

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 258**

51 Int. Cl.:
C07D 311/78 (2006.01)
C08F 2/44 (2006.01)
C08F 2/46 (2006.01)
C09K 9/02 (2006.01)
G02C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07707549 .7**
96 Fecha de presentación: **22.01.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **1978022**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.10.2008**

54 Título: **COMPUESTO DE CROMENO.**

30 Prioridad:
25.01.2006 JP 2006016920
03.07.2006 JP 2006183502

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
TOKUYAMA CORPORATION
1-1, MIKAGE-CHO
SHUNAN-SHI, YAMAGUCHI 745-8648, JP

72 Inventor/es:
IZUMI, Shinobu y
TAKENAKA, Junji

74 Agente/Representante:
Manresa Val, Manuel

ES 2 376 258 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 cromoeno.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a nuevos compuestos de cromoeno y a la utilización de los compuestos de cromoeno.

10 **Técnicas anteriores**

El fotocromismo es una acción reversible de un compuesto que cambia rápidamente de color cuando se ve irradiado con luz que comprende rayos ultravioleta, tal como la luz solar o la luz de una lámpara de mercurio, y recupera su color inicial cuando no se continúa irradiando con luz y se dispone en una zona oscura. Los compuestos que presentan las propiedades anteriores se denominan compuestos fotocromicos y se utilizan como material de las lentes fotocromicas de plástico.

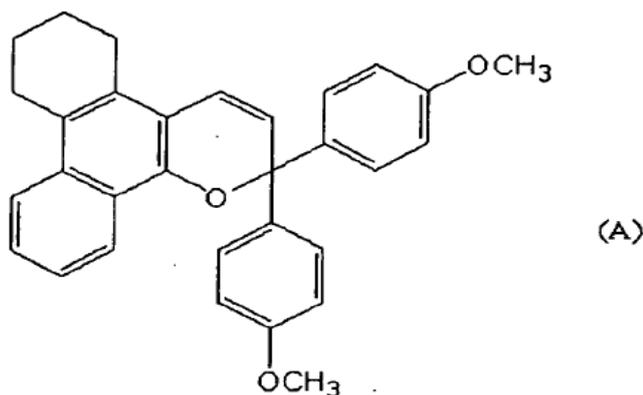
El compuesto fotocromico utilizado en la aplicación anterior ha de presentar unas propiedades tales como:

- (1) El compuesto presenta un grado de coloración reducido (coloración inicial reducida) en una región de luz visible antes de irradiarse con rayos ultravioleta;
- (2) El compuesto presenta un grado de coloración elevado (al que de ahora en adelante se hará referencia como densidad de color) cuando se irradia con rayos ultravioleta;
- (3) El compuesto permite que la densidad de color aumente hasta la saturación con una velocidad elevada, es decir, presenta una sensibilidad elevada de desarrollo del color una vez se ha irradiado con rayos ultravioleta;
- (4) El compuesto vuelve a su estado inicial con una velocidad elevada (a la que de ahora en adelante se hará referencia como velocidad de decoloración) cuando ya no se continúa irradiando con rayos ultravioleta;
- (5) El compuesto presenta una elevada resistencia a la repetición de la acción reversible mediante la luz; y
- (6) El compuesto se disuelve bien en el material principal que se utiliza o, concretamente, el compuesto se disuelve muy densamente en una composición monomérica que constituye el material principal una vez se ha endurecido.

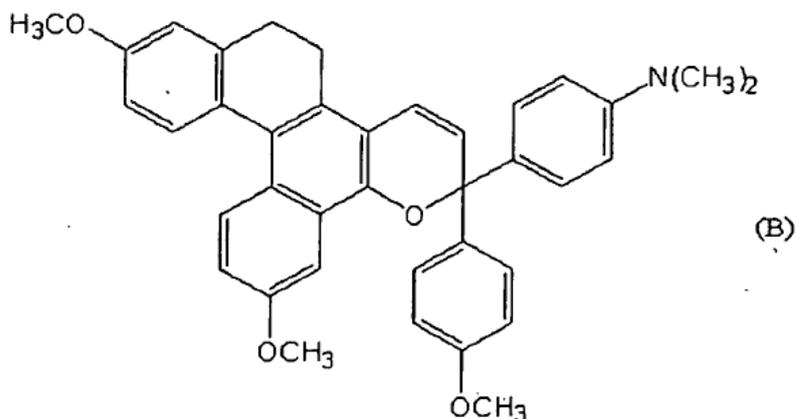
Además, se ha pretendido que las lentes fotocromicas de plástico desarrollen un color de un matiz neutro tal como el marrón o el ámbar como tono de color en el estado de color en desarrollo. Por lo tanto, qué color desarrollará el compuesto fotocromico constituye un factor muy importante, como era de esperar.

Quando el tono de color pretendido no se puede obtener utilizando un compuesto único fotosensible, el tono de color se ajusta mezclando entre sí una pluralidad de compuestos fotocromicos que se desarrollan distintos tonos de color. En este caso, es importante que los compuestos individuales que se mezclan entre sí presenten unas propiedades excelentes y, además, que el conjunto de compuestos (mezcla) mantenga un equilibrio de las propiedades.

Desde el punto de vista de ajustar el tono de color, es importante utilizar un compuesto fotocromico que por sí mismo desarrolle un color amarillo o un tono neutro. En el caso del compuesto anterior, la técnica anterior 1 da a conocer un compuesto cromoeno [compuesto (A)], representado por la siguiente fórmula (A), y la técnica anterior 2 da a conocer un compuesto cromoeno [compuesto (B)], representado por la siguiente fórmula (B). Según dichas técnicas anteriores, las lentes fotosensibles de plástico que presentan propiedades fotocromicas favorables se obtienen utilizando una composición endurecible que se obtiene disolviendo los compuestos fotocromicos anteriores en un monómero polimerizable por radicales y por moldeo (polimerización en molde) de la composición endurecible para endurecerse mediante termopolimerización por radicales.



5
10
15



20
25
30
35
40

El procedimiento de producción de las lentes fotocromicas de plástico mediante polimerización en molde utilizada en las técnicas anteriores 1 y 2 (denominado asimismo método "en masa" o método de amasado) es un procedimiento representativo de la producción de lentes fotocromicas de plástico que supone, sin embargo, una limitación en lo que se refiere al tipo de monómeros polimerizables que se pueden utilizar para obtener unas propiedades fotocromicas favorables.

En los últimos años, se ha centrado la atención en un procedimiento de recubrimiento como un método de producción de lentes fotocromicas de plástico sin la limitación anterior (véase la técnica anterior 3). Según el procedimiento de recubrimiento, un agente de recubrimiento que comprende una composición polimerizable y endurecible que contiene un compuesto fotocromico se aplica sobre la superficie del material de la lente y el recubrimiento aplicado se endurece para constituir una capa fotocromica destinada a proporcionar la propiedad fotocromica al material de la lente. Por lo tanto, si se obtiene una adherencia favorable del recubrimiento, no existe, en principio, limitación alguna en el material de la lente.

[Técnica anterior 1] Pat. US n.º 5.783.116

[Técnica anterior 2] Folleto de la patente internacional abierta al público WO00/15628

[Técnica anterior 3] Folleto de la patente internacional abierta al público WO03/011967

Descripción de la invención

40
45
50

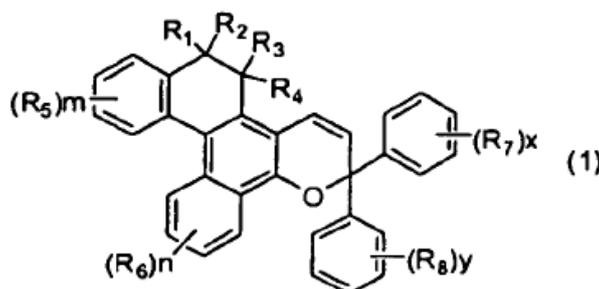
Asimismo, según el procedimiento de recubrimiento, el tono de color que se ajusta del mismo modo que el procedimiento masivo y es importante utilizar un compuesto fotocromico que desarrolle un color amarillo o un tono neutro por sí mismo. Sin embargo, cuando los compuestos anteriores (A) y (B) se utilizan en el procedimiento de recubrimiento, queda claro que no se puede obtener una capa de recubrimiento fotocromico favorable.

Por lo tanto, constituye un objetivo de la presente invención proporcionar un compuesto fotocromico que se pueda utilizar en el procedimiento de recubrimiento sin problema alguno y desarrolle un color amarillo o un tono neutro por sí mismo.

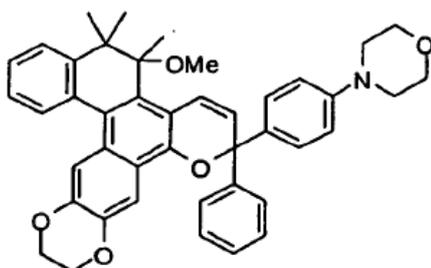
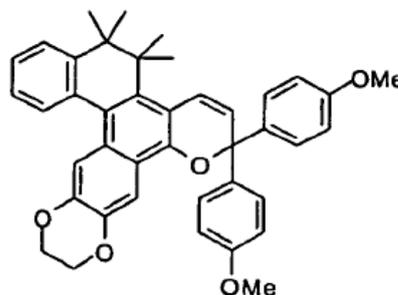
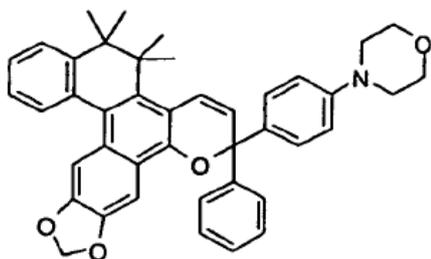
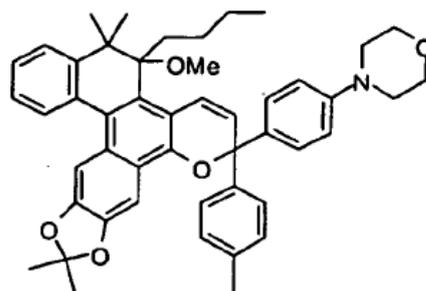
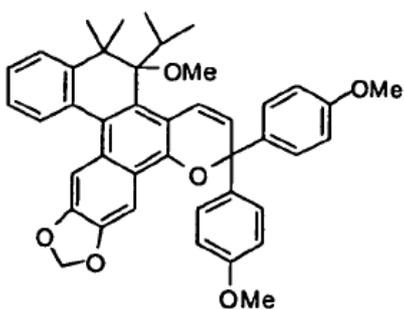
Según la presente invención, se proporciona un compuesto de cromeno, estando el compuesto:

(a) representado por la siguiente fórmula (1),

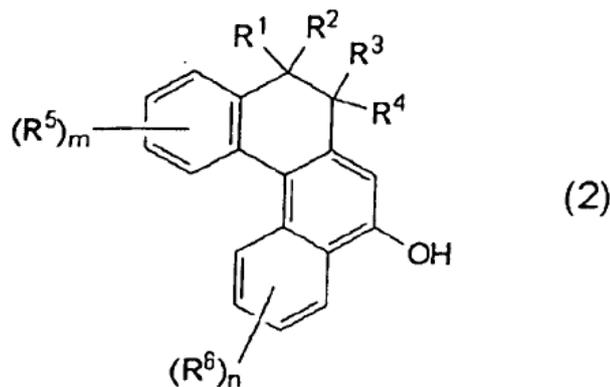
55
60
65



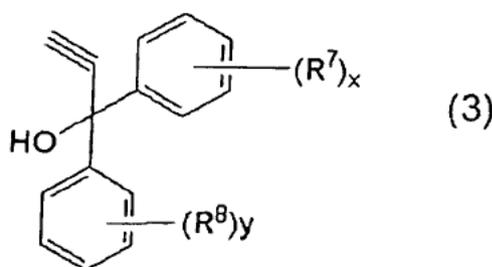
en la que R¹ y R² son, respectivamente, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi o arilo;
 R³ y R⁴ son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi grupos o grupos arilo;
 y R¹ y R², o R³ y R⁴ pueden estar unidos entre sí para formar un anillo,
 R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógenos, grupos halogenalquilo o grupos halogenoalcoxi,
 m y n son, respectivamente, números enteros comprendidos entre 0 y 4, y
 x e y son, respectivamente, números enteros comprendidos entre 0 y 5; o
 (b) por una de



Asimismo, la presente invención proporciona un procedimiento para producir un compuesto de cromeno tal como se ha definido anteriormente, que comprende hacer reaccionar un derivado del naftol de fórmula (2)



20 en la que R^1 a R^6 , m y n son tal como se ha definido anteriormente, con un derivado de un alcohol propargílico de fórmula (3)



35 en la que R^7 , R^8 , x e y son tal como se ha definido anteriormente, en presencia de un catalizador ácido.

Según la presente invención, se proporciona además una composición endurecible fotocromática que comprende un monómero polimerizable y el compuesto de cromeno anterior.

Se pretende que la composición endurecible fotocromática comprenda además un iniciador de la fotopolimerización.

Según la presente invención, se proporciona además un artículo óptico que comprende un material óptico y una película de peso molecular elevado realizado en por lo menos una superficie del material óptico, presentando la película de un peso molecular elevado el compuesto de cromeno anterior disperso en la misma. En dicho artículo óptico, se pretende que la película de peso molecular elevado se obtenga endureciendo la composición endurecible fotocromática que contiene un iniciador de la fotopolimerización mediante fotopolimerización por radicales.

De mismo modo que los compuestos anteriores (A) y (B), el compuesto de cromeno de la presente invención presenta una estructura básica en la que un anillo de 6 elementos se condensa de tal modo que comparten un átomo de carbono en la quinta posición y un átomo de carbono en la sexta posición de la cadena principal del 2H-benzo[h]cromeno. Sin embargo, a diferencia de los compuestos convencionales anteriores (A) y (B), el compuesto de cromeno de la presente invención presenta un sustituyente particular enlazado al anillo de 6 elementos y exhibe unos efectos excelentes que se describirán posteriormente debido a la presencia del sustituyente anterior. Las técnicas anteriores 1 y 2, mencionadas anteriormente, describen unas fórmulas generales que comprenden el compuesto de cromeno de la presente invención, pero no dan a conocer ningún compuesto concreto que se corresponda con el compuesto de cromeno de la presente invención a la que se enlaza el sustituyente particular anterior. Por lo tanto, el compuesto de cromeno de la presente invención es un compuesto nuevo.

Cuando una capa de recubrimiento fotosensible que contiene un compuesto fotocromático se realiza en la superficie de un material óptico (por ejemplo, una lente) mediante el procedimiento de recubrimiento, existe un límite en la cantidad de compuesto fotocromático que se disuelve en la sustancia de recubrimiento. Para obtener una densidad de color suficiente, por lo tanto, se ha de realizar la capa de recubrimiento fotosensible con un espesor comprendido, por ejemplo, entre 30 y 50 μm . La sustancia de recubrimiento es esquidó. A fin de endurecer la capa de la sustancia de recubrimiento aplicada sobre la superficie de una forma curvada, tal como un material de la lente que mantenga el espesor sin irregularidades en dicho espesor, resulta ventajoso, por lo tanto, utilizar la fotopolimerización por radicales que presenta un índice de endurecimiento elevado.

Aunque se aclaró por primera vez mediante el estudio de los presentes inventores, sin embargo, cuando se trata de polimerizar y endurecer la composición fotopolimerizable por radicales que contiene el compuesto anterior (A) o el

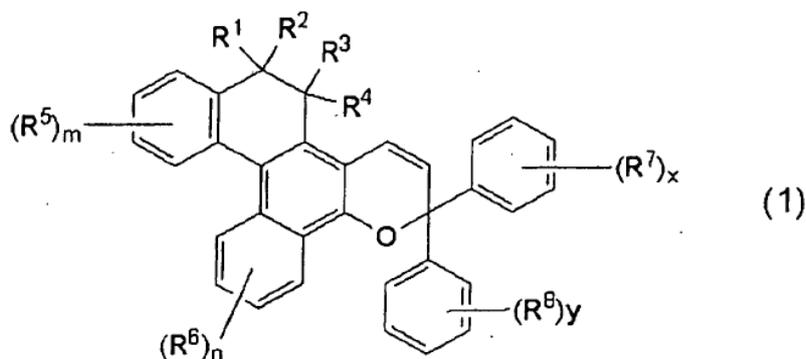
compuesto anterior (B) irradiando con luz, el compuesto reacciona fácilmente con el iniciador de la fotopolimerización por radicales para impedir la polimerización y el endurecimiento del monómero polimerizable y, además, experimenta la descomposición por sí mismo para disminuir en gran medida la propiedad fotocromática. Este fenómeno se debe probablemente a una diferencia en el tipo de iniciador de la polimerización a pesar de que no se produce en el momento de la termopolimerización por radicales.

Por otro lado, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta una estructura básica en común con los compuestos mencionados anteriormente (A) y (B), es decir, presenta una estructura en la que un anillo de 6 elementos se condensa de tal modo que comparte un átomo de carbono en la quinta posición y un átomo de carbono en la sexta posición de la cadena principal del 2H-benzo[h]cromeno con un sustituyente particular que se enlaza al anillo de 6 elementos. Por lo tanto, el compuesto de cromeno de la presente invención dispone de una estabilidad notablemente mejorada al mismo tiempo que presenta unas propiedades fotocromáticas excelentes, reacciona en poca cantidad con el iniciador de la polimerización óptica y por radicales incluso cuando se irradia con luz en presencia del iniciador de la polimerización óptica y por radicales radical, y permite realizar un recubrimiento que presenta unas propiedades fotocromáticas favorables. Además, incluso cuando se endurece mediante la termopolimerización por radicales al añadirse a, por ejemplo, un monómero polimerizable, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta una resistencia a los ciclos de repetición superior a las propiedades fotocromáticas cuando se utilizan los compuestos anteriores (A) y (B).

El compuesto de cromeno de la presente invención presenta el efecto excelente anterior debido a que la estructura básica anterior (cadena principal) contribuye a que presente los mismos efectos que los compuestos (A) y (B) con respecto al tono de color desarrollado y a las propiedades fotocromáticas y, además, debido a que un sustituyente particular se une al anillo de 6 elementos de la estructura básica, existe únicamente uno o un cero grupos metileno (-CH₂-) que son susceptibles de ser atacados por un radical presente en el anillo de 6 elementos. Como resultado de ello, se ha mejorado notablemente la estabilidad. Es decir, los compuestos (A) y (B) presentan dos grupos metileno en el anillo de 6 elementos y, por lo tanto, presentan una baja estabilidad, reaccionan con el iniciador de la fotopolimerización y perjudican a las propiedades fotocromáticas.

Mejor modo de realizar la presente invención

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



En la fórmula anterior (1), R¹ y R² son, respectivamente, (i) átomos de hidrógeno, (ii) grupos hidroxilo, (iii) grupos alquilo, (iv) grupos cicloalquilo, (v) grupos alcoxi, (vi) grupos aralquilo, (vii) aralcoxi grupos o (viii) grupos arilo y R₃ y R₄ son (ii), (iii), (iv), (v), (vi), (vii) o (viii). En este caso, de R¹ a R⁴ pueden ser iguales o distintos entre sí. Además, R¹ y R² se pueden enlazar entre sí para formar (ix) un anillo, o R³ y R⁴ se pueden enlazar para formar (x) un anillo.

Si tres o más de R¹ a R⁴ son átomos de hidrógeno, disminuye la estabilidad y no se alcanza el efecto de la presente invención. Desde el punto de vista del efecto, se pretende que R¹ y R² no sean simultáneamente átomos de hidrógeno (es decir, ningún grupo de metileno (>CH₂) se encuentre presente en el anillo de 6 elementos al que se enlazan R¹ a R⁴) y se pretende aún más que por lo menos tres de R¹ a R⁴ no sean átomos de hidrógeno.

No existe ninguna limitación particular alguna para R¹ a R⁴, que son (iii) grupos alquilo. Generalmente, sin embargo, se prefieren los grupos alquilo con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 9. Los ejemplos preferidos de grupo alquilo comprenden el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo sec-butilo y el grupo terc-butilo.

No existe limitación particular alguna para (iv) los grupos cicloalquilo. Generalmente, sin embargo, los ejemplos preferidos son el grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, el grupo cicloheptilo o el grupo ciclooctilo, presentando un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 12.

No existe limitación particular alguna para (v) los grupos alcoxi. Generalmente, sin embargo, los ejemplos preferidos son el grupo metoxi, el grupo etoxi, el grupo n-propoxi, el grupo isopropoxi, el grupo n-butoxi, el grupo sec-butoxi o el grupo terc-butoxi, presentando un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5.

5 No existe limitación particular alguna para (vi) los grupos aralquilo. Generalmente, sin embargo, los ejemplos preferidos son aquellos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 11, tal como el grupo bencilo, el grupo feniletilo, el grupo fenilpropilo o el grupo fenilbutilo.

10 No existe limitación particular alguna para (vii) el grupo aralcoxi. Generalmente, sin embargo, los ejemplos preferidos son aquellos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10, tales como el grupo fenoxi o el grupo naftoxi.

15 No existe limitación particular alguna para (viii) los grupos arilo. Preferentemente, sin embargo, no se puede presentar un ejemplo de grupo hidrocarburo aromático con un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 o de grupo heterocíclico aromático con un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 12 que formen un anillo. En particular, se puede mencionar a título de ejemplo el grupo fenilo, el grupo naftilo, el grupo tienilo, el grupo furilo, el grupo pirrolinilo, el grupo piridilo, el grupo benzotienilo, el grupo benzofuranilo o el grupo benzopirrolinilo. Se puede utilizar preferentemente, además, un grupo arilo cuyos uno, dos o más átomos de hidrógeno se sustituyen por grupos alquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo o grupos aralcoxi que son los mismos descritos anteriormente.

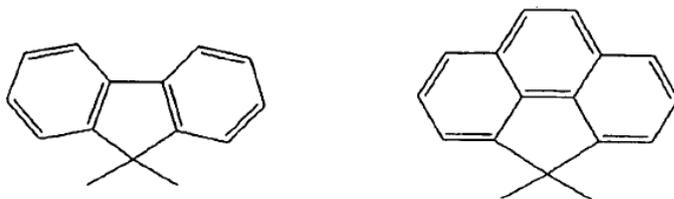
20 Como anillo (ix) constituido por R^1 y R^2 enlazados entre sí, o como anillo (x), constituido por R^3 y R^4 enlazados entre sí, se utiliza preferentemente un anillo hidrocarburo alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 4 y 10 constituyendo el anillo. Además, el anillo se puede condensar con un anillo hidrocarbúrico aromático tal como el benceno o el naftaleno. El anillo puede presentar, como sustituyente, un grupo alquilo o un grupo alcoxi un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 5. Los ejemplos de anillo particularmente preferidos se ilustran a continuación en forma de grupos cíclicos (grupos cíclicos divalentes con "6 elementos de átomos de carbono" en los que R^1 y R^2 se enlazan entre sí o con "6 elementos de átomos de carbono" en los que R^3 y R^4 se enlazan entre sí como los átomos de carbono espiro).

30



35

40



45

50 En la fórmula anterior (1), R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , que son los sustituyentes enlazados al anillo son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógenos, grupos halogenalquilo o grupos halogenoalcoxi.

55 En este caso, los grupos alquilo, los grupos cicloalquilo, los grupos alcoxi, los grupos aralquilo, los grupos aralcoxi y los grupos arilo son los mismos que los de R^1 a R^4 descritos anteriormente, y los grupos preferidos son asimismo los mismos que en los ejemplos anteriores.

60 Aunque no existe limitación particular alguna en el grupo amino sustituido, los ejemplos preferidos son aquellos en los que se enlaza un grupo alquilo o un grupo arilo a un átomo de nitrógeno, tales como un grupo alquilamino, un grupo dialquilamino, un grupo arilamino o un grupo diarilamino. Los ejemplos concretos comprenden un grupo metilamino, un grupo etilamino, un grupo fenilamino, un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino y un grupo difenilamino.

65 Como otro grupo amino sustituido preferido, se puede mencionar a título de ejemplo los grupos heterocíclicos en la que dos sustituyentes enlazados a átomos de nitrógeno se enlazan entre sí para formar un anillo heterocíclico, tal como un grupo morfolina, un grupo piperidina, un grupo pirrolidinila, un grupo piperadino, un grupo N-metilpiperadino y un grupo indolinilo.

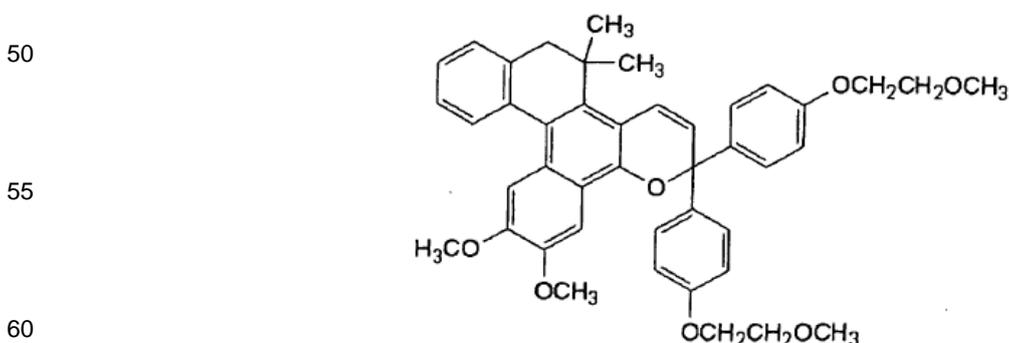
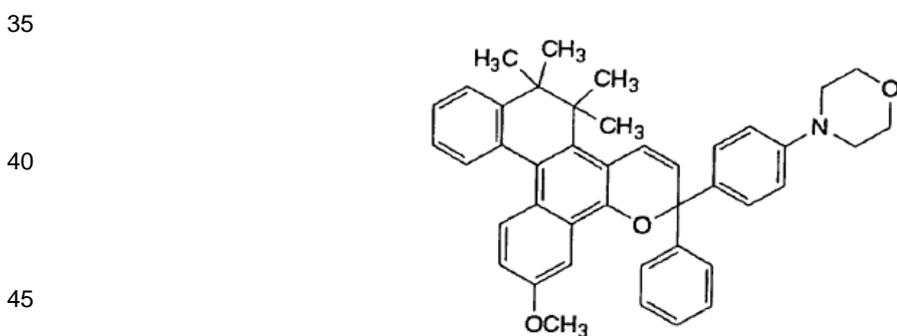
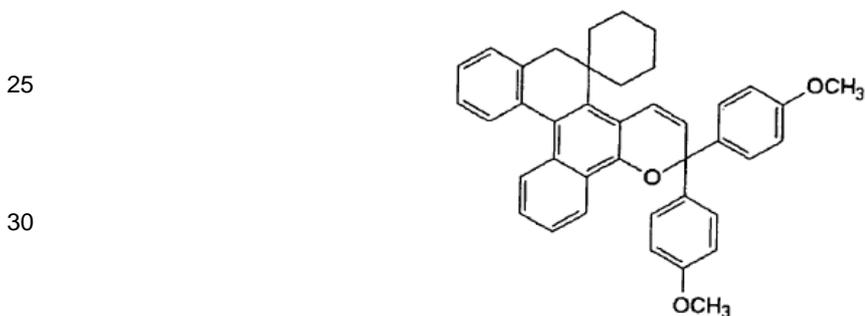
Como átomo de halógeno, se puede mencionar a título de ejemplo un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo bromo o un átomo yodo.

5 Como grupo halogenoalquilo, se pueden mencionar a título de ejemplo aquellos en los que uno o dos o más átomos de hidrógeno del grupo alquilo se sustituyen por átomos de flúor, átomos de cloro o átomos de bromo. Entre los mismos, se prefieren los sustituidos por átomos de flúor. Los ejemplos preferidos de grupo halogenoalquilo comprenden el grupo fluometilo, el grupo difluometilo y el grupo trifluometilo.

10 Como grupo halogenoalcoxi, se pueden mencionar a título de ejemplo aquellos en los que uno o dos o más átomos de hidrógeno del grupo alcoxi se sustituyen por átomos de flúor, átomos de cloro o átomos de bromo. Entre los mismos, se prefieren los sustituidos por átomos de flúor. Los ejemplos particularmente preferidos de grupo halogenoalcoxi comprenden el grupo fluometoxi, el grupo difluometoxi y el grupo trifluometoxi.

15 En la fórmula anterior (1), m, n, x e y indican los números de los sustituyentes R^5 , R^6 , R^7 y R^8 , siendo m y n, respectivamente, números enteros comprendidos entre 0 y 4, preferentemente, números enteros comprendidos entre 0 u 2 y x e y son, respectivamente, números enteros comprendidos entre 0 y 5, preferentemente, números enteros comprendidos entre 0 y 2.

20 A continuación se describirán unos ejemplos concretos del compuesto de cromeno que se puede utilizar particularmente preferentemente en la presente invención.



Los compuestos cromeno de la presente invención existen habitualmente como sólidos o líquidos viscosos que son incoloros o ligeramente amarillos en condiciones normales de temperatura y presión, y se puede confirmar con los medios siguientes (I) a (III).

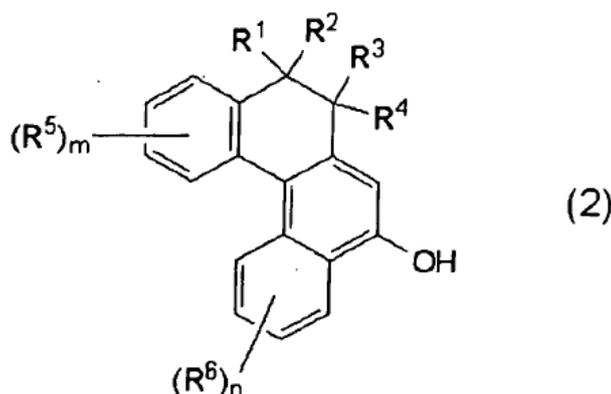
65

(I) Al determinar los espectros de resonancia magnética nuclear protónica ($^1\text{H-NMR}$), aparecen picos próximos a δ 5,0 a 9,0 ppm basados en los protones aromáticos y el protón de alqueno y picos próximos a δ 1,0 a 4,0 ppm basados en los protones del grupo alquilo y el protón del grupo alquileo. Además, el número de protones de los grupos enlazados se puede determinar comparando las intensidades de los espectros.

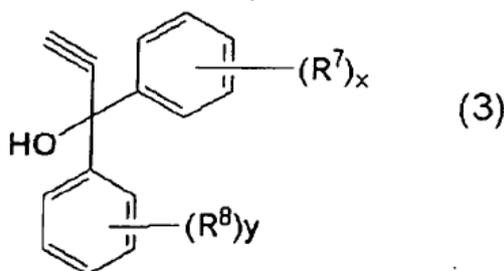
(II) Las composiciones de los productos correspondientes se puede determinar mediante análisis elemental.

(III) Al determinar los espectros de resonancia magnética nuclear ^{13}C ($^{13}\text{C-NMR}$), aparecen picos basados en el átomo de carbono de un grupo hidrocarbúrico aromático próximo a δ 110 a 160 ppm, picos basados los átomos de carbono de un alqueno y un alquino próximos a δ 80 a 140 ppm, y picos basados en los átomos de carbono de un grupo alquilo y un grupo alquileo próximos a δ 20 a 80 ppm.

Los compuestos cromeno de la presente invención se producen preferentemente, por ejemplo, haciendo reaccionar un derivado naftol representado por la fórmula siguiente (2) con un derivado de alcohol propargílico representado por la fórmula siguiente (3) en presencia de un catalizador ácido.



en la que R^1 a R^6 , m y n son tal como se han definido en la fórmula anterior (1),



en la que R^7 , R^8 , x e y son tal como se han definido en la fórmula anterior (1).

El derivado de alcohol propargílico representado por la fórmula general (3) se puede sintetizar haciendo reaccionar un derivado cetónico de una estructura correspondiente con un compuesto de acetiluro metálico tal como acetiluro de litio.

Cuando se hace reaccionar el compuesto representado por la fórmula anterior (2) con el compuesto representado por la fórmula anterior (3), se pretende utilizar el compuesto de fórmula (3) en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2 moles y, en particular, entre 0,8 y 1,5 moles por mol del compuesto de fórmula (2). Como catalizador ácido se puede utilizar ácido sulfúrico, ácido benenosulfónico, ácido p-toluensulfónico o ácido de alúmina. La cantidad de catalizador ácido puede estar comprendida entre 0,1 y 10 partes en masa por una cantidad total de 100 partes en masa del compuesto de fórmula (2) y el compuesto (sustrato de la reacción) de fórmula (3). La reacción se realiza preferentemente en presencia de un disolvente. Como disolvente se utiliza un disolvente orgánico no protónico, tal como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, tetrahidrofurano, benceno o tolueno. La reacción se realiza habitualmente entre 0 y 200 °C y, preferentemente, por reflujo del disolvente.

Tras la reacción, el producto pretendido se aísla del producto bruto obtenido refinando la columna de gel de sílice y, según sea necesario, mediante recristalización.

El compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve bien en un disolvente orgánico general, tal como tolueno, cloroformo o tetrahidrofurano. Cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve en el disolvente anterior, la disolución de los mismos se encuentra, habitualmente, sustancialmente en un estado transparente e incoloro. La disolución presenta un fenómeno fotocromico favorable desarrollando rápidamente un color cuando se irradia con luz solar o rayos ultravioleta, y de un modo rápido y reversible, recuperando su estado inicial sin color cuando cesa la iluminación.

Además, el compuesto de cromeno de la presente invención presenta unas propiedades fotocromicas similares incluso en una matriz sólida macromolecular (cuerpo formado macromolecular). La matriz sólida macromolecular puede ser cualquiera, siempre y cuando permita que el compuesto de cromeno de la presente invención se disperse homogéneamente en la misma. Preferentemente, se puede mencionar a título de ejemplo una resina termoplástica y un cuerpo endurecido de una composición polimerizables por radicales y endurecible que contenga un monómero polifuncional polimerizable por radicales.

Los ejemplos ópticamente preferidos de resina termoplástica comprenden polimetilacrilato, polietilacrilato, polimetilmetacrilato, polietilmetacrilato, poliestireno, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, poli(acrilamida, poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano y policarbonato.

Los ejemplos ópticamente preferidos de resina termoplástica comprenden polimetilacrilato, polietilacrilato, polimetilmetacrilato, polietilmetacrilato, poliestireno, poliacrilonitrilo, alcohol polivinílico, poli(acrilamida, poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano y policarbonato.

Como monómero polifuncional polimerizable por radicales contenido en la composición polimerizable por radicales y endurecible anterior, se pueden mencionar a título de ejemplo los siguientes compuestos: (a) a (e).

(a) Compuestos de ésteres acrílicos polivalentes y metacrílicos polivalentes tales como diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, bisglicidilmetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacriloiloxietoxifenil) propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloiloxietoxifenil) propano.

(b) Compuestos polivalentes alílicos tales como dialilftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartrato de dialilo, epoxisuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, cloroendoato de dialilo, hexaftalato de dialilo, carbonato de dialilo, carbonato de alildiglicol y carbonato trimetilopropanotrialilo.

(c) Compuestos de ésteres tioacrílicos polivalentes y tiometacrílicos tales como 1,2-bis(metacriloil)etano, éter de bis(2-acriloil)etilo, y 1,4-bis(metacriloil)metil) benceno.

(d) Compuestos de ésteres acrílicos y compuestos de ésteres metacrílicos tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de β -metilglicidilo, metacrilato de éter de bisfenol-A-monoglicidilo, metacrilato de 4-glicidiloxi, metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxipropilo, acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxipropilo, acrilato de 3-glicidiloxi-2-hidroxipropiloxi)-2-hidroxipropilo. Y

(e) divinilbenceno

Como otros monómeros polifuncionales polimerizables por radicales contenidos en la composición polimerizable por radicales y endurecible anterior, se pueden mencionar a título de ejemplo los siguientes compuestos: (f) a (j).

(f) Ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido maleico anhídrido.

(g) Compuestos de éster acrílico y metacrílico, tales como acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo y 2-hidroxietilmetacrilato.

(h) Compuestos de éster fumárico tales como fumarato de dietilo y fumarato de difenilo.

(i) Compuestos de éster tioacrílico y tiometacrílico como metiltioacrilato, benciltioacrilato y benciltiometacrilato.

(j) Y compuestos de vinilo tales como estireno, cloroestireno, metilestireno, vinilnaftaleno, dimero de metilestireno y bromoestireno.

El compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color amarillo o un tono neutro por sí mismo, presenta no únicamente las propiedades fotocromicas favorables sino asimismo una estabilidad muy elevada y reacciona moderadamente con el iniciador de la fotopolimerización por radicales incluso cuando se irradia con luz en presencia del iniciador de la fotopolimerización por radicales. Por lo tanto, incluso cuando se dispersa en la composición endurecible que se va a endurecer mediante fotopolimerización por radicales, el compuesto de cromeno de la presente invención no impide el endurecimiento y permite obtener un cuerpo endurecido que presenta unas propiedades fotocromicas favorables. De este modo, el compuesto de cromeno de la presente invención resulta muy útil como componente para la sustancia de recubrimiento fotocromica que se utiliza en el momento de producir una lente fotocromica de plástico mediante el procedimiento de recubrimiento. Debido a su grado elevado de estabilidad, se obtienen además una resistencia excelente a la repetición en las propiedades fotocromicas cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se polimeriza y se endurece dispersándose en la composición endurecible del tipo que se endurece mediante termopolimerización por radicales. Por lo tanto, el compuesto de cromeno de la presente invención resulta muy útil como material para producir lentes fotocromicas de plástico mediante el procedimiento masivo.

5 Cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se utiliza como composición fotopolimerizable por radicales que se utiliza como sustancia de recubrimiento fotocromática en el momento de producir las lentes fotocromáticas de plástico mediante el procedimiento de recubrimiento o se utiliza como composición termopolimerizable que es un material inicial en el momento de producir las lentes fotocromáticas de plástico mediante el procedimiento masivo, las composiciones polimerizables se preparan y se utilizan del mismo modo que las de la técnica anterior, pero empleando el compuesto de cromeno de la presente invención como componente del compuesto fotocromático.

10 Cuando, por ejemplo, se va a obtener una composición fotoendurecible por radicales, el compuesto de cromeno de la presente invención se pueden añadir en una cantidad comprendida entre 0,01 y 20 partes en masa y, preferentemente, entre 0,1 y 10 partes en masa, y el iniciador de la fotopolimerización por radicales se puede añadir en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en masa y, preferentemente, entre 0,01 y 5 partes en masa por 100 partes en masa de la composición polimerizable por radicales y endurecible que contiene el monómero polifuncional polimerizable por radicales anterior. A fin de ajustar el tono de color que se desarrolla, la composición anterior se puede mezclar con otros compuestos fotocromáticos distintos compuesto de cromeno de la presente invención, como era de esperar.

15 A continuación se describen unos ejemplos preferidos del iniciador de la fotopolimerización por radicales que se pueden utilizar.

20 benzoína;
éter de benzoimetilo;
éter de benzoibutilo;
benzopenol;
25 acetofenona 4,4'-diclorobenzofenona;
dietoxiacetofenona;
2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropano-1-ona;
bencilmetilcetal;
1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metilpropano-1-ona;
30 1-hidroxiciclohexilfenilcetona;
2-Isopropiltioxantona;
óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil-2,4,4-trimetilpentilfosfina);
óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)-fenilfosfina;
óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfina; y
35 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinfenil)-butanona-1.

40 Se ha descrito una composición preferida cuando se utiliza la composición fotoendurecible como agente de recubrimiento fotocromático, por ejemplo, en un folleto de la patente internacional abierta al público n.º 03/011967. Por lo tanto, cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se va a utilizar, la composición se puede optimizar asimismo según la descripción del documento de patente anterior.

45 La sustancia de recubrimiento fotosensible preparada de este modo se puede utilizar de la manera habitual. Por ejemplo, el elemento óptico básico tal como el material de una lente se trata previamente del modo adecuado y se recubre por centrifugación con una disolución de recubrimiento que contenga el compuesto de cromeno de la presente invención y se endurece mediante irradiación con luz en una atmósfera de nitrógeno para formar una película macromolecular (capa fotocromática) en la que el compuesto de cromeno se dispersa en por lo menos una superficie del material óptico. Como tratamiento previo para el material óptico, se conoce el lavado de las superficies con un disolvente orgánico o con una disolución acuosa alcalina, un tratamiento corona y un tratamiento primario, que se puede seleccionar adecuadamente en función del tipo de material. En la capa fotocromática que se realiza, se puede formar una capa dura antirreflectante, según sea necesario.

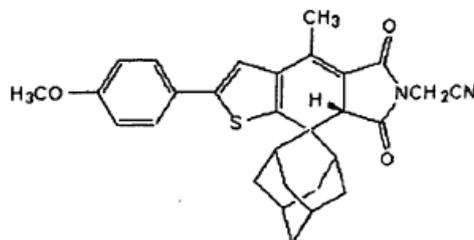
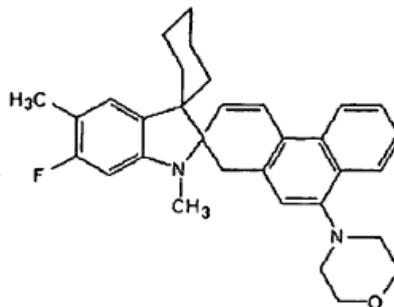
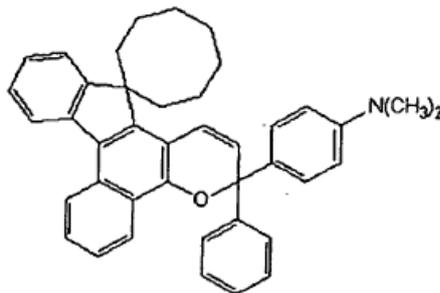
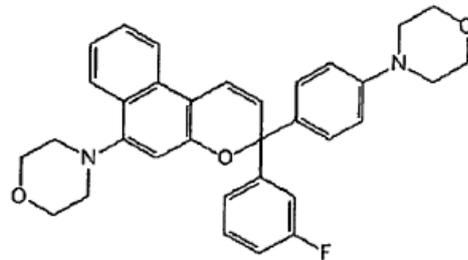
50 Utilizando el compuesto de cromeno de la presente invención, se puede producir una lente fotocromática de plástico mediante un procedimiento distinto al procedimiento masivo o al procedimiento de recubrimiento. Por ejemplo, se pueden utilizar los métodos siguientes.

- 55 (a) La resina termoplástica y el compuesto de cromeno de la presente invención se mezclan juntos en un estado fundido, se dispersan en una resina y se moldean.
(b) Una película polimérica en la que el material fotocromático de la presente invención se dispersa homogéneamente se intercala en una lente.
60 (c) Se prepara una solución disolviendo el compuesto de cromeno de la presente invención en, por ejemplo, un aceite de silicona, la solución obtenida y una lente de plástico se ponen en contacto entre sí a una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C, de tal modo que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa y penetra en la matriz de la lente de plástico, y las superficies de la misma se recubren con un material endurecible (procedimiento de imbibición).

65

Además, el compuesto de cromo de la presente invención se puede utilizar en una amplia gama de aplicaciones, además de las lentes fotocromáticas de plástico. Por ejemplo, el compuesto de cromo se puede utilizar como material de memoria diverso para sustituir un material fotosensible de una sal de plata, como material para copias, como material fotosensible para impresión, como material con memoria para tubos de rayos catódicos, como material fotosensible para láser y como material fotosensible para holografía. Además, el material fotocromático que emplea el compuesto de cromo de la presente invención se puede utilizar como material para lentes fotocromáticas, como material de un filtro óptico, como material de una pantalla, como actinómetro y como material ornamental.

El compuesto de cromo de la presente invención presenta una característica de desarrollo de un color amarillo o un tono neutro por sí mismo. Cuando se emplea en lentes fotocromáticas, el compuesto de cromo de la presente invención se puede utilizar por sí mismo o se puede utilizar en combinación con cualquier pluralidad de compuestos fotocromáticos para obtener el tono de color pretendido. Como compuestos fotocromáticos que se pueden utilizar en combinación con el compuesto de cromo de la presente invención, se pueden emplear compuestos fotocromáticos conocidos tales como un compuesto de naftopirano, compuestos de cromo distintos al compuesto de cromo de la presente invención, tal como un compuesto de espiroxazina, un compuesto de espiropirano y compuesto de fulgimida. En particular, se pueden utilizar los compuestos fotocromáticos siguientes.



EJEMPLOS

La presente invención se describirá a continuación más detalladamente mediante de ejemplos a los que, sin embargo, la presente invención no se limita en modo alguno.

5

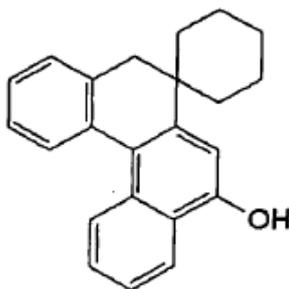
(Ejemplo 1)

Se utilizan un derivado del naftol y un derivado del alcohol propargílico expresados por las fórmulas siguientes

10 Derivado del naftol:

15

20



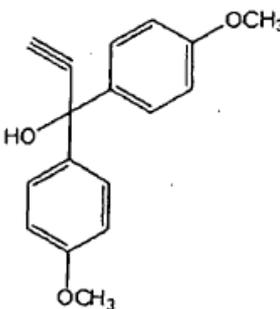
25

Derivado del alcohol propargílico:

30

35

40



45

Se disolvieron 6,3 gramos (20 mmoles) del derivado del naftol y 5,9 g (22 mmoles) del derivado del alcohol propargílico en 300 ml de tolueno al que se añadió a continuación 0,05 g de ácido p-toluenosulfónico y se agitó la mezcla durante 30 minutos mientras se calentó a reflujo. Tras la reacción, se eliminó el disolvente y el producto de reacción se depuró por cromatografía en gel de sílice para obtener 3,5 g de un producto pulverulento blanco.

Se procedió al análisis elemental del producto supuestamente $C_{40}H_{36}O_3$ y se calculó que era el siguiente:

50

Análisis elemental: C: 85,23%, H: 6,38%, O: 8,39%
Calculado: C: 85,08%, H: 6,42%, O: 8,50%

55

La determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear protónica indicó un máximo de 18H próximo a δ 1,0 a 4,0 ppm basándose en el grupo alquileo y un máximo de 18H próximo a δ 5,2 a 10,0 ppm basándose en un protón aromático y en un protón de un alqueno.

60

Además, la determinación de los espectros de resonancia magnética nuclear ^{13}C indicaron un pico próximo a δ 110 a 160 ppm basándose en un átomo de carbono de un anillo aromático, un pico próximo a δ 80 a 140 ppm basándose en un átomo de carbono de un alqueno y un pico a δ 20 a 60 ppm basándose en un átomo de carbono de un grupo alquilo.

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

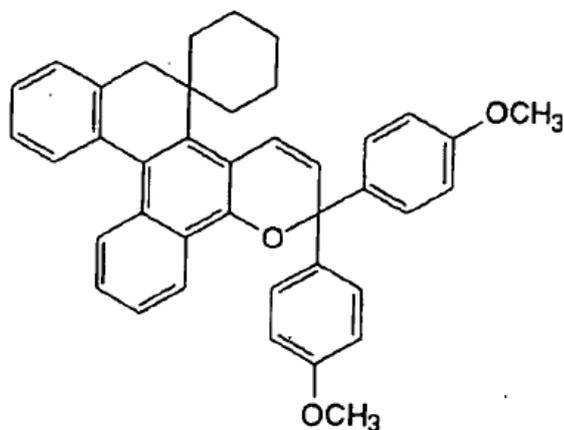
Fórmula estructural del producto aislado:

5

10

15

20



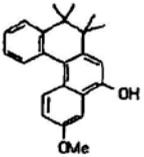
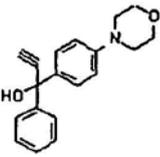
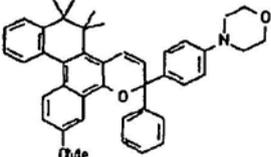
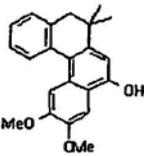
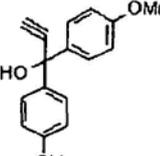
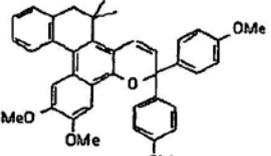
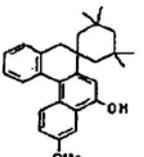
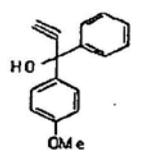
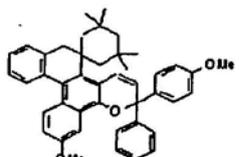
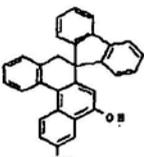
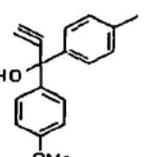
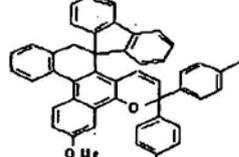
(Ejemplos 2 a 24)

Los compuestos de cromeno representados en las tablas 1 a 6 se sintetizaron del mismo modo que en el ejemplo 1, utilizando los compuestos representados en las Tablas 1 a 6, tales como los derivados del naftol y los derivados del alcohol propargílico. Los productos obtenidos se confirmaron con respecto a sus estructuras basándose en el mismo análisis estructural del ejemplo 1.

En las fórmulas estructurales representadas en las Tablas 1 a 6, Me representa un grupo metilo.

30

(Tabla 1)

Ej. n.º	Compuesto n.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
		Derivado del naftol	Alcohol propargílico		
2	2				25
3	3				30
4	4				21
5	5				18

5

10

15

20

25

30

35

40

45

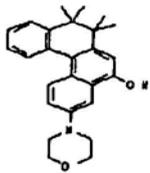
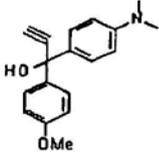
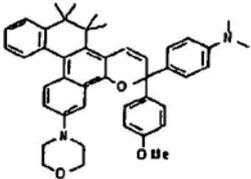
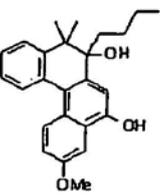
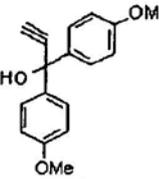
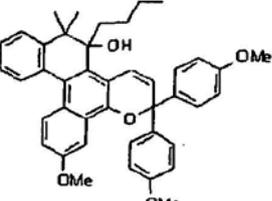
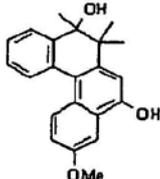
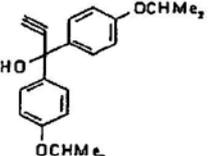
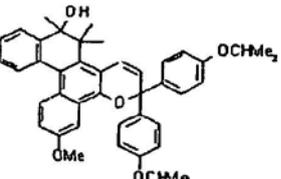
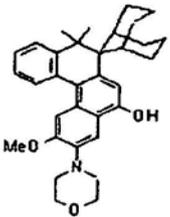
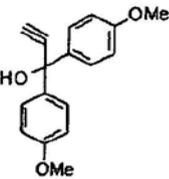
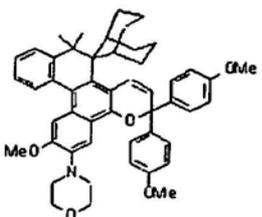
50

55

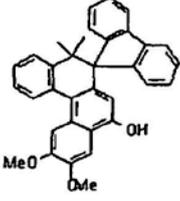
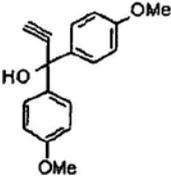
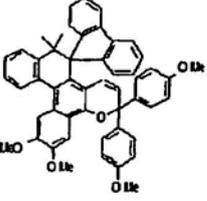
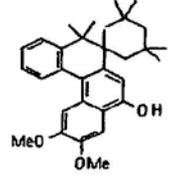
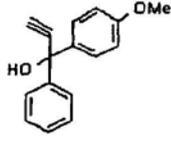
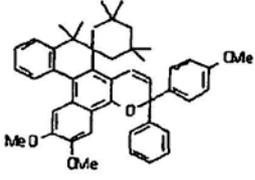
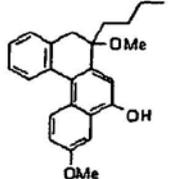
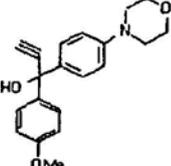
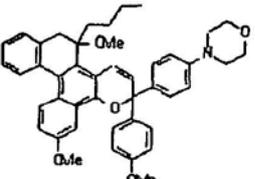
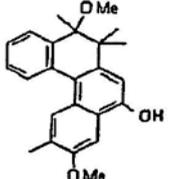
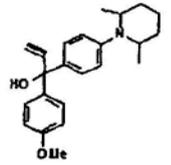
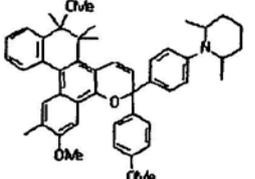
60

65

(Tabla 2)

Ej. n.º	Compuesto n.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
		Derivado del naftol	Alcohol propargílico		
6	6				22
7	7				16
8	8				18
9	9				24

(Tabla 3)

Ej. n.º	Compuesto n.º	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
		Derivado del naftol	Alcohol propargílico		
10	10				18
11	11				17
12	12				30
13	13				28

5

10

15

20

25

30

35

40

45

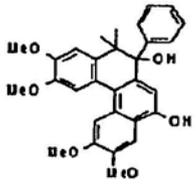
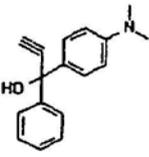
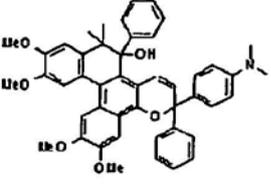
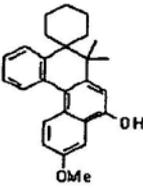
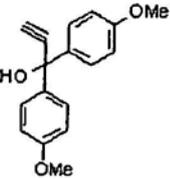
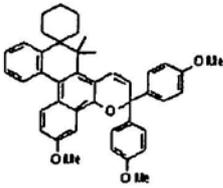
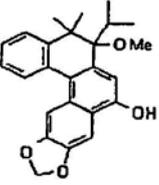
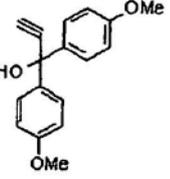
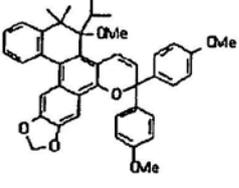
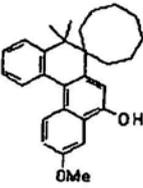
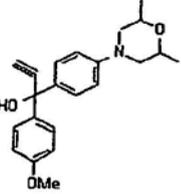
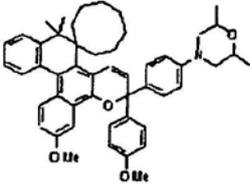
50

55

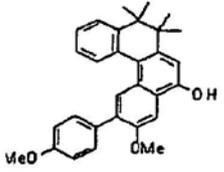
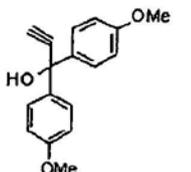
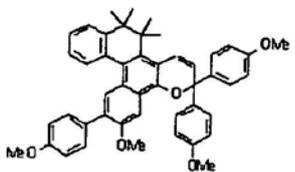
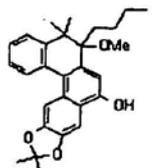
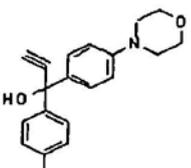
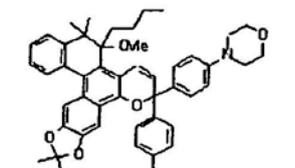
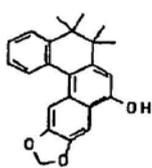
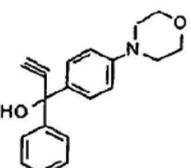
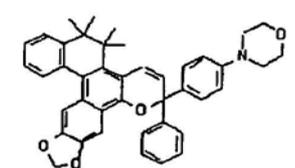
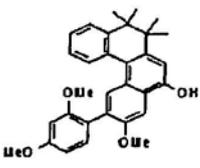
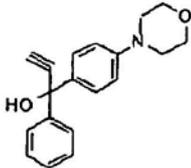
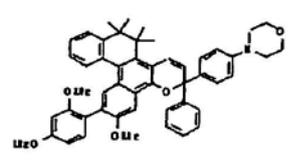
60

65

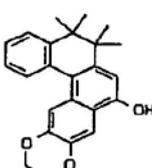
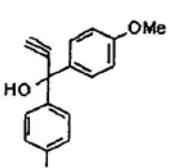
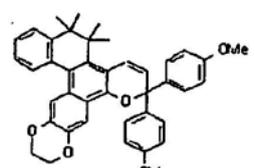
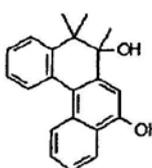
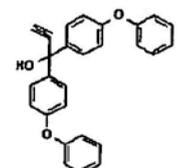
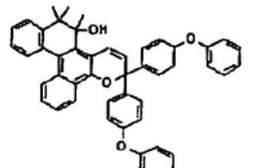
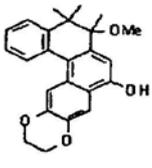
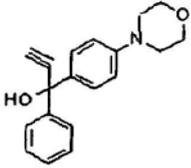
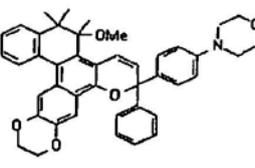
(Tabla 4)

Ej. n.º	Compuesto nº	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
		Derivado del naftol	Alcohol propargílico		
14	14				16
15	15				25
16	16				21
17	17				20

(Tabla 5)

Ej. n.º	Compuesto nº	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
		Derivado del naftol	Alcohol propargílico		
5					
10	18				24
15	19				21
20	20				19
25	21				18
30					
35					

(Tabla 6)

Ej. n.º	Compuesto nº	Material inicial		Producto	Rendimiento (%)
		Derivado del naftol	Alcohol propargílico		
40					
45	22				25
50	23				16
55	24				20
60					
65					

(Ejemplo 25)

Se preparó una composición monomérica polimerizable por radicales según la siguiente fórmula.

5 Composición monomérica polimerizable por radicales:

	2,2-bis (4 – metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano	50 partes en masa
10	Diacrilato de polietilenglicol (peso medio molecular, 532)	10 partes en masa
	Trimetacrilato de trimetilpropano	10 partes en masa
15	Hexacrilato del oligómero de poliéster (EB-1830 fabricado por Dycel UCB Co.)	10 partes en masa
	Metacrilato de glicidilo	10 partes en masa
	Compuesto de cromeno del ejemplo 1	1 parte en masa

20 Como iniciador de la fotopolimerización, además, se proporcionó el CG1800, fabricado por Ciba Specialty Chemicals Co. Dicho iniciador de la fotopolimerización es una mezcla de 1-hidroxiclohexilfenilcetona y un óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina (relación en peso de 3:1).

25 Utilizando la composición monomérica polimerizable por radicales y el iniciador de la fotopolimerización anteriores, se preparó una composición fotopolimerizable y endurecible mezclando homogéneamente los componentes según la siguiente fórmula.

Fórmula de la composición fotopolimerizable y endurecible:

30	Composición monomérica polimerizable por radicales	91 partes en masa
	Iniciador de la fotopolimerización	0,5 partes en masa
	Bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato (estabilizador)	5 partes en masa
35	γ-Metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano (sustancia de enlace de silano)	7 partes en masa
	N-metildietanolamina	3 partes en masa

40 A continuación, aproximadamente 2 g de la composición fotopolimerizable y endurecible anterior se recubrieron por centrifugación sobre la superficie del material de la lente (CR39, fabricado por Sunlux Co.: lente de plástico de resina alílica, índice de refracción = 1,50) utilizando un dispositivo de recubrimiento por centrifugación, 1H-DX2, fabricado por Mikasa Co. El material de la lente cuya superficie se recubrió se irradió con luz en una atmósfera de nitrógeno gaseoso utilizando una lámpara de halógenos metálicos de una potencia de 120 mW/cm² durante 3 minutos para endurecer el recubrimiento a fin de obtener de este modo una lente fotocromática de plástico.

45 Para analizar el estado endurecido de la película endurecida fotocromática fina (espesor de 4 μm) de las lentes fotocromáticas de plástico obtenidas, se frotó la superficie de la película con un paño humedecido con acetona y se irradió el material de la lente con luz utilizando un proyector para observar y analizar la superficie proyectada. Si el endurecimiento es favorable, la superficie no se ve invadida por la acetona, y la superficie no presenta robustez mecánica o rayaduras. La base del análisis fue la siguiente:

- A: La superficie es plana, no presenta robustez mecánica o rayaduras, y la película fina se ha endurecido suficientemente.
- B: La superficie presenta local y finamente robustez mecánica o rayaduras.
- 55 C: La superficie presenta localmente robustez mecánica o rayaduras
- D: La película se está disolviendo.

Las lentes fotocromáticas de plástico producidas según el procedimiento mencionado anteriormente se analizaron con respecto a si su estado endurecido era A.

60 Además, las lentes fotocromáticas de plástico obtenidos se analizaron con respecto a sus propiedades fotocromáticas referidas a los elementos (1) a (5) que se describirán a continuación. Los resultados se representan en la Tabla 7.

(1) Longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}):

65

Se detectó una longitud de onda de absorción máxima tras haber desarrollado color utilizando un espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD3000) fabricado por Otsuka Denshi Co. La longitud de onda de absorción máxima está relacionada con un tono de color en el instante de desarrollar un color.

5 (2) Grado de coloración inicial $\{\epsilon(0)\}$:

Se determinó la absorbancia a la longitud de onda de absorción máxima en un estado de no irradiación con luz y se consideró que era el grado de coloración inicial. En un material óptico tal como una lente para gafas, se puede afirmar que cuanto más reducido sea este valor, mejores serán las propiedades fotocromáticas.

10

(3) Densidad de color $[\epsilon(120) - \epsilon(0)]$:

Se encontró una diferencia entre la absorbancia $[\epsilon(120)]$ a la longitud de onda de absorción máxima tras irradiar con luz durante 120 segundos y el grado de coloración inicial anterior $\epsilon(0)$. Se puede afirmar que cuanto más reducido sea este valor, mejores serán las propiedades fotocromáticas.

15

(4) Semivida de decoloración $[t_{1/2} \text{ (min)}]$:

Se encontró el período hasta que la absorbancia de la muestra a la longitud de onda máxima disminuye hasta la mitad de la densidad de color $[\epsilon(120) - \epsilon(0)]$ cuando ya no se continúa irradiando con luz tras haberse irradiado con luz durante 120 segundos, como la semivida de decoloración. Se puede afirmar que cuanto más reducido sea este período, mayor es el índice de decoloración y mejores serán las propiedades fotocromáticas.

20

(5) Grado de deterioro (%) = $[(A_0 - A_{200}) / A_0]$:

25

Para analizar la resistencia del color desarrollado mediante la irradiación con luz, se realizó el siguiente ensayo de aceleración del deterioro. Es decir, se deterioró el polímero obtenido (muestra) durante 200 horas de un modo acelerado utilizando un aparato medidor de las condiciones atmosféricas de xenón, X25, fabricado por Suga Shikenki Co. A continuación, se analizaron las densidades del color antes y después del ensayo. Se determinaron la densidad del color (A_0) antes del ensayo y la densidad de color (A_{200}) tras el ensayo, y se encontró el grado de deterioro según la fórmula siguiente y se consideró como un índice de la resistencia del color desarrollado.

30

$$\text{Grado de deterioro} = (A_0 - A_{200}) / A_0$$

35 Cuanto más reducido sea el grado de deterioro mayor será la resistencia del color ante la luz.

(Ejemplos 26 a 48)

Se prepararon lentes fotocromáticas de plástico del mismo modo que en el ejemplo 25 pero utilizando los compuestos obtenidos en los ejemplos 2 a 25 como compuestos de cromo y se analizaron con respecto a sus propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

40

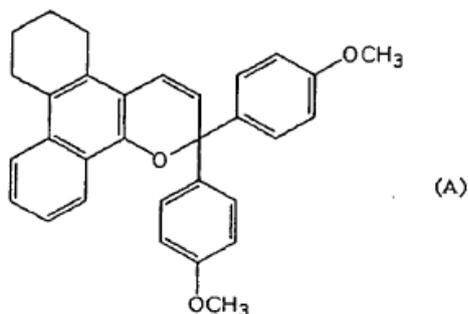
(Tabla 7)

Ej. nº	Compuesto nº	Cantidad de iniciador de la fotopolimerización (partes en peso)	Estado endurecido	λ _{max}	Densidad de color	Semivida de decoloración	
				(nm)	ε(120) - ε(0)	t _{1/2} (min)	
5	25	1	0.5	A	442 578	0.75 0.92	0.8
10	26	2	0.5	A	482 594	0.86 0.90	1.3
	27	3	0.5	A	458 580	1.23 0.78	1.6
15	28	4	0.5	A	440 582	0.80 0.85	1.2
	29	5	0.5	A	444 588	0.73 0.81	1.1
20	30	6	0.5	A	462 590	0.84 1.02	1.4
	31	7	0.5	A	446 586	0.81 0.92	1.3
25	32	8	0.5	A	446 588	0.78 0.89	1.4
	33	9	0.5	A	464 594	0.84 0.58	1.4
30	34	10	0.5	A	458 582	0.94 0.60	1.2
	35	11	0.5	A	440 576	1.15 0.68	1.5
35	36	12	0.5	A	470 590	0.76 0.93	1.5
	37	13	0.5	A	450 588	0.98 0.83	1.7
40	38	14	0.5	A	486 608	1.33 0.83	2.0
	39	15	0.5	A	444 586	0.92 1.04	1.4
45	40	16	0.5	A	462 590	1.03 0.77	1.1
	41	17	0.5	A	472 594	0.71 0.86	1.5
50	42	18	0.5	A	454 588	0.82 0.81	1.5
	43	19	0.5	A	468 592	0.72 0.83	1.1
55	44	20	0.5	A	466 588	0.79 0.87	1.3
	45	21	0.5	A	472 594	0.73 0.84	1.7
60	46	22	0.5	A	458 584	1.09 0.81	1.2
	47	23	0.5	A	438 566	0.78 0.96	0.9
65	48	24	0.5	A	70 592	0.80 0.89	1.3

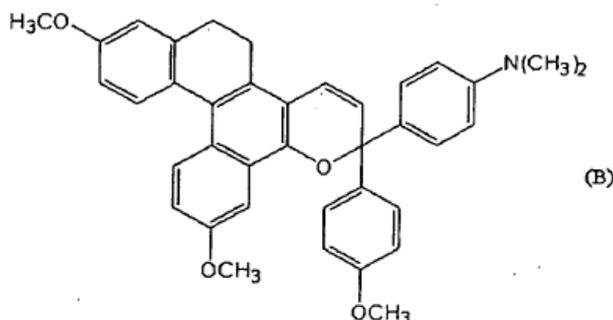
(Ejemplos comparativos 1 a 4)

Para poder realizar una comparación, se proporcionaron un compuesto A representado por la fórmula siguiente (A) y un compuesto B representado por la fórmula siguiente (B).

Compuesto A:



Compuesto B:



Se intentó producir lentes fotocromicas de plástico (ejemplos comparativos 1 y 2) del mismo modo que en el ejemplo 25 pero utilizando el compuesto A o el compuesto B anteriores en lugar del compuesto de cromo del ejemplo 1. Sin embargo, las películas no se endurecieron y no se pudieron analizar como en el ejemplo 25.

Tal como se muestra en la Tabla 8, además, las lentes fotocromicas de plástico se producen del mismo modo que en el ejemplo comparativo 1 y el ejemplo comparativo 2, pero utilizando el iniciador de la fotopolimerización en una cantidad superior (ejemplos comparativos 3 y 4). En el caso del ejemplo comparativo 3 en el que se utilizó el compuesto A, la película no se endureció, tal como en los ejemplos comparativos 1 y 2, y no se pudo analizar. En el caso del ejemplo comparativo 4 en el que se utilizó el compuesto B, por otro lado, la película se endureció en parte, pero sus propiedades fotocromicas eran deficientes. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 8.

(Tabla 8)

Ej. n.º	Compuesto n.º	Cantidad de iniciador de la fotopolimerización (partes en peso)	Estado endurecido	λmax	Densidad de color	Semivida de decoloración
				(nm)	ε(120) - ε(0)	t _{1/2} (min)
1	A	0,5	D (no endurecido)	no se pudo determinar		
2	B	0,5	D (no endurecido)	no se pudo determinar		
3	A	2	D (no endurecido)	no se pudo determinar		
4	B	2	C	496 590	0,05 0,06	no se pudo determinar

(Ejemplo 49)

Tras ello, se analizó un cuerpo fotocromico endurecido obtenido mediante el procedimiento masivo tal como se describirá a continuación.

En primer lugar, se preparó una composición termopolimerizable por radicales según la fórmula siguiente.

Fórmula de la composición termopolimerizable por radicales:

	Compuesto de cromeno del ejemplo 1	0,04 partes en masa
5	Dimetacrilato de tetraetilenglicol	13 partes en masa
	2,2-bis[4-(metacriloxietoxi)fenil]propano	48 partes en masa
10	Éter monoalílico de polietilenglicol	2 partes en masa
	Trimetacrilato de trimetilolpropano	20 partes en masa
	Metacrilato de glicidilo	9 partes en masa
15	Hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo (iniciador de la polimerización)	1 parte en masa

La composición termopolimerizable por radicales obtenida anteriormente se vertió en un molde constituido por placas de cristal y una junta de un copolímero etileno-acetato de vinilo, y se polimerizó en molde. La polimerización en molde se realizó manteniendo el molde en un horno de tiro natural mientras se elevaba gradualmente la temperatura desde 30 °C hasta 90 °C durante 18 horas, y se mantuvo el molde a una temperatura de 90 °C durante 2 horas. Tras la polimerización, se extrajo el cuerpo endurecido del molde de cristal. El cuerpo endurecido obtenido (2 mm de espesor) se utilizó como muestra y se analizó con respecto a sus propiedades fotocromáticas mediante el mismo procedimiento descrito anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

(Ejemplos 50 a 72)

Los cuerpos endurecidos fotocromáticos se obtuvieron mediante la polimerización en molde del mismo modo del ejemplo 49 pero utilizando los compuestos de cromeno obtenidos en los ejemplos 2 a 24, y se analizaron con respecto a sus propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

ES 2 376 258 T3

(Tabla 9)

Ej. nº	Compuesto nº	λ_{max}	Densidad de color	Semivida de decoloración	Grado de deterioro	
		(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$t_{1/2}$ (min)	(A0 – A200) / A0 x 100	
5	49	1	442 578	0.69 0.85	12	14%
10	50	2	482 594	0.79 0.83	1.5	14%
15	51	3	458 580	1.15 0.72	1.8	16%
20	52	4	440 582	0.76 0.80	1.5	19%
25	53	5	444 588	0.69 0.77	1.4	18%
30	54	6	462 590	0.80 0.98	1.7	15%
35	55	7	446 586	0.87 0.76	1.6	17%
40	56	8	446 588	0.73 0.83	1.8	17%
45	57	9	464 594	0.76 0.52	1.9	15%
50	58	10	458 582	0.85 0.54	1.4	14%
55	59	11	440 576	1.04 0.61	1.7	19%
60	60	12	470 590	0.71 0.87	1.8	13%
65	61	13	450 588	0.92 0.78	2.1	16%
	62	14	486 608	1.22 0.76	2.3	13%
	63	15	444 586	0.85 0.96	1.6	15%
	64	16	462 590	0.97 0.72	1.3	14%
	65	17	472 594	0.66 0.80	1.8	15%
	66	18	454 588	0.74 0.73	1.9	14%
	67	19	468 592	0.65 0.75	1.3	17%
	68	20	466 588	0.71 0.78	1.6	14%
	69	21	472 594	0.69 0.79	2.0	14%
	70	22	458 584	1.02 0.76	1.5	15%
	71	23	438 566	0.72 0.88	1.1	20%
	72	24	470 592	0.74 0.82	1.6	18%

(Ejemplos comparativos 5 y 6)

5 Para poder realizar una comparación, se obtuvieron cuerpos endurecidos fotocromicos mediante polimerización en molde del mismo modo que en el ejemplo 25 pero utilizando el compuesto A o el compuesto B anteriores en lugar del compuesto de cromeno del ejemplo 1, y se analizaron con respecto a sus propiedades. Los resultados se muestran en la Tabla 10.

(Tabla 10)

10

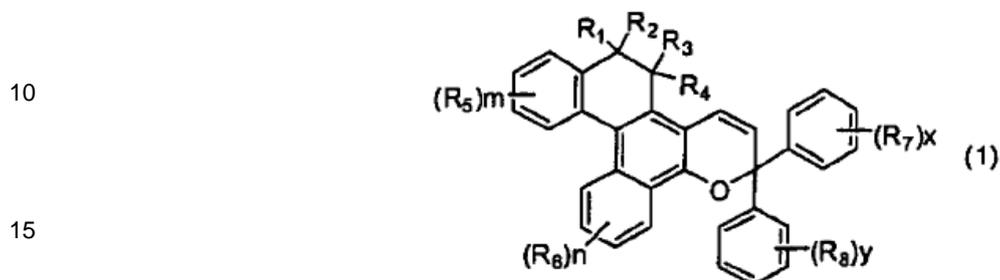
Ej. n.º	Compuesto n.º	λ_{max}	Densidad de color	Semivida de decoloración	Grado de deterioro
		(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$t_{1/2}$ (min)	$(A0 - A200) / A0 \times 100$
5	A	522	0,79	8,3	32%
6	B	498	0,85	4,1	29%
		596	0,78		

15 Los cuerpos endurecidos obtenidos por el procedimiento masivo de los ejemplos 49 a 72 presentan una mayor resistencia a la repetición en las propiedades fotocromicas que los cuerpos endurecidos obtenidos en los ejemplos comparativos 5 y 6. Además, los cuerpos endurecidos obtenidos en los ejemplos 49 a 72 presentan una semivida de decoloración inferior (índices de decoloración superiores) que los cuerpos endurecidos obtenidos en los ejemplos comparativos 5 y 6, y son asimismo superiores en este sentido.

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de cromeno, estando el compuesto:

5 (a) representado por la fórmula siguiente (1)



20 en la que R^1 y R^2 son, respectivamente, átomos de hidrógeno, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi o arilo;
 R^3 y R^4 son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi grupos o grupos arilo;
 y R^1 y R^2 , o R^3 y R^4 pueden estar unidos entre sí para formar un anillo,
 25 R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son, respectivamente, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos cicloalquilo, grupos alcoxi, grupos aralquilo, grupos aralcoxi, grupos arilo, grupos amino, grupos amino sustituidos, grupos ciano, grupos nitro, átomos de halógenos, grupos halogenalquilo o grupos halogenoalcoxi,
 m y n son, respectivamente, números enteros comprendidos entre 0 y 4, y
 x e y son, respectivamente, números enteros comprendidos entre 0 y 5; o
 (b) por una de

30

35

40

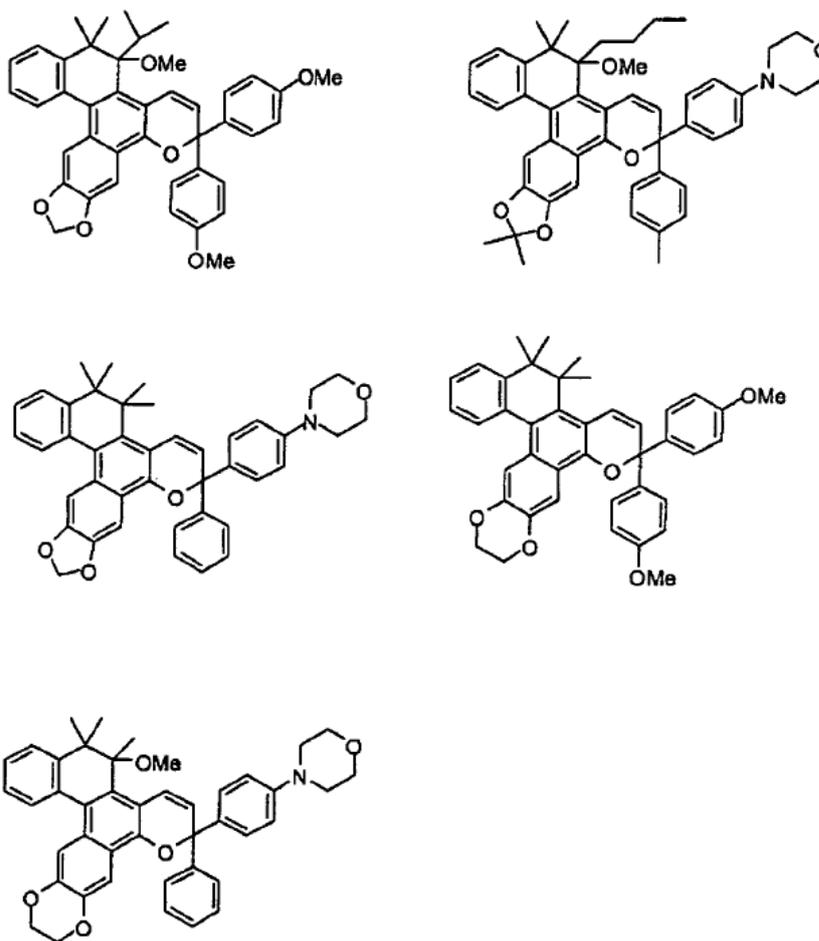
45

50

55

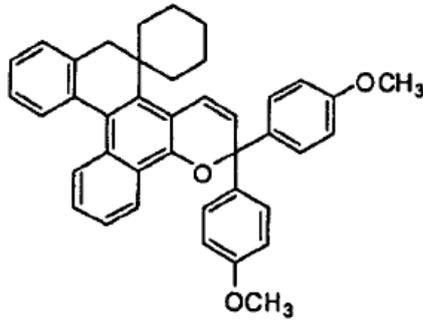
60

65



2. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, que presenta la fórmula:

5

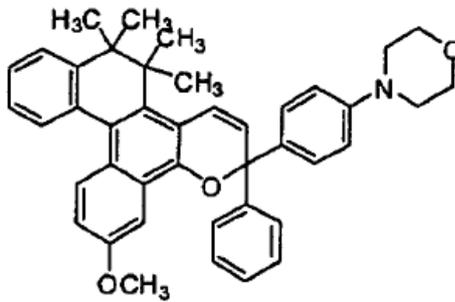


10

15

3. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, que presenta la fórmula:

20

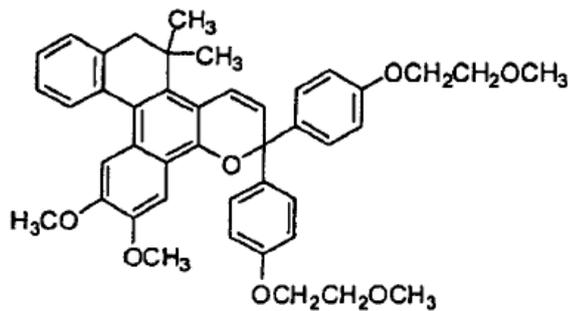


25

30

4. Compuesto de cromeno según la reivindicación 1, que presenta la fórmula:

35

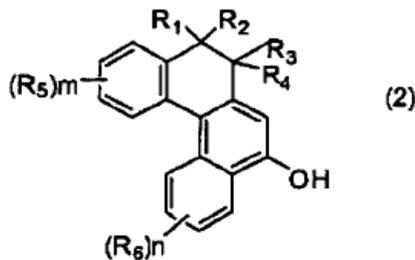


40

45

5. Proceso para producir un compuesto de cromeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende hacer reaccionar un derivado naftol de fórmula (2)

50

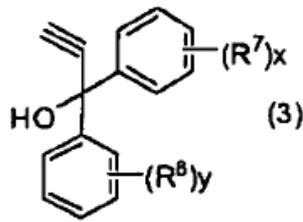


55

60

en la que R¹ a R⁶, m y n son tal como se ha definido en la reivindicación 1, con un derivado de un alcohol propargílico de fórmula (3)

65



en la que R^7 , R^8 , x e y son tal como se ha definido en la reivindicación 1, en presencia de un catalizador ácido.

- 5 **6.** Procedimiento según la reivindicación 5, en el que el catalizador ácido es ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico o alúmina ácida.
7. Composición endurecible fotocromática que comprende un monómero polimerizable y el compuesto de cromeno según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4.
- 10 **8.** Composición endurecible fotocromática según la reivindicación 7, que comprende además un iniciador de la fotopolimerización.
- 15 **9.** Artículo óptico que comprende un material óptico y una película macromolecular realizada en por lo menos una superficie del material óptico, presentando la película macromolecular un compuesto de cromeno según la reivindicación 1 disperso en la misma.
- 20 **10.** Artículo óptico según la reivindicación 9, en el que dicha película macromolecular se puede obtener endureciendo la composición endurecible fotocromática según la reivindicación 8 por fotopolimerización por radicales.