecían adecuados para su utilización para cristales de 20 gafas. Una clase de compuesto adecuada de piranos la constituyen por ejemplo los 2,2-diaril-2H-nafto[1,2b]piranos o los 3,3-diaril-3H-nafto[1,2b]piranos que, cuando están en forma excitada muestran varias coloraciones como amarillo, naranja o naranja rojizo.

25 Otra clase de compuestos fotocrómicos interesantes, los piranos de anillación superior, absorben ondas más largas debido a su mayor sistema anular y dan como resultado tonos rojos, violetas y azules. Pueden ser sistemas derivados de los 2H-nafto[1,2b]piranos o de los 3H-nafto[1,2b]piranos, que resultan por anillación en la cara f de los sistemas de naftopiranos correspondientes.

30 Actualmente, los compuestos fotocrómicos más prometedores son los diarilcromenos, en particular los naftopiranos o benzopiranos anillados heterocíclicos, sustituidos en posición 6 del benzopirano por un anillo fenílico o en general un anillo aromático o hetero aromático, que además es puenteado, en la posición 5 del benzopirano, por lo menos por un átomo de carbono, un átomo de oxígeno o de nitrógeno.

35 Si este puenteado sólo se realiza mediante un átomo, se obtiene un penta anillo anillado al benzopirano. Para un átomo de carbono, se encuentran ejemplos en US 5.645.767, US 5.723.072 así como 5.955.520 y para un átomo de oxígeno, en US 6.018.059.

40 En US 5.723.072 se puede anillar además a este sistema básico un anillo heterocíclico insustituido, monosustituido o disustituido en la cara g, h, i, n, o ó p del indenonaftopirano. Por consiguiente, se dan a conocer indeno[1,2-f]nafto [1,2-b]piranos con una gama de variación de posibles sustituyentes muy grande.

45 En WO 96/14596, WO/99/15518, US 5.645.767, WO 98/32037 y US 5.698.141 se dan a conocer colorantes de naftopirano indenoanillados fotocrómicos, derivados de 2H-nafto[1,2-b]pirano, las composiciones que los contienen así como un método para su fabricación. En US 5.698.141, este sistema básico puede llevar además anillado un anillo heterocíclico insustituido, monosustituido o disustituido en la cara g, h, i, n, o ó p del indenonaftopirano. La amplísima relación de sustituyentes comprende también espiro compuestos muy especiales, es decir sistemas con un grupo espiro hetero cíclico, donde se encuentra, además del espiro átomo en la posición 13 del sistema básico, un anillo de 5 a 8 lados, que contiene siempre dos átomos de oxígeno. Otra forma de realización del espiro anillo se encuentra en la solicitud japonesa 344762/2000.

50 Si este compuesto se genera con dos átomos, se obtiene un hexa anillo anillado con múltiples posibilidades sólo para C, O y N. En US 6.379.591 se describen compuestos con C=O y N=R (puente de lactama). En US 6.426.023 se dan a conocer compuestos con un puente CH₂-CH₂ insustituido así como un heterociclo anillado en posición 7,8 del benzopirano subyacente.

55 En US 6.506.538 se describen los compuestos carbocíclicos análogos, en los cuales los átomos H pueden ser sustituidos en el puente por OH, (C₁-C₆) alcoxi o dos átomos de H en un átomo de C por =O. Como alternativa, uno de los átomos de carbono en el puente de dos miembros puede sustituirse también por oxígeno. Estos compuestos, entre otros, se describen en WO 00/02884.

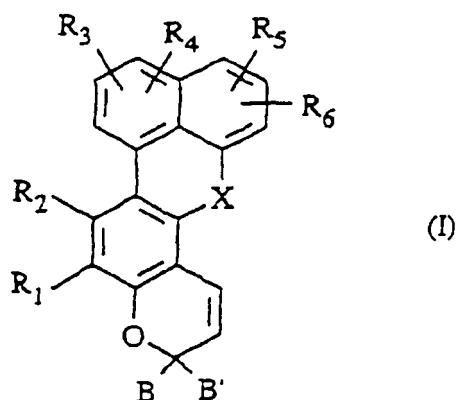
60 Si este compuesto se genera con tres átomos, se obtiene un hepta anillo anillado con múltiples posibilidades de variación incorporando hetero átomos. En US 6.558.583 se describen compuestos con un puente CH₂-CH₂-CH₂. También aquí pueden sustituirse los átomos H en el puente por OH, (C₁-C₆) alquilo o (C₁-C₆) alcoxi o dos átomos de hidrógeno en un átomo C por =O. Con una muestra de sustitución igual absorben ondas más cortas que los hexa anillos anillados.

En US 2004/0094753 se describen compuestos con puentes de 2 y 3 átomos. El puente de dos átomos (carbono) está anillado además con un carbo- o un hetero ciclo. El puente de tres átomos contiene tres átomos de C o dos átomos de C y un átomo de O sin anillación adicional. Ambos anillos pueden llevar múltiples sustituyentes.

- 5 Los diversos colorantes fotocrómicos disponibles en el estado de la técnica tienen sin embargo desventajas, que
 inciden negativamente en la comodidad de uso de la gafa, cuando se utilizan cristales protectores contra el sol. Los colorantes presentan de una parte, una absorción de onda larga no suficiente, tanto en estado excitado como no excitado. Por otra parte, suele existir también una sensibilidad demasiado elevada a la temperatura, en lo que al oscurecimiento se refiere, produciéndose por lo tanto al mismo tiempo un aclaramiento demasiado lento. Además, los colorantes
 10 disponibles en el estado de la técnica suelen poseer una duración de vida insuficiente. Debido a ello, los cristales protectores solares de este tipo sólo presentan una durabilidad reducida. Esto último se puede traducir en un fuerte amarilleamiento y/o en una rápida pérdida de rendimiento.

15 Lo que se pretende por lo tanto con la presente invención es ofrecer otros compuestos fotocrómicos que se caractericen, debido a la combinación de un máximo de absorción de onda larga de forma cerrada con borde empinado hacia la zona de onda larga visible, por una elevada capacidad de oscurecimiento, una reacción de aclaramiento muy rápida y una solidez a la luz muy buena.

- 20 Este problema se resuelve con los objetos mencionados en las reivindicaciones.
 20 En particular se presentan benzopiranos fotocrómicos de fórmula general (I):



40 donde

los restos R_1 , R_2 , R_3 , R_4 , R_5 y R_6 constituyen cada uno, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro del grupo α , que consta de un átomo de hidrógeno, un resto (C_1-C_6) -alquilo, un resto (C_1-C_6) -tioalquilo, un resto (C_3-C_7) -cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, como por ejemplo O o S, un resto (C_1-C_6) -alcoxi, un grupo hidroxi, un grupo trifluormetilo, bromo, cloro, flúor, un resto fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, nafnil o naftoxi insustituido, monosustituidos o disustituidos, pudiéndose elegir nuevamente los sustituyentes dentro del grupo α ;

50 o

los restos R_1 y R_2 , o R_3 y R_4 (cuando están en posición orto entre sí), o R_4 y R_5 , (siempre que estén en posición peri), o R_5 y R_6 (cuando están en posición orto entre sí), forman independientemente entre sí un grupo $-A-(CH_2)_k-D$ o un grupo $-A-(C(CH_3)_2)_k-D$ unido al anillo aromático con $k=1$ o 2 , donde A y D, independientemente entre sí, se eligen entre oxígeno, azufre, CH_2 , $C(CH_3)_2$ o $C(C_6H_5)_2$, donde este grupo $-A-(CH_2)_k-D$ puede llevar también anillado un anillo benzo; o

los restos R_1 y R_2 o R_3 y R_4 representan, independientemente entre sí un anillo benzo, pirido, nafto, benzofuro o benzotieno insustituido, monosustituido o disustituido, cuyos sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo α ;

X representa un puente mono o diatómico,

donde X, en el caso de un puente monoatómico, se elige entre O o CR_7R_8 , los restos R_7 y R_8 se eligen, independientemente entre sí dentro del grupo α o, mediante la incorporación del átomo de carbono espiro representan un anillo carbo- o heteromonocíclico de 3 a 8 miembros, que lleva eventualmente uno o más sustituyentes del grupo α , y pueden estar anillados al o a los sistemas anulares aromáticos o heteraromáticos, uno a tres, donde el o los sistemas anulares, se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo β , formado por benzol, naftalina, fenantreno, piridi-

ES 2 372 734 T3

na, quinolina, furano, tiofeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que pueden ser sustituidos a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , o, mediante la incorporación del átomo de carbono espiro representan un anillo carbo-bicíclico de 7 a 12 miembros o un anillo carbo-tricíclico de 7 a 12 miembros, que puede presentar, a su vez, uno, dos, tres o cuatro sustituyentes del grupo α ,

5 o donde X, en el caso de un puente de dos átomos, está formado por la agrupación -Y-Z-, donde Y y Z se eligen, independientemente entre sí, entre O, CR₉R₁₀ y CR₁₁R₁₂, donde los restos R₉ a R₁₂ se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo α , o R₉ y R₁₀ o R₁₁ y R₁₂, mediante la incorporación del átomo de carbono espiro representan un anillo carbo- o hetero-monocíclico de 3 a 8 miembros que lleva eventualmente uno o más sustituyentes del grupo α , y pueden estar anillados al o a los sistemas anulares aromáticos o heteraromáticos, uno a tres, donde el o los sistemas anulares, se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo β , formado por benzol, naftalina, fenantreno, piridina, quinolina, furano, tiofeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que pueden ser sustituidos a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , o R₉ y R₁₀ o R₁₁ y R₁₂, mediante la incorporación del átomo de carbono espiro representan un anillo carbo- bicíclico de 7 a 12 miembros o un anillo carbo-tricíclico de 7 a 12 miembros que puede presentar a su vez uno, dos, tres o cuatro sustituyentes del grupo α ,

10 15 o Y y Z están unidos entre sí mediante un resto cada uno, formando un anillo carbo-cíclico de 4 a 8 miembros y los miembros del anillo pueden llevar, independientemente entre sí, uno o más sustituyentes elegidos dentro del grupo α ;

20 entendiéndose que, en el caso de un puente de dos átomos, existe como máximo un sistema carbo- bi- o carbo-tricíclico y que Y y Z no pueden ser ambos O;

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

- 30 a) son restos arilo nosustituidos, mono sustituidos, di sustituidos y tri sustituidos, siendo el resto arilo un fenilo, un naftilo o fenantrilo;
- b) son restos heteroarilos no sustituidos, mono sustituidos y di sustituidos, siendo el resto heteroarilo: piridilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, 1,2,3,4-tetra hidro carbazolilo o julolidinilo;

35 40 45 donde los sustituyentes de los restos arilo o heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro del grupo α , definido anteriormente o del grupo X, que comprenden hidroxi, 2-fenil etil etenilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido en el anillo fenilo, (fenil imino) metileno no sustituido, mono sustituido o di sustituido en el anillo fenilo, amino, mono-(C₁-C₆)-alquil amino, Di-(C₁-C₆)-alquil amino, mono- y difenil amino no sustituido, mono sustituido o di sustituido en el anillo fenilo, piperidinilo, piperacinilo N-sustituido, pirrolidinilo, imidazo-lidinilo, pirazolidinilo, indolinilo. Morfolinilo, 2-6-dimetil morfolinilo, tiomorfolinilo, aza ciclo heptilo, aza ciclo octilo, feno tiacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, fenoxacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 2,3-dihidro-1,4-benzoxacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 1,2,3,4-tetra hidro iso quinolinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, fenacinalo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, carbazolilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 1,2,3,4-tetra hidro carbazolilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido y 10,11-dihidro dibenz[b,f]acepinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, donde el o los sustituyentes se pueden elegir a su vez entre (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, bromo, cloro o flúor;

50 55 o donde dos sustituyentes directamente contiguos representan una agrupación U-(CV₂)_p-W, donde se tiene p = 1, 2 o 3, y V puede ser hidrógeno, CH₃ o C₆H₅ y U y W pueden ser, independientemente entre sí, oxígeno, N-(C₁-C₆)-alquilo, N-C₆H₅, CH₂, C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂, donde dos o más átomos de carbono contiguos de esta agrupación U-(CV₂)_p-W pueden ser también, independientemente entre sí, parte de una sistema anular benzo anillado a la misma, que puede presentar a su vez uno o más sustituyentes, elegidos dentro del grupo α o del grupo X;

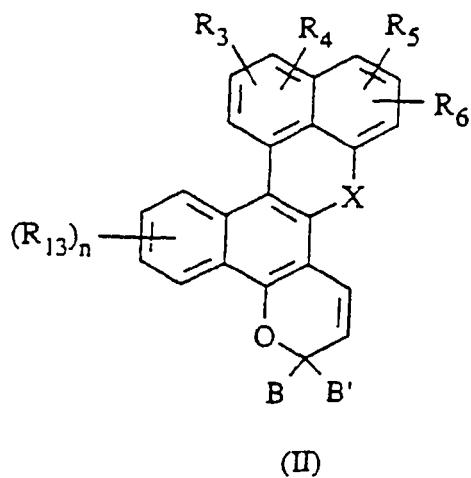
- 60 65 c) B y B' junto con el átomo de carbono contiguo del anillo pirano forman un resto de 9,10-dihidro antraceno, fluoreno, tioxanteno, xanteno, benzo-[b]fluoreno, 5H-dibenzo[a,d]ciclo hepteno o dibenzosuberona no sustituido, mono sustituido o disustituido o un resto de hidrocarburo saturado, que es (C₃-C₁₂) espiro mono cíclico, (C₇-C₁₂) espiro bi cíclico o (C₇-C₁₂) espiro tri cíclico, donde los sustituyentes de los ciclos insaturados se pueden elegir, independientemente entre sí, dentro del grupo α o del grupo X.

Los compuestos fotocrómicos derivados de benzopiranos, según la invención, en los cuales un aromato polinuclear 65 está enlazado con la posición 5 y 6 de un benzopirano, donde el enlace en posición 6 se realiza directamente y el enlace en posición 5 por medio de un puente de uno o dos átomos, se caracteriza por su buenísima duración así como su rápida velocidad de aclaramiento. Los compuestos según la invención muestran un máximo de absorción de onda notablemente más larga que los que no tienen esta unión de un aromato polinuclear a la posición 5 y 6. Los compuestos

según la invención muestran un equilibrio entre máximo de absorción, elevada capacidad de oscurecimiento, reacción de aclaramiento muy rápida y una muy buena solidez a la luz. Hay que destacar particularmente la elevada absorción molar en el sector de onda corta de la luz visible de 400 nm.

- 5 Las siguientes fórmulas generales (II) y/o (III) presentan benzopiranos fotocrómicos preferidos según la presente invención:

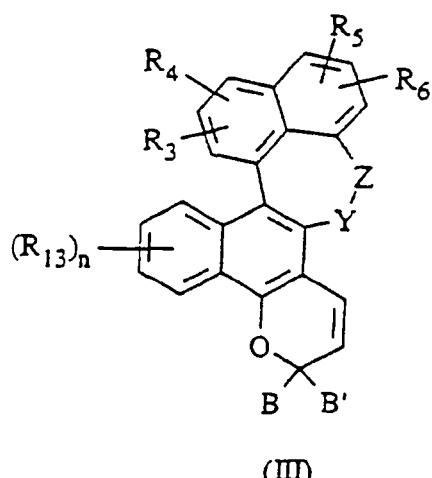
10



15

20

25



30

dónde X puede ser O o CR₇R₈, Y y Z son las definidas anteriormente y B, B', R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈, son los definidos anteriormente, R₁₃ se ha tomado del grupo α y n puede ser 0, 1, 2, 3 o 4.

35

Cuando B y B' pueden ser un resto de hidrocarburo saturado, que es C₃-C₁₂ espiro-monocíclico, C₇-C₁₂ espiro-bicíclico o C₇-C₁₂ espiro-tricíclico, todo experto entenderá por C₃-C₁₂ espiro-monocíclico, por serle más familiar, un anillo de 3 a 12 miembros. También conoce bien los sistemas C₇-C₁₂ espiro-bicíclicos. A modo de ejemplo, se pueden mencionar nuevamente norbornano, norborneno, 2,5-norbornadieno, norcarano y pinano. Como ejemplo de sistema C₇-C₁₂ espiro-tricíclico se puede citar el adamantano.

40

En otra forma preferida de realización, los restos B y B' se eligen, independientemente en sí, dentro del grupo α, como se ha definido anteriormente.

45

Los sustituyentes del grupo del grupo X, que presentan átomos de nitrógeno o llevan grupos amino, están unidos mediante ellos al resto fenilo, naftilo y/o fenantrilo del grupo a).

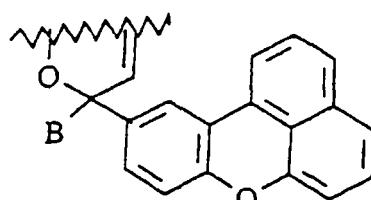
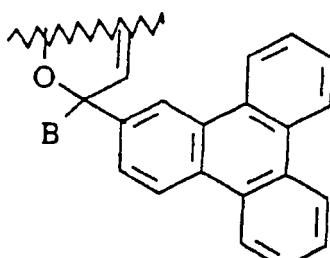
50

Cuando respecto de los sustituyentes del grupo X, que pueden estar unidos al resto fenilo, naftilo y/o fenantrilo del grupo a) para los restos B y/o B', dos o más átomos de carbono contiguos de esta agrupación U-(CV₂)_p-W pueden ser también, independientemente entre sí, parte de una sistema anular benzo anillado, esto significa entonces que los dos átomos de carbono metíleno (-CH₂-CH₂-) forman parte de un sistema anular anillado. Cuando por ejemplo dos o tres anillos benzo están anillados, se pueden tener por ejemplo aquí las siguientes unidades estructurales indicadas a continuación

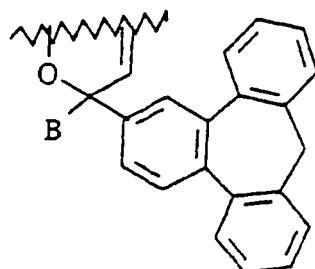
55

60

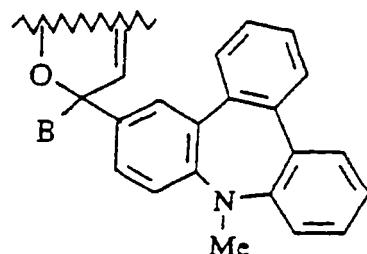
65



5



10



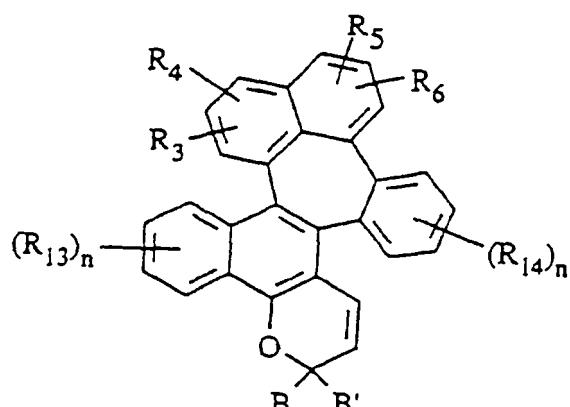
No obstante, es evidente que puede haber sólo un anillo benzo anillado por dos átomos de carbono contiguos de esta agrupación U-(CV₂)_p-W.

15

Cuando en las fórmulas (I) y/o (III), Y y Z están unidos entre sí mediante un resto con la formación de un anillo carbo-cíclico de 4 a 8 miembros, puede haber por ejemplo compuestos según la fórmula (IV), como se indica a continuación, donde B, B', R₃, R₄, R₅, R₆, R₇ y R₈ son los definidos anteriormente, R₁₃ y R₁₄ se han tomado del grupo α y n puede ser, independientemente entre sí, 0, 1, 2, 3 o 4.

20

25



30

35

(IV)

40

En una forma de realización preferida según la presente invención X puede ser en la fórmula (I) un puente de dos átomos Y-Z, elegido entre O, CH₂ o Cme₂.

En otra forma de realización preferida según la presente invención X puede ser en la fórmula (I) un puente de dos átomos Y-Z, elegido entre CH₂-CH₂, O-CH₂, CH₂-O o un benzo-anillado.

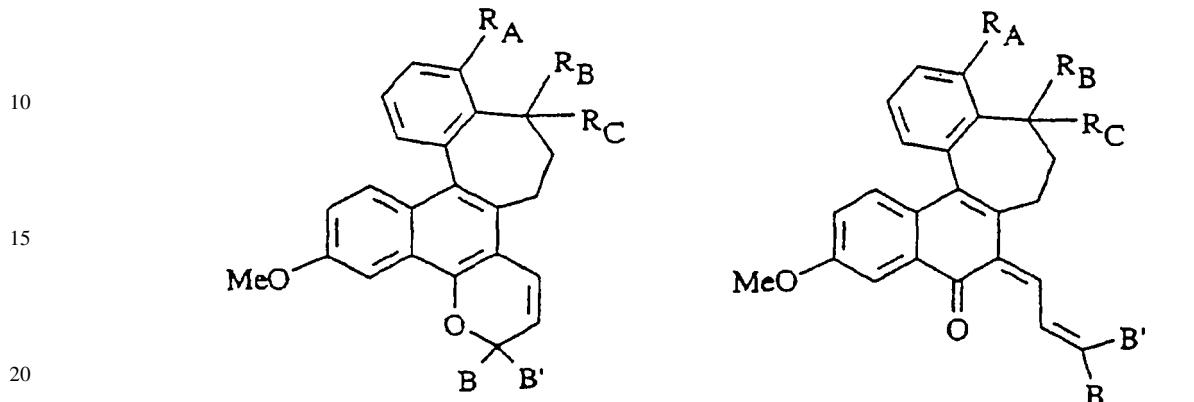
Comparado con el estado de la técnica (US 6.506.538 o US 6.558.583 para puentes carbo-cílicos así como WO 00/02884 para puentes con oxígeno), donde un resto benzol (sustituido) está puenteado con el cuerpo básico de benzopirano, los compuestos según la invención - con los mismos sustituyentes B y B' - presentan una banda de absorción de onda notablemente más larga tanto en estado no excitado así como excitado. Una absorción de onda más larga en estado no excitado presenta dos ventajas importantes al incorporar los colorantes fotocrómicos, por ejemplo en cristales de plástico para gafa. Por una parte, los compuestos según la invención reaccionan también cuando, en condiciones atmosféricas desfavorables sólo incide luz solar UV de onda muy larga (a partir de 380 nm). En la figura 1 se ve que los compuestos según la invención en la forma no excitada, para longitudes de onda superiores a 370 nm, tienen una absorción mucho más intensa que en los compuestos del estado de la técnica. Además, los compuestos fotocrómicos según la invención presentan también en condiciones desfavorables una capacidad de oscurecimiento muy buena. Por otra parte, se consigue con ello automáticamente una protección completa contra UV, hasta 400 nm, ya que los compuestos según la invención absorben completamente la luz incidente UV - en la fabricación de cristales protectores contra el sol no hace falta añadir absorbentes UV. Esto es una gran ventaja ya que los absorbentes US añadido absorben siempre también una parte de la luz que produce la excitación, de forma que los cristales con absorbente UV se oscurecen siempre menos que los que no los tienen.

La estructura de los compuestos según la invención representados en la figura 1 así como sus máximos de absorción de ondas más largas en la forma excitada se puede ver en la siguiente tabla 1 (comparado con el estado de la técnica de US 6.558.583):

TABLA 1

Máximos de absorción de ondas más largas en estado excitado

5



No excitado (incoloro)

Excitado (de color)

A) Estado de la técnica (US 6.558.583)

R_A	R_B	R_c	B	B'	λ_{\max} (excitado)
H	H	H	Fenilo	4-(N-morfolinil)fenilo	555 nm

B) Compuestos según la invención

Comp.	R_A R_B R_c	B	B'	λ_{\max} (excitado)
1)	Benzo-Anillado*	Fenilo	4-(N-morfolinil)fenilo	580 nm
2)	Benzo-Anillado *	Fenilo	4-(N-morfolinil)fenilo	580 nm

* el benzo-anillado del compuesto según la invención 1) presenta todavía un sustituyente metoxi en posición orto hasta el puente hepto anillo, el del compuestos según la invención 2) un sustituyente metilo.

60

Para medir las propiedades de los colorantes fotocrómicos según la invención así como del compuesto del estado de la técnica (ver más arriba) se disolvieron 500 ppm del colorante en una matriz de monómero acrílico y se polymerizó térmicamente después de añadir un iniciador de polymerización, con la ayuda de un programa de temperaturas. Las propiedades de transmisión de los cristales de plástico así fabricados se sometieron seguidamente a medición según DIN EN ISO 8980-3.

ES 2 372 734 T3

Los compuestos según la invención pueden utilizarse en materiales y/o objetos de plástico de cualquier tipo y forma para toda una serie de aplicaciones, para las cuales tiene importancia el comportamiento fotocrómico. Para ello se puede utilizar un colorante según la invención o una mezcla de dichos colorantes. Por ejemplo, los colorantes de benzopirano fotocrómicos según la invención se pueden utilizar en lentes, en particular lentes oftálmicas, cristales para gafas de todo tipo, como por ejemplo gafas para esquí, gafas de sol, gafas de moto, viseras de cascos protectores y similares. Ademas, los benzopiranos fotocrómicos según la invención se pueden utilizar también por ejemplo como protección solar en vehículos y estancias, en forma de ventanas, paneles de protección, cubiertas, tejados o similares.

Para la fabricación de estos objetos fotocrómicos, los benzopiranos fotocrómicos según la invención se pueden aplicar o incorporar a un material polímero, como un material plástico orgánico, mediante diversos métodos descritos en el estado de la técnica, que se mencionan en WO 99/15518.

Se distinguen aquí los llamados métodos de coloración de masa y coloración de superficie. Un método de coloración de masa comprende por ejemplo la disolución o dispersión del compuesto o de los compuestos fotocrómicos según la presente invención en un material de plástico, por ejemplo, añadiendo el/los compuesto/s fotocrómico(s) a un material monómero, antes de realizar la polimerización. Otra posibilidad de fabricar un objeto fotocrómico consiste en incorporar el o los materiales plásticos con el/los compuesto/s fotocrómico/s sumergiendo el material plástico en una solución caliente, o por ejemplo también un método de termotransferencia. El/los compuesto/s fotocrómico/s se puede/n prever también en forma de una capa separada entre capas contiguas del material plástico, por ejemplo como parte de una lámina polímera. También se puede aplicar el/los compuesto/s fotocrómico/s como parte de una capa que se encuentra sobre la superficie del material plástico. La expresión "incorporar" se refiere a la migración de el/los compuesto/s fotocrómico/s en el material plástico, por ejemplo, por transferencia con disolvente del/de los compuesto/s fotocrómico/s en una matriz polímera, la transferencia en fase de vapor o cualquier otro proceso similar de difusión superficial. Afortunadamente, estos objetos fotocrómicos como cristales para gafa, no sólo se pueden fabricar mediante la coloración usual básica, sino también, de igual modo, mediante la coloración superficial, obteniéndose sorprendentemente, una tendencia menor a la migración en la última variante. Esto resulta particularmente ventajoso en las etapas siguientes de afinación, ya que - por ejemplo con un recubrimiento anti-reflejo, debido a la menor retrodifusión en vacío, se reduce drásticamente la presencia de desprendimientos de capa y defectos similares.

En total, sobre la base de los benzopiranos fotocrómicos según la invención, se pueden aplicar sobre el material plástico o incorporar al mismo cuantas coloraciones compatibles se dese (compatibles desde el punto de vista químico y en cuanto al color), para satisfacer puntos de vista estéticos así como también aspectos medicinales ó de moda. El o los colorantes elegidos específicamente pueden variar por lo tanto en función de los efectos deseados así como de las exigencias.

Los compuestos fotocrómicos según la invención se pueden fabricar según el esquema de síntesis que se da a continuación a modo de ejemplo, como se puede apreciar en la figura 2.

En una primera etapa, se someten unos derivados correspondientes de anhídrido succínico a una reacción Friedel-Crafts con 1,2-etileneno adecuadamente sustituido (Etapa (i)). Se protege a continuación el grupo -COOH del intermedio resultante y dicho intermedio se somete a una adición Michael con derivados de naftalina sustituidos (Etapa (ii)). Tras quitar el grupo de protección de ácido carboxílico, se forman vía ciclización intramolecular mediante ácido fosfórico intermedios sustituidos (Etapa (iii)). A continuación, estos intermedios sustituidos se hacen reaccionar con derivados de 2-propin-1-ol adecuadamente sustituidos según la etapa (iv)) hasta obtener los compuestos según la invención.

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Benzopiranos fotocrómicos de fórmula general (III)

5

10

15

20

25 donde

los restos R₃, R₄, R₅ y R₆ constituyen cada uno, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro del grupo α, que consta de un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆)-alquilo, un resto (C₁-C₆)-tioalquilo, un resto (C₃-C₇)-cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, como por ejemplo O o S, un resto (C₁-C₆)-alcoxi, un grupo hidroxi, un grupo trifluormetilo, bromo, cloro, flúor, un resto fenilo, fenoxi, bencilo, benciloxi, naftil o naftoxi insustituido, monosustituido o disustituido, pudiéndose elegir nuevamente los sustituyentes dentro del grupo α;

o

35 los restos R₃ y R₄, o R₄ y R₅, o R₅ y R₆ forman independientemente entre sí un grupo -A-(CH₂)_k-D o un grupo -A-(C(CH₃)₂)_k-D unido al anillo aromático con k= 1 o 2, donde A y D, independientemente entre sí, se eligen entre oxígeno, azufre, CH₂, C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂, y donde este grupo -A-(CH₂)_k-D puede llevar también anillado un anillo benzo; o

40 los restos R₃ y R₄ o R₅ y R₆ representan, independientemente entre sí un anillo benzo, pirido, nafto, benzofuro o benzotieno insustituido, monosustituido o disustituido, cuyos sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo α;

R₁₃ se elige dentro del grupo α, y n es 0, 1, 2, 3, o 4;

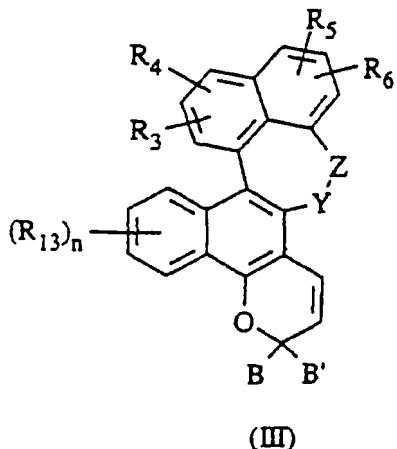
45 donde Y y Z se eligen, independientemente entre sí, entre O, CR₉R₁₀ y CR₁₁R₁₂, donde los restos R₉ a R₁₂ se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo α, o R₉ y R₁₀ o R₁₁ y R₁₂, mediante la incorporación del átomo de carbono espiro representan un anillo carbo- o hetero-monocíclico de 3 a 8 miembros que lleva eventualmente uno o más sustituyentes del grupo α, y pueden estar anillados al o a los sistemas anulares aromáticos o heteraromáticos, uno a tres, donde el o los sistemas anulares, se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo β, formado por benzol, naftalina, fenantreno, piridina, quinolina, furano, tiofeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que pueden ser sustituidos a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α, o R₉ y R₁₀ o R₁₁ y R₁₂, mediante la incorporación del átomo de carbono espiro representan un anillo carbo- bicíclico de 7 a 12 miembros o un anillo carbo-tricíclico de 7 a 12 miembros que puede presentar a su vez uno, dos, tres o cuatro sustituyentes del grupo α,

55 55 o Y y Z están unidos entre sí mediante un resto cada uno, formando un anillo carbo-cíclico de 4 a 8 miembros y los miembros del anillo pueden llevar, independientemente entre sí, uno o más sustituyentes elegidos dentro del grupo α;

60 entendiéndose que existe como máximo un sistema carbo- bi- o carbo-tricíclico y que Y y Z no pueden ser ambos O; y

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

65 a) son restos arilo no sustituidos, mono sustituidos, di sustituidos y tri sustituidos, siendo el resto arilo un fenilo, un naftilo o fenantrilo;



ES 2 372 734 T3

- b) son restos heteroarilos no sustituidos, mono sustituidos y di sustituidos, siendo el resto heteroarilo: piridilo, furanilo, benzo furanilo, tienilo, benzo tienilo, 1,2,3,4-tetra hidro carbazolilo o julolidinilo;

5 donde los sustituyentes de los restos arilo o heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro del grupo α , definido anteriormente o del grupo X, que comprende hidroxi, 2-fenil etil etenilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido en el anillo fenilo, (fenil imino) metileno no sustituido, mono sustituido o di sustituido en el anillo fenilo, amino, mono-(C₁-C₆)-alquil amino, Di-(C₁-C₆)-alquil amino, mono- y difenil amino no sustituido, mono sustituido o di sustituido en el anillo fenilo, piperidinilo, piperacinilo N-sustituido, pirrolidinilo, imidazo-lidinilo, pirazolidinilo, indolinilo, morfolinilo, 2-6-dimetil morfolinilo, tiomorfolinilo, aza ciclo heptilo, aza ciclo octilo, feno tiacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, fenoxacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 1,2,3,4-tetra hidro quinolinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 2,3-dihidro-1,4-benzoxacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 1,2,3,4-tetra hidro iso quinolinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, fenacinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, carbazolilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, 1,2,3,4-tetra hidro carbazolilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido y 10,11-dihidro dibenz[b,f]acepinilo no sustituido, mono sustituido o di sustituido, donde el o los sustituyentes se pueden elegir a su vez entre (C₁-C₆)-alquilo, (C₁-C₆)-alcoxi, bromo, cloro o flúor;

20 10 o donde dos sustituyentes directamente contiguos representan una agrupación U-(CV₂)_p-W, donde se tiene p = 1, 2 o 3, y V puede ser hidrógeno, CH₃ o C₆H₅ y U y W pueden ser, independientemente entre sí, oxígeno, azufre, N-(C₁-C₆)-alquilo, N-C₆-H₅, CH₂, C(CH₃)₂ o C(C₆H₅)₂, donde dos o más átomos de carbono contiguos de esta agrupación U-(CV₂)_p-W pueden ser también, independientemente entre sí, parte de una sistema anular benzo anillado a la misma, que puede presentar a su vez uno o más sustituyentes, elegidos dentro del grupo α o del grupo X; o

- 25 15 c) B y B' junto con el átomo de carbono contiguo del anillo pirano forman un resto de 9,10-dihidro antraceno, fluoreno, tioxanteno, xanteno, benzo-[b]fluoreno, 5H-dibenzo[a,d]ciclo hepteno o dibenzo suberona no sustituido, mono sustituido o disustituido o un resto de hidrocarburo saturado, que es (C₃-C₁₂) espiro mono cíclico, (C₇-C₁₂) espiro bi cíclico o (C₇-C₁₂) espiro tri cíclico, donde los sustituyentes de los ciclos insaturados se pueden elegir, independientemente entre sí, dentro del grupo α o del grupo X.

30 20 2. Benzopiranos fotocrómicos según la reivindicación 1, donde el puente de dos átomos Y-Z se elige entre CH₂-CH₂, O-CH₂, CH₂-O o un benzo-anillado.

35 25 3. Benzopiranos fotocrómicos según la reivindicación 1 o 2, donde los restos R₉ y R₁₀ o R₁₁ y R₁₂ representan un anillo carbo-cíclico de 5 a 8 miembros, con inclusión del átomo de carbono espiro, anillo que puede presentar, a su vez, uno, dos, tres o cuatro sustituyentes elegidos dentro del grupo α , pudiendo estar anillado al anillo carbo-cíclico de uno a tres anillos benzo, que pueden presentar, a su vez, uno o dos sustituyentes elegidos dentro del grupo α .

40 30 4. Benzopiranos fotocrómicos según la reivindicación 1, donde los sistemas C₇-C₁₂-espiro-bi cíclicos mencionados para R₉ a R₁₂ y B y B', se eligen entre norbornano, norborneno, 2,5-norbornadieno, norcarano y pinano y el sistema espiro tri-cíclico se elige a partir del adamantano, pudiendo presentar a su vez los espiro-sistemas antes citados uno, dos, tres o cuatro sustituyentes, elegidos dentro del grupo α .

45 35 5. Benzopiranos fotocrómicos según una de las reivindicaciones 1 a 4, donde B y B' se eligen independientemente entre sí dentro del grupo a).

50 40 6. Aplicación de los benzopiranos fotocrómicos según una de las reivindicaciones 1 a 5 en materiales plásticos.

55 45 7. Aplicación según la reivindicación 6, donde el material plástico es una lente oftálmica.

60 55

65

Fig. 1:

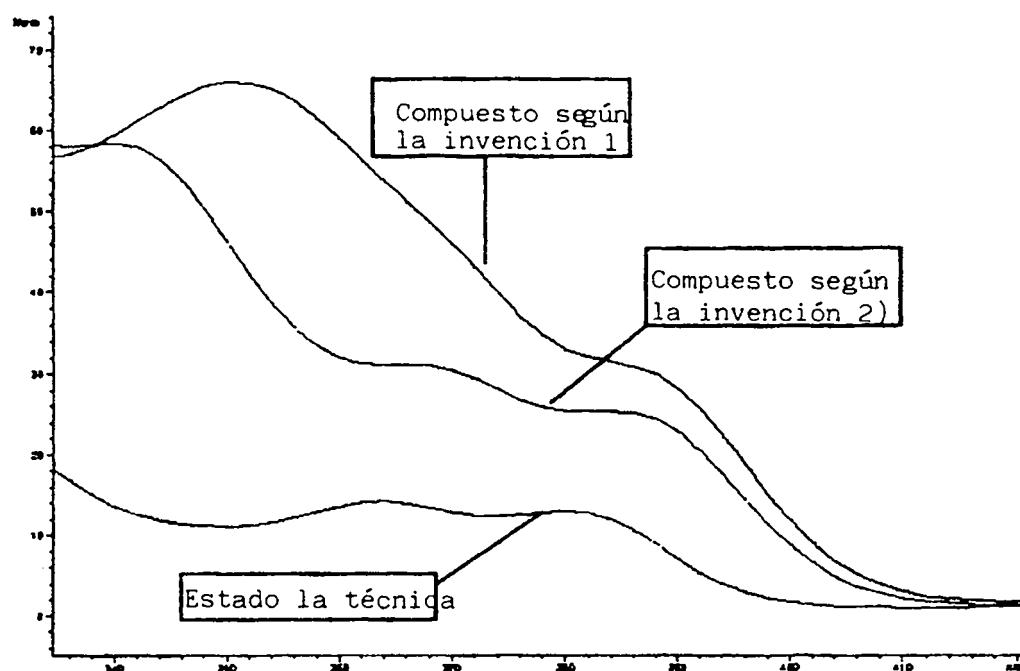


Fig. 2

