

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 011**

51 Int. Cl.:

**C07D 311/94** (2006.01)

**C07D 311/96** (2006.01)

**C09K 9/02** (2006.01)

**G02B 5/23** (2006.01)

**G02C 7/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2010 E 10806579 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2463280**

54 Título: **Compuesto de cromeno**

30 Prioridad:

**04.08.2009 JP 2009181475**

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

**18.12.2013**

73 Titular/es:

**TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)  
1-1 Mikage-cho  
Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP**

72 Inventor/es:

**TAKAHASHI, TOSHIAKI;  
TAKENAKA, JUNJI;  
MOMODA, JUNJI y  
TERANISHI, KAZUHIRO**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 435 011 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 cromo

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de cromo y a un producto intermedio y al uso de los mismos. Más específicamente, se refiere a un nuevo compuesto de cromo que es útil como compuesto fotocromático para lentes fotocromáticas para gafas y a un producto intermedio y al uso de los mismos.

**Antecedentes en la técnica**

10 El fotocromismo es la función reversible de ciertos compuestos que cambian de color rápidamente tras la exposición a luz, que incluye luz ultravioleta tal como luz solar o luz de una lámpara de mercurio, y vuelven a su color original cuando se ponen en la oscuridad deteniendo la exposición a la luz. Un compuesto que tiene esta propiedad se denomina "compuesto fotocromático" y se usa como material para lentes plásticas fotocromáticas.

15 Para que el compuesto fotocromático se use para este fin, se requieren las siguientes propiedades: (I) el grado de coloración en el intervalo de luz visible antes de que se aplique luz ultravioleta (coloración inicial) debería ser bajo, (II) el grado de coloración después de la exposición a luz ultravioleta (que se denominará "densidad óptica de color" en lo sucesivo el presente documento) debería ser alto, (III) la velocidad desde el momento en el que comienza la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento en el que la densidad óptica de color alcanza la saturación (que se denominará "sensibilidad de desarrollo de color" en lo sucesivo el presente documento) debería ser alta; (IV) la velocidad desde que se detiene la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento en el que el compuesto vuelve a su estado original (que se denominará "velocidad de decoloración" en lo sucesivo en el presente documento) debería ser alta, (V) la durabilidad de repetición de esta función reversible debería ser alta, y (VI) la solubilidad en una composición de monómero que se convertirá en un material anfitrión después del curado del compuesto fotocromático debería ser alta de modo que su dispersabilidad en el material anfitrión en uso llegue a ser alta.

20 Como compuestos fotocromáticos que pueden satisfacer estos requisitos, se conocen compuestos de cromo que tienen una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como esqueleto básico (véanse el documento de Patente Internacional abierta a inspección pública WO99/15518 y el documento de Patente Internacional abierta a inspección pública W02001/60811).

25 Es preferente que una lente plástica fotocromática que comprende el compuesto fotocromático debería desarrollar un color de tinte neutro tal como gris o marrón. Un color de tinte neutro se obtiene mezclando en conjunto diversas clases diferentes de compuestos fotocromáticos que desarrollan diferentes colores. Más específicamente, se obtiene mezclando un compuesto fotocromático de color amarillo a rojo (compuesto amarillo) que tiene una absorción máxima de 430 a 530 nm con un compuesto fotocromático de color púrpura a azul (compuesto azul) que tiene una absorción máxima de 550 a 650 nm en el momento del desarrollo de color.

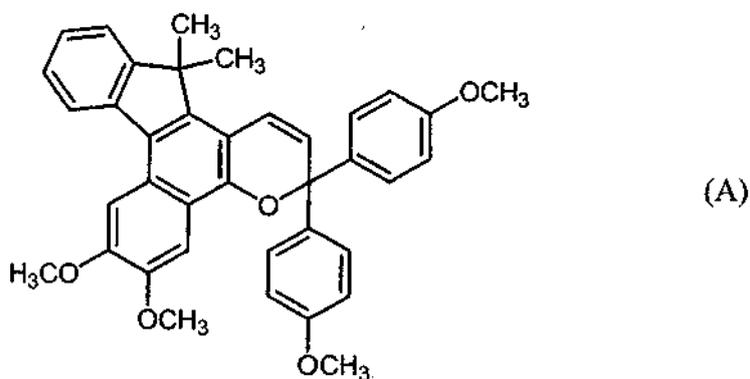
30 Sin embargo, cuando el control de color se realiza mediante este procedimiento, se producen diversos problemas debido a la diferencia en las propiedades fotocromáticas de los compuestos que se han mezclado. Por ejemplo, cuando la durabilidad de repetición del compuesto amarillo es menor que la del compuesto azul y la lente plástica fotocromática se usa durante mucho tiempo, el color desarrollado cambia gradualmente a un color con un fuerte tinte azul.

35 Cuando la sensibilidad de desarrollo de color y la velocidad de decoloración del compuesto amarillo son menores que las del compuesto azul, se presenta el problema de que el color durante el desarrollo de color tiene un fuerte tinte azul y el color durante la decoloración tiene un fuerte tinte amarillo.

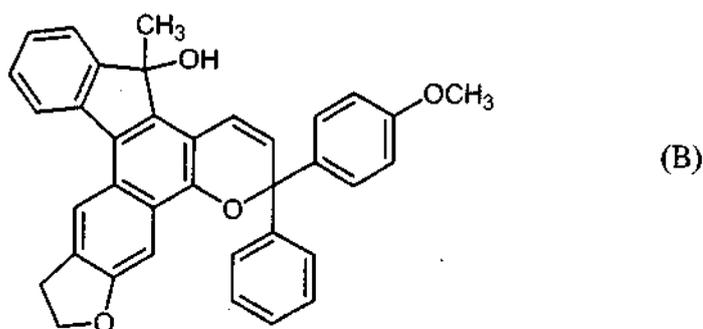
40 Se considera que este problema se puede solucionar usando un compuesto que tiene dos o más máximos de absorción en el momento de la exposición y desarrolla un color de tinte neutro por sí mismo (compuesto de pico doble). Se conoce que un compuesto amarillo es generalmente inferior a un compuesto azul en su durabilidad. Por lo tanto, se desea un compuesto que tiene una densidad óptica de color amarillo mayor (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 a 530 nm) que la densidad óptica de color azul (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 550 a 650 nm) como el compuesto de pico doble (la relación de la densidad óptica de color amarillo con respecto a la densidad óptica de color azul en el compuesto de pico doble se puede denominar "característica de pico doble" en lo sucesivo en el presente documento).

45 Como compuestos fotocromáticos que tienen dos o más máximos de absorción en el momento del desarrollo de color (compuesto de pico doble), se conocen los compuestos representados por las siguientes fórmulas (A) a (D).

50 Sin embargo, estos compuestos tienen espacio para la mejora de los siguientes puntos. Es decir, un compuesto de cromo representado por la siguiente fórmula (A) (véase el documento de Patente Internacional abierta a inspección pública WO01/19813) tiene una baja velocidad de decoloración y una baja durabilidad de repetición aunque su característica de pico doble es alta.



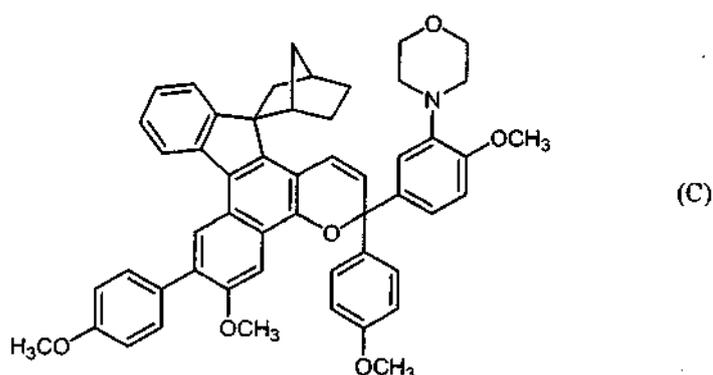
Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (B) (véase el documento de Patente Internacional abierta a inspección pública WO03/044022) tiene una menor absorción de 430 a 530 nm que la absorción de 550 a 650 nm y una baja característica de pico doble.



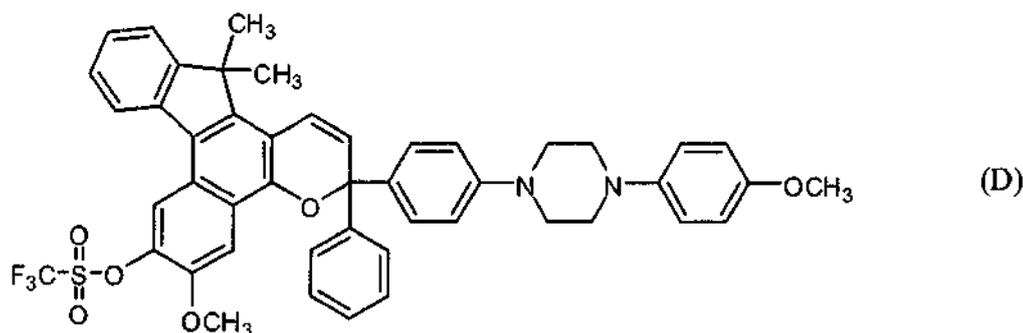
5

Aunque un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (C) (véase el documento de Patente Internacional abierta a inspección pública WO05/028465) tiene una excelente característica de pico doble y niveles prácticos de densidad óptica de color y velocidad de decoloración, el final de su espectro de absorción (que se denominará "final de absorción" en lo sucesivo en el presente documento) cae más allá de 420 nm en el intervalo visible. Por lo tanto, tiene espacio para la mejora debido a que su coloración inicial es ligeramente alta.

10



Además, el documento de Patente US2009/0309076A1 desvela un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (D). Sin embargo, el compuesto tiene espacio para la mejora ya que su absorción de 430 a 530 nm es menor que la absorción de 550 a 650 nm y su característica de pico doble es baja.



### Divulgación de la invención

Por lo tanto, es un objetivo de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que desarrolle un color de tinte neutro y tenga propiedades fotocromicas muy mejoradas en comparación con los compuestos anteriores.

- 5 Es otro objetivo de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que tenga una coloración inicial pequeña, una alta densidad óptica de color y una alta velocidad de decoloración, casi nunca se coloree cuando se deteriore y casi nunca experimente una reducción en la densidad óptica de color cuando se use repetidamente, es decir, que tenga una durabilidad excelente de las propiedades fotocromicas.

- 10 Es aún otro objetivo de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que se pueda disolver en una composición de monómero que se convertirá en un sustrato de un artículo óptico en una alta concentración.

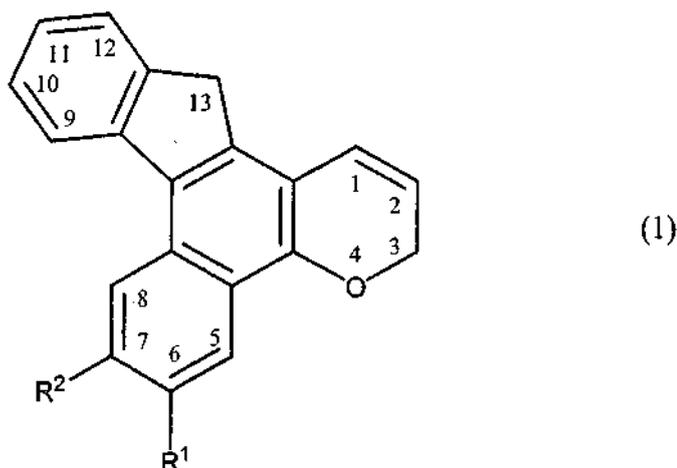
Es un objetivo adicional de la presente invención proporcionar nuevo compuesto de naftol para la fabricación del compuesto de cromeno de la presente invención.

Otros objetivos y ventajas de la presente invención serán evidentes a partir de la siguiente descripción.

- 15 Se sabe que en el esqueleto de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano, que se conoce por proporcionar unas excelentes propiedades fotocromicas, se mejora la característica de pico doble, el final de absorción se puede posicionar en un intervalo corto de longitud de onda y se puede reducir la coloración inicial al aumentar la capacidad donadora de electrones del sustituyente o sustituyentes en la posición 6 y/o en la posición 7 (introduciendo un grupo donador de electrones que tenga una constante de Hammett  $\sigma_p$  menor que 0) mientras que la velocidad de decoloración es menor, el desarrollo de color por calor a temperatura ambiente sin ninguna exposición (este desarrollo de color se denominará "coloración inicial por termocromismo" en lo sucesivo el presente documento) es mayor y la durabilidad es menor cuanto mayor es la capacidad donadora de electrones del sustituyente o sustituyentes en la posición 6 y/o en la posición 7.

- 25 Los inventores de la presente invención han realizado estudios exhaustivos para solucionar los problemas anteriores y han descubierto que se obtiene un compuesto de cromeno que tiene una característica de pico doble alta, una velocidad de decoloración no tan baja y una coloración inicial pequeña por termocromismo aunque la capacidad donadora de electrones del sustituyente (una constante de Hammett  $\sigma_p$  cercana a 0) sea baja cuando se introduce un sustituyente específico que contiene un átomo de azufre en la posición 6 y/o en la posición 7 de la estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano. La presente invención se ha logrado basándose en este descubrimiento.

- 30 Es decir, en primer lugar, la presente invención es un compuesto de cromeno que tiene un esqueleto representado por la siguiente fórmula (1).



En la fórmula anterior, (i)  $R^1$  y  $R^2$  son cada uno un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio, y grupo heteroariltio, (ii)  $R^1$  es el sustituyente que contiene azufre indicado anteriormente y  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcocarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, o (iii)  $R^2$  es el sustituyente que contiene azufre indicado anteriormente y  $R^1$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que el grupo heterocíclico alifático se une a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcocarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi o grupo ariloxi.

En segundo lugar, la presente invención es una composición fotocromica curable que comprende el compuesto de cromeno la presente invención y monómeros polimerizables.

En tercer lugar, la presente invención es un artículo óptico fotocromico que tiene un producto moldeado de polímero que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención dispersado en el mismo como miembro constituyente. En cuarto lugar, la presente invención es un artículo óptico que tiene un sustrato óptico que está revestido, todo o parte de al menos una superficie, con una película de polímero que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención dispersado en la misma como miembro constituyente.

Finalmente, la presente invención es un compuesto de naftol representado por la fórmula (7) que se describirá en lo sucesivo el presente documento.

### Mejor modo de realizar la invención

El compuesto de cromeno de la presente invención tiene como esqueleto básico una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano representada por la fórmula anterior (1). Se conoce que los compuestos de cromeno que tienen una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como esqueleto básico exhiben excelentes propiedades fotocromicas. Entre los compuestos de cromeno que tienen el esqueleto básico indicado anteriormente, el compuesto de cromeno de la presente invención puede desarrollar un color oscuro o fuerte de tinte neutro por sí mismo mientras que retiene sus excelentes propiedades fotocromicas por introducción de un sustituyente específico en el átomo o átomos de carbono en la posición 6 y/o en la posición 7. El sustituyente específico es un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio, y grupo heteroariltio. Se desconoce un compuesto de cromeno que tiene un sustituyente específico introducido en la posición o posiciones específicas. El sustituyente indicado anteriormente introducido en la posición 6 y/o en la posición 7 de la estructura de pirano se puede denominar simplemente "sustituyente que contiene azufre" en lo sucesivo en el presente documento. Posteriormente se ofrece una descripción de este sustituyente que contiene azufre.

< $R^1$  y  $R^2$ >

$R^1$  y  $R^2$  son una cualquiera de las combinaciones (i), (ii) y (iii) como se han descrito anteriormente.

Cuando  $R^1$  y  $R^2$  son la combinación (i), se tiene compuesto de cromeno de la presente invención que destaca particularmente en que es excelente en la característica de pico doble y la durabilidad y tiene una pequeña coloración inicial debido al posicionamiento del final de absorción en un intervalo corto de longitud de onda y a la

reducción del termocromismo así como una alta velocidad de decoloración.

Cuando  $R^1$  y  $R^2$  son la combinación (ii), se obtiene el compuesto de cromo de la presente invención que destaca particularmente en que es excelente en la característica de pico doble y la durabilidad y tiene una pequeña coloración inicial debido al posicionamiento del final de absorción en un intervalo corto de longitud de onda.

- 5 Además, cuando  $R^1$  y  $R^2$  son la combinación (iii), se obtiene el compuesto de cromo de la presente invención que destaca particularmente en que es excelente en la característica de pico doble y la durabilidad y tiene una pequeña coloración inicial debido a la reducción del termocromismo.

10 En las combinaciones indicadas anteriormente (i), (ii) y (iii),  $R^1$  que es un sustituyente unido al átomo de carbono en la posición 6 del esqueleto de pirano y/o  $R^2$  que es un sustituyente unido al átomo de carbono en la posición 7 del esqueleto de pirano son/es un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio.

El grupo alquiltio indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo alquiltio incluyen grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo isopropiltio, grupo n-butiltio, grupo sec-butiltio y grupo t-butiltio.

- 15 El grupo alcoialquiltio indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo alcoialquiltio incluyen grupo metoximetiltio, grupo metoxietiltio, grupo metoxi n-propiltio, grupo metoxi n-butiltio, grupo etoxietiltio y grupo n-propoxipropiltio.

20 El grupo haloalquiltio indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferentes del grupo haloalquiltio incluyen grupo trifluorometiltio, grupo tetrafluoroetiltio, grupo clorometiltio, grupo 2-cloroetiltio y grupo bromometiltio.

25 El grupo cicloalquiltio indicado anteriormente es preferentemente un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo cicloalquiltio incluyen grupo ciclopropiltio, grupo ciclobutiltio, grupo ciclopentiltio y grupo ciclohexiltio.

El grupo ariltio indicado anteriormente es preferentemente un grupo ariltio que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo ariltio incluyen grupo feniltio, grupo 1-naftiltio y grupo 2-naftiltio.

30 El grupo heteroariltio indicado anteriormente es preferentemente un grupo heteroariltio que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo heteroariltio incluyen grupo tieniltio, grupo furiltio, grupo pirroliltio, grupo piridiltio, grupo benzotieniltio, grupo benzofuriltio y grupo benzopirroliltio.

De uno a nueve átomos de hidrógeno, de forma particularmente preferente de uno a cuatro átomos de hidrógeno de cada uno de los grupos ariltio indicados anteriormente y los grupos heteroariltio indicados anteriormente pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, o un átomo de halógeno.

- 35 Como el sustituyente que contiene azufre indicado anteriormente, es preferente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono, o un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono desde los puntos de vista del aumento de la densidad óptica de color y la característica de pico doble y la reducción de la coloración inicial al posicionar el final de absorción en un intervalo corto de longitud de onda y la reducción del termocromismo. Además, es particularmente preferente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono desde los puntos de vista del aumento de la densidad óptica de color y la característica de pico doble en particular. Ejemplos particularmente preferentes de estos grupos incluyen grupo metiltio, grupo etiltio y grupo ciclohexiltio.

45 Un grupo tiol o un grupo haloalquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es preferente desde los puntos de vista del aumento de la velocidad de decoloración y la reducción de la coloración inicial por termocromismo. Además, un grupo haloalquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono es particularmente preferente. Más específicamente, un grupo trifluorometiltio es particularmente preferente.

50 En la combinación (ii) indicada anteriormente,  $R^2$  es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo.

El grupo alquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo alquilo incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-

butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo y grupo hexilo.

El grupo haloalquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferentes del grupo haloalquilo incluyen grupo trifluorometilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

El grupo cicloalquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo cicloalquilo incluyen grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.

El grupo alcoxi indicado anteriormente es preferentemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo alcoxi incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo terc-butoxi.

El grupo amino indicado anteriormente puede ser un grupo amino primario, o un grupo amino secundario o un grupo amino terciario que tiene un sustituyente. Ejemplos de sustituyente del grupo amino incluyen grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y grupo heteroarilo que tiene de 4 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo amino incluyen grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino.

Ejemplos preferentes del grupo heterocíclico indicado anteriormente que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno incluyen grupos heterocíclico alifático tales como grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino y grupo N-metilpiperazino, y grupos heterocíclico aromático tales como grupo indolinilo.

Ejemplos preferentes del grupo alquilcarbonilo indicado anteriormente incluyen grupo acetilo y grupo etilcarbonilo.

Ejemplos preferentes del grupo alcoxycarbonilo indicado anteriormente incluyen grupo metoxycarbonilo y grupo etoxycarbonilo.

Ejemplos del átomo de halógeno son un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

El grupo aralquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo aralquilo incluyen grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y grupo naftilmetilo.

El grupo aralcoxi indicado anteriormente es preferentemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo del aralcoxi incluyen grupo benciloxi y grupo naftilmetoxi.

El grupo ariloxi indicado anteriormente es preferentemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo ariloxi incluyen grupo feniloxi y grupo naftiloxi.

El grupo arilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.

Estos grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi y grupo arilo se pueden obtener por sustitución de 1 a 7 átomos de hidrógeno, de forma particularmente preferente de 1 a 4 átomos de hidrógeno de un anillo de benceno o un anillo de naftaleno por los grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxycarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxycarbonilo o átomo de halógeno indicados anteriormente.

Cuando  $R^2$  es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, la característica de pico doble es mayor que cuando  $R^2$  es un grupo distinto de estos. Entre estos,  $R^2$  es preferentemente un grupo hidroxilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido a un anillo de benceno unido a este a través del átomo de nitrógeno o grupo ariloxi desde los puntos de vista del aumento de la característica de pico doble y la densidad óptica de color y la reducción de la coloración inicial al posicionar el final de absorción en un intervalo corto de longitud de onda. De forma particularmente preferente es un grupo alcoxi o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido a un anillo de benceno unido a este a través del átomo de nitrógeno. Más específicamente, es de forma particularmente preferente un grupo metoxi o un grupo morfolino.

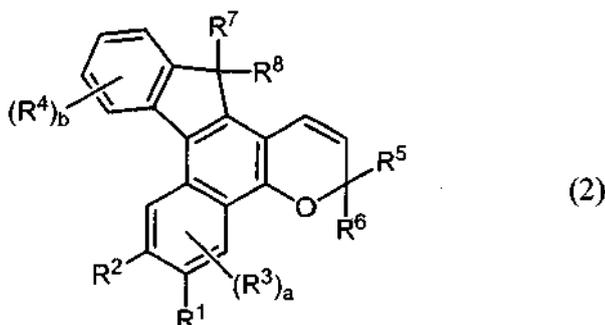
Además, en la combinación (iii) indicada anteriormente,  $R^1$  es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico alifático a través

del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, un átomo de hidrógeno, un grupo aralquilo, grupo aralcoxi o grupo ariloxi. Ejemplos del grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico alifático a través del átomo de nitrógeno, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi y grupo ariloxi de entre estos son los mismos que los que se han enumerado para R<sup>2</sup> en la combinación (ii) indicada anteriormente.

Cuando R<sup>1</sup> es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico alifático a través del átomo de nitrógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi o grupo ariloxi, la característica de pico doble es mayor que cuando R<sup>1</sup> es un grupo distinto de estos. Entre estos, R<sup>1</sup> es preferentemente un grupo hidroxilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno unido a este a través del átomo de nitrógeno o grupo ariloxi desde los puntos de vista del aumento de la característica de pico doble y la densidad óptica de color. Es más preferentemente un grupo alcoxi o un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno. Es de forma particularmente preferente un grupo metoxi o un grupo morfolino.

<Compuesto de cromeno preferente>

Entre los compuestos de cromeno de la presente invención, un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (2) es preferente ya que desarrolla un color de tinte neutro y tiene una alta densidad óptica de color, una alta velocidad de decoloración y una excelente durabilidad de las propiedades fotocromáticas.



Se describirán los sustituyentes del compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (2).

<R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup>>

R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se han definido en la fórmula anterior (1). Cuando R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son la combinación (i), R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden ser iguales o diferentes.

<R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>>

R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo.

El grupo alquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo alquilo incluyen grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo y grupo hexilo.

El grupo haloalquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Ejemplos preferentes del grupo haloalquilo incluyen grupo trifluorometilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

El grupo cicloalquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo cicloalquilo incluyen grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.

El grupo alcoxi indicado anteriormente es preferentemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo alcoxi incluyen grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo

n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo terc-butoxi.

5 El grupo amino indicado anteriormente puede ser un grupo amino primario, o un grupo amino secundario o un grupo amino terciario que tiene un sustituyente. Ejemplos de sustituyente del grupo amino incluyen grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 7 átomos de carbono, grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono y grupo heteroarilo que tiene de 4 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo amino incluyen grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino.

10 Ejemplos del grupo heterocíclico indicado anteriormente que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno incluyen grupos heterocíclico alifático tales como grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino y grupo N-metilpiperazino, y grupos heterocíclico aromático tales como grupo indolinilo.

Ejemplos preferentes del grupo alquilcarbonilo indicado anteriormente incluyen grupo acetilo y grupo etilcarbonilo.

15 Ejemplos preferentes del grupo alcoxycarbonilo indicado anteriormente incluyen grupo metoxycarbonilo y grupo etoxycarbonilo.

Ejemplos del átomo de halógeno son un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

El grupo aralquilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo aralquilo incluyen grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y grupo naftilmetilo.

20 El grupo aralcoxi indicado anteriormente es preferentemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo aralcoxi incluyen grupo benciloxi y grupo naftilmetoxi.

El grupo ariloxi indicado anteriormente es preferentemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo ariloxi incluyen grupo feniloxi y grupo naftiloxi.

25 El grupo arilo indicado anteriormente es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.

30 De uno a siete átomos de hidrógeno, de forma particularmente preferente de uno a cuatro átomos de hidrógeno del anillo de benceno o naftaleno de cada uno de los grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi y grupo arilo indicados anteriormente pueden estar sustituidos por los grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxycarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxycarbonilo o átomo de halógeno indicados anteriormente.

"a" es un número entero de 0 a 2 e indica el número de sustituyentes  $R^3$ . Cuando "a" es 2, dos  $R^3$  pueden ser iguales o diferentes. "b" es un número entero de 0 a 4 e indica el número de sustituyentes  $R^4$ . Cuando "b" es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de sustituyentes  $R^4$  pueden ser iguales o diferentes.

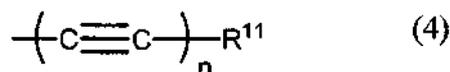
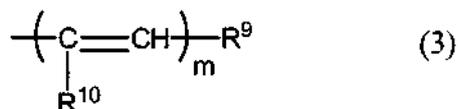
35 De forma particularmente preferente,  $R^3$  tiene un sustituyente estereoscópicamente pequeño ya que se obtiene una alta velocidad de decoloración. Por lo tanto, de forma particularmente preferente  $R^3$  es un átomo de hidrógeno ("a" es 0).

40 Por otra parte,  $R^4$  es preferentemente un átomo de hidrógeno ("b" es 0), un grupo haloalquilo o un grupo ciano ya que se obtiene una alta velocidad de decoloración, de forma particularmente preferente un átomo de hidrógeno, un grupo trifluorometilo o un grupo ciano.  $R^4$  está unido preferentemente al átomo de carbono en la posición 11 para obtener una mayor velocidad de decoloración.

Cuando existen una pluralidad de sustituyentes  $R^3$  y una pluralidad de sustituyentes  $R^4$ , los  $R^3$  y  $R^4$  preferentes son los mismos que los que se han enumerado anteriormente.

$\langle R^5$  y  $R^6 \rangle$

45  $R^5$  y  $R^6$  son independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (3), un grupo representado por la siguiente fórmula (4), un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo alquilo.



En la fórmula anterior (3), R<sup>9</sup> es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Ejemplos del grupo arilo son los mismos que los que se han enumerado para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>. El grupo heteroarilo es preferentemente un grupo heteroarilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos preferentes del grupo heteroarilo incluyen grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofurilo y grupo benzopirrolilo.

R<sup>10</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno. Ejemplos preferentes del grupo alquilo incluyen grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo. Ejemplos del átomo de halógeno son un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

"m" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de la adquisición del material de partida, "m" es preferentemente 1.

Ejemplos preferentes del grupo representado por la fórmula anterior (3) incluyen grupo fenil-etilenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenilo, grupo (4-morfolinofenil)-etenilo, grupo (4-piperidinofenil)-etenilo, grupo (4-metoxifenil)-etenilo, grupo (2-metoxifenil)-etenilo, grupo fenil-1-metiletlenilo, grupo (4-metoxi-fenil)-1-metiletlenilo, grupo fenil-1-fluoroetenilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenilo, grupo 2-tienil-etilenilo, grupo 2-furil-etilenilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etilenilo, grupo 2-benzotienil-etilenilo, grupo 2-benzofuranil-etilenilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etilenilo.

En la fórmula anterior (4), R<sup>11</sup> es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Se entiende que estos grupos son los mismos que R<sup>9</sup>. "n" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de la fácil adquisición del material de partida, "n" es preferentemente 1.

Ejemplos preferentes del grupo representado por la fórmula anterior (4) incluyen grupo fenil-etinilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etinilo, grupo (4-morfolinofenil)-etinilo, grupo (4-piperidinofenil)-etinilo, grupo (4-metoxifenil)-etinilo, grupo (4-metilfenil)-etinilo, grupo (2-metoxifenil)-etinilo, grupo 2-tienil-etinilo, grupo 2-furil-etinilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etinilo, grupo 2-benzotienil-etilo, grupo 2-benzofuranil-etinilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etinilo,

Ejemplos del grupo arilo, grupo heteroarilo y grupo alquilo representados por R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son los mismos que los que se han enumerado para R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>9</sup>.

R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono al que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> están unidos.

Ejemplos preferentes del anillo de hidrocarburo alifático incluyen anillo de adamantano, anillo de bicliclononano, anillo de norbornano y anillo de fluoreno.

Para que el compuesto de cromeno de la fórmula anterior (2) exhiba unas excelentes propiedades fotocromáticas (característica de pico doble y velocidad de decoloración), al menos uno, preferentemente ambos, de los R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> indicados anteriormente son preferentemente grupos arilo o grupos heteroarilo. Además, al menos uno, preferentemente ambos, de R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son de forma particularmente preferente uno cualquiera de los grupos (iv) a (vii):

(iv) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi como sustituyente;

(v) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como sustituyente;

(vi) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como heteroátomo miembro del anillo y está unido a un grupo arilo o a un grupo heteroarilo a través del átomo de nitrógeno como sustituyente; o

(vii) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene, como sustituyente, un grupo heterocíclico condensado que es un grupo heterocíclico del apartado (vi) indicado anteriormente condensado con un anillo de hidrocarburo aromático o un anillo heterocíclico aromático.

Aunque las posiciones y el número total de sustituyentes que sustituyen los grupos arilo de (iv) a (vii) no se limita de forma particular, para exhibir unas excelentes propiedades fotocromáticas, cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, la posición del sustituyente es la posición 3 o la posición 4, y el número de sustituyentes en este caso es preferentemente 1. Ejemplos preferentes del grupo arilo incluyen grupo 4-metilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 4-n-propoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, grupo 4-morfolinofenilo, grupo 4-piperidinofenilo, grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo y grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

Aunque las posiciones y el número total de sustituyentes que sustituyen los grupos heteroarilo de (iv) a (vii) no se limitan de forma particular, el número de los sustituyentes es preferentemente 1. Ejemplos preferentes del grupo heteroarilo incluyen grupo 4-metoxitienilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, grupo 4-metilfurilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, grupo 4-morfolinopirrolinilo, grupo 6-piperidinobenzotienilo y grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

<R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup>>

R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo alcoxialquilo, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcocicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo.

- 10 Ejemplos del grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo alquilcarbonilo, grupo alcocicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi y grupo arilo indicados anteriormente son los mismos que los que se han enumerado para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>.

Ejemplos preferentes del grupo alcoxialquilo indicado anteriormente incluyen grupo metoximetilo, grupo metoxietilo, grupo metoxi-n-propilo, grupo metoxi-n-butilo, grupo etoxietilo y grupo n-propoxipropilo.

- 15 R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono miembros del anillo, un poli-anillo condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado con el anillo alifático, un hetero anillo que tiene de 3 a 20 átomos miembros del anillo, o un poli-anillo condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado con el hetero anillo, junto con el átomo de carbono en la posición 13 al que R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> están unidos.

- 20 Ejemplos del anillo alifático indicado anteriormente incluyen anillo de ciclopentano, anillo de ciclohexano, anillo de ciclooctano, anillo de cicloheptano, anillo de norbornano, anillo de biclononano y anillo de adamantano.

El poli-anillo condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado con el anillo alifático es, por ejemplo, un anillo de fenantreno.

Ejemplos del hetero anillo indicado anteriormente incluyen anillo de tiofeno, anillo de furano y anillo de piridina.

- 25 Ejemplos del poli-anillo condensado indicado anteriormente que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado con el hetero anillo indicado anteriormente incluyen anillo de fenilfurano y anillo de bifeniltiofeno.

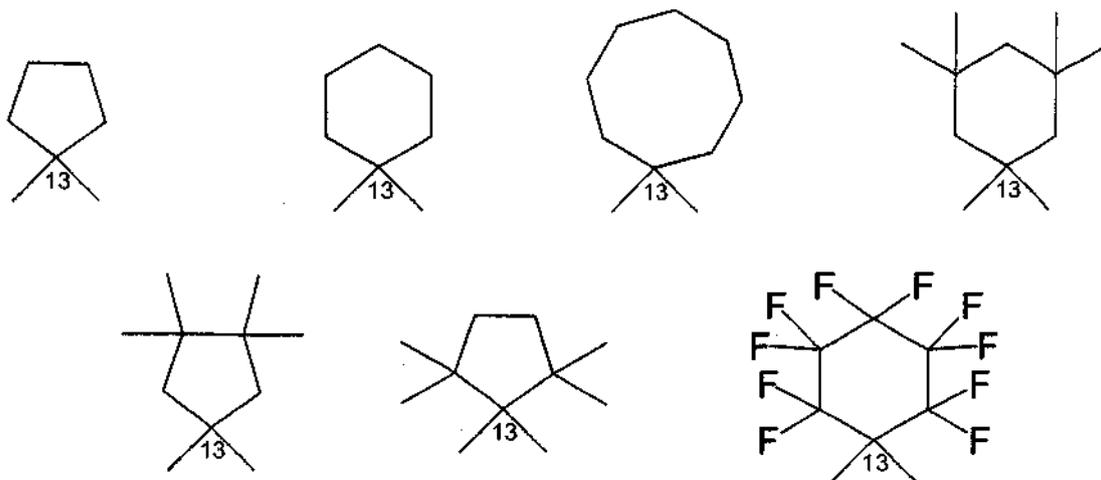
<R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> particularmente preferentes>

- 30 En la presente invención, los sustituyentes preferentes de R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son cada uno un grupo hidroxilo, un grupo alquilo o un grupo alcoxi, o forman un anillo junto con el átomo de carbono en la posición 13 unido a estos. Un ejemplo de el grupo alquilo es grupo metilo y un ejemplo del grupo alcoxi es grupo metoxi. Para reducir la coloración inicial por termocromismo y aumentar la velocidad de decoloración mientras se retiene la alta característica de pico doble, los sustituyentes de R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> forman preferentemente un anillo junto con el átomo de carbono en la posición 13 unido a estos. Más preferentemente, forman el anillo alifático o el poli-anillo condensado que tiene un anillo aromático indicado anteriormente o el anillo heteroaromático condensado con el anillo alifático indicado anteriormente desde el punto de vista del aumento de la velocidad de decoloración. De forma particularmente preferente, forman el anillo alifático indicado anteriormente desde el punto de vista de la reducción de la coloración inicial por termocromismo.

- 35 El anillo alifático formado por R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> es de forma particularmente preferente un anillo de hidrocarburo alifático sin sustituir o un anillo de hidrocarburo alifático que tiene al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo y átomo de halógeno. Ejemplos del grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo y átomo de halógeno son los mismos que los que se han enumerado para R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>.

- 40 Ejemplos más preferentes incluyen mono-anillos tales como un anillo de ciclohexano, un anillo de ciclooctano y un anillo de cicloheptano, biciclo anillos tales como un anillo de norbornano y un anillo de biclononano, triciclo anillos tales como un anillo de adamantano, y anillos obtenidos por sustitución de uno cualquiera de estos anillos con al menos un grupo alquilo inferior que tiene 4 o menos átomos de carbono tal como grupo metilo. Entre estos, los mono-anillos producen un efecto particularmente excelente desde el punto de vista de la reducción de la coloración inicial por termocromismo mientras que retienen una alta característica de pico doble y una alta velocidad de decoloración.

- 50 En la presente invención, los ejemplos habituales más preferentes del mono-anillo formado por la unión conjunta de R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> se representan mediante las siguientes fórmulas. En las siguientes fórmulas, el átomo de carbono indicado con 13 es el átomo de carbono en la posición 13.

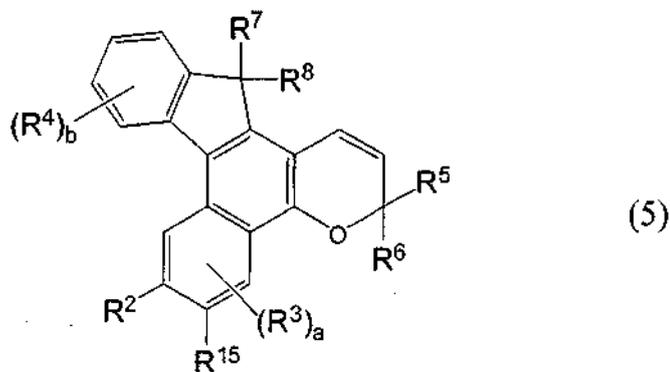


Entre los mono-anillos anteriores, el anillo de ciclooctano y el anillo de 3,3,5,5-tetrametilciclohexano son los más preferentes.

<Compuesto de cromeno particularmente preferente>

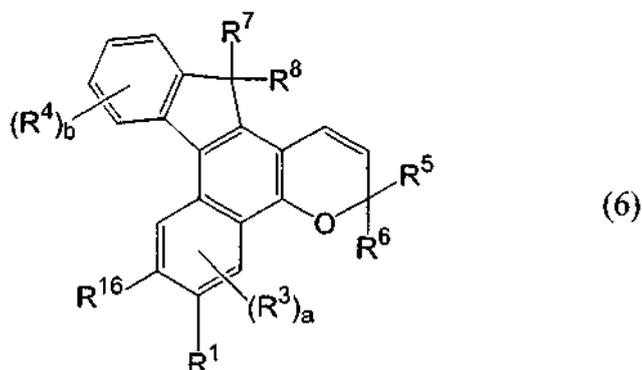
- 5 Entre los compuestos de cromeno de la presente invención, el compuesto de cromeno de la fórmula anterior (1) en el que  $R^1$  y  $R^2$  son la combinación (i), es decir, tanto  $R^1$  como  $R^2$  son cada uno independientemente un grupo seleccionado entre grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio es particularmente preferente desde el punto de vista de una alta característica de pico doble y una alta densidad óptica de color. Por la misma razón, los compuestos de cromeno representados por las
- 10 siguientes fórmulas (5) y (6) son también particularmente preferentes.

Es decir, el compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (5) es preferente.



- 15 En la fórmula anterior,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , "a" y "b" son como se han definido en la fórmula anterior (2),  $R^2$  es el mismo que  $R^2$  de la combinación (iii) de la fórmula anterior (1), es decir, grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio o grupo heteroariltio, y  $R^{15}$  es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,01 de entre los grupos que se han definido como  $R^1$  en la combinación (iii) de la fórmula anterior (1).

Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (6) también es preferente.



En la fórmula anterior,  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , "a" y "b" son como se han definido en la fórmula anterior (2).

$R^1$  es el mismo que  $R^1$  de la combinación (ii) de la fórmula anterior (1), es decir, grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio o grupo heteroariltio, y  $R^{16}$  es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,01 de entre los grupos que se han definido como  $R^2$  en la combinación (ii) de la fórmula anterior (1).

$R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$ ,  $R^8$ , "a" y "b" en las fórmulas anteriores (5) y (6) son como se han definido en la fórmula anterior (2). Como es de esperar, los ejemplos preferentes de estos grupos son los mismos que los que se han enumerado en la fórmula anterior (2).

$R^2$  en la fórmula anterior (5) y  $R^1$  en la fórmula anterior (6) son cada uno independientemente un grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio o grupo heteroariltio. Ejemplos de estos grupos son los mismos que los que se han enumerado para el sustituyente que contiene azufre indicado anteriormente. Como es de esperar, los ejemplos preferentes de estos son los mismos que los que se han enumerado para el sustituyente contiene azufre indicado anteriormente.

$R^{15}$  en la fórmula anterior (5) y  $R^{16}$  en la fórmula anterior (6) son grupos donadores de electrones que tienen una constante de Hammett  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,01 de entre los grupos que se han definido como  $R^1$  en la combinación (iii) de la fórmula anterior (1) y de entre los grupos que se han definido como  $R^2$  en la combinación (ii) de la fórmula anterior (1), respectivamente. Cuando tanto  $R^{15}$  como  $R^{16}$  son los grupos donadores de electrones indicados anteriormente, se obtiene un efecto excelente.

La constante de Hammett  $\sigma_p$  se define basándose en la ecuación de Hammett que cuantifica el efecto electrónico de un sustituyente unido a un sistema de electrones  $\pi$ , basándose en la constante de disociación  $K_a$  de un ácido benzoico sustituido en para. Un sustituyente que tiene una constante de Hammett  $\sigma_p$  de 0 es un átomo de hidrógeno.

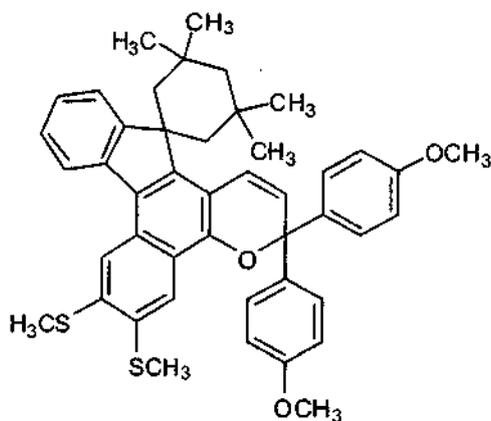
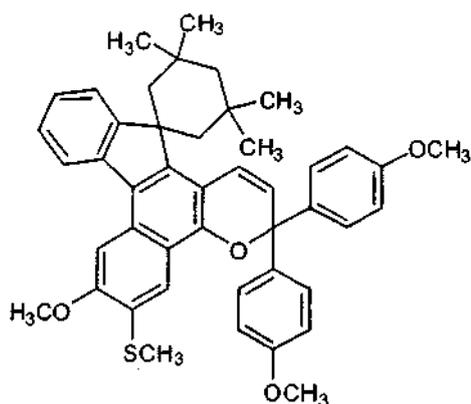
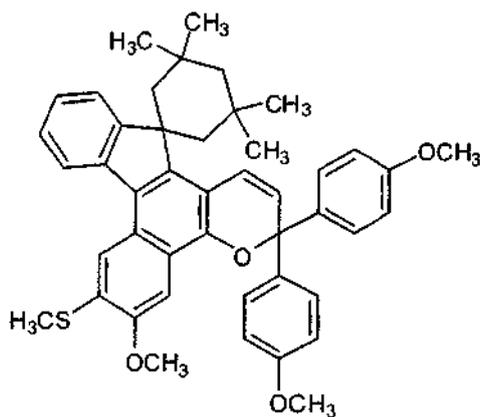
$R^{15}$  en la fórmula anterior (5) y  $R^{16}$  en la fórmula anterior (6) son de forma particularmente preferente grupos donadores de electrones que tienen una  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,01. Cuando el compuesto de cromeno tiene un grupo donador de electrones que satisface este intervalo, su característica de pico doble se puede intensificar mientras que la coloración inicial se elimina.

Ejemplos del grupo donador de electrones que tiene una  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,01 y representado por  $R^{15}$  incluyen grupos heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico alifático a través del átomo de nitrógeno tales como grupo morfolino ( $\sigma_p = -0,50$ ), grupos alcoxi tales como grupo metoxi ( $\sigma_p = -0,28$ ), grupo etoxi ( $\sigma_p = -0,21$ ) y grupo propoxi ( $\sigma_p = -0,26$ ), grupos alquilo tales como grupo metilo ( $\sigma_p = -0,14$ ), grupo etilo ( $\sigma_p = -0,13$ ) y grupo propilo ( $\sigma_p = -0,12$ ), y grupos cicloalquilo tales como grupo ciclohexilo ( $\sigma_p = -0,16$ ).

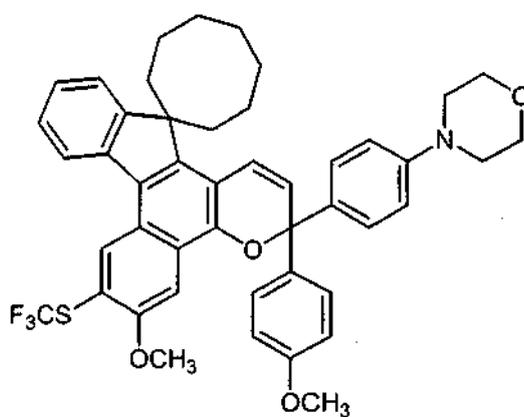
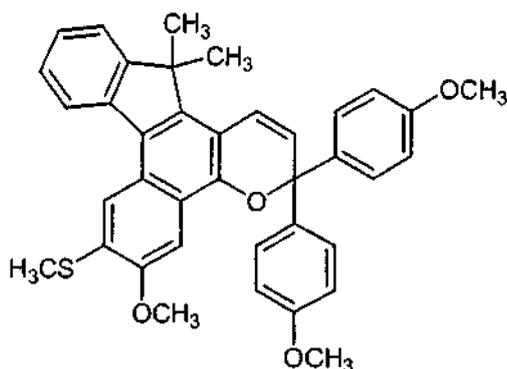
Ejemplos del grupo donador de electrones que tiene una  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,01 y representado por  $R^{16}$  incluyen grupos heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno tales como grupo morfolino ( $\sigma_p = -0,50$ ), grupos alcoxi tales como grupo metoxi ( $\sigma_p = -0,28$ ), grupo etoxi ( $\sigma_p = -0,21$ ) y grupo propoxi ( $\sigma_p = -0,26$ ), grupos p-alquilaminofenilo tales como grupo p-dimetilaminofenilo ( $\sigma_p = -0,22$ ) y grupo p-dietilaminofenilo ( $\sigma_p = -0,22$ ), grupos alcoxifenilo tales como grupo p-metoxifenilo ( $\sigma_p = -0,04$ ) y grupo o,p-dimetoxifenilo ( $\sigma_p = -0,08$ ), grupos arilo tales como grupo fenilo ( $\sigma_p = -0,01$ ), grupo 1-naftilo ( $\sigma_p = -0,08$ ) y grupo 2-naftilo ( $\sigma_p = -0,02$ ), grupos arilo heterocíclico que contiene un átomo de nitrógeno en posición para tales como grupo p-morfolinofenilo ( $\sigma_p = -0,16$ ), grupos alquilo tales como grupo metilo ( $\sigma_p = -0,14$ ), grupo etilo ( $\sigma_p = -0,13$ ) y grupo propilo ( $\sigma_p = -0,12$ ), y grupos cicloalquilo tales como grupo ciclohexilo ( $\sigma_p = -0,16$ ).

5 Entre estos, los grupos que tienen una  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,02 son más preferentes, los grupos que tienen una  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,10 son mucho más preferentes, y los grupos que tienen una  $\sigma_p$  de -0,50 a -0,20 son particularmente preferentes debido a que el equilibrio entre la coloración inicial y la característica de pico doble se hace excelente. Ejemplos particularmente preferentes del grupo incluyen grupos alcoxi tales como grupo metoxi y grupo etoxi, y grupos heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico alifático a través del átomo de nitrógeno tales como grupo morfolino desde el punto de vista indicado anteriormente.

A continuación se dan ejemplos particularmente preferentes de compuesto de cromeno de la presente invención.



10



(Identificación del compuesto de cromeno)

5 El compuesto de cromeno de la presente invención existe generalmente en forma de un sólido o un líquido viscoso acromático, de color amarillo claro o de color verde claro a temperatura normal y presión normal y se puede confirmar por los siguientes medios (1) a (3).

10 (1) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN  $^1\text{H}$ ) del compuesto de cromeno, los picos basados en un protón aromático y un protón de alqueno aparecen a un valor de  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm y los picos basados en los protones de un grupo alquilo y un grupo alqueno aparecen a un valor de  $\delta$  de aproximadamente 1,0 a 4,0 ppm. Por comparación relativa de sus intensidades espectrales, se puede conocer el número de protones de enlaces.

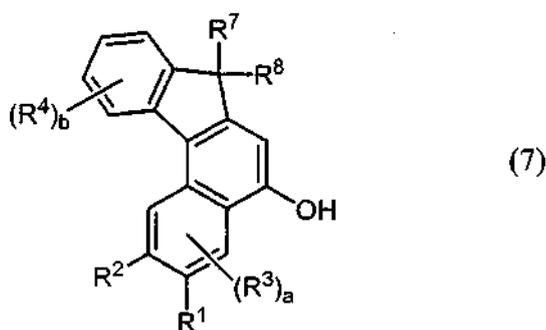
(2) La composición de un producto correspondiente se puede determinar mediante análisis elemental.

15 (3) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  (RMN  $^{13}\text{C}$ ) del compuesto de cromeno, el pico basado en el carbono de un grupo hidrocarburo aromático aparece a un valor de  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm, los picos basados en los carbonos de un alqueno y un alquino aparecen a un valor de  $\delta$  de aproximadamente 80 a 140 ppm, y los picos basados en los carbonos de un grupo alquilo y un grupo alqueno aparecen a un valor de  $\delta$  de aproximadamente 20 a 80 ppm.

<Producción del compuesto de cromeno>

20 El procedimiento de producción del compuesto de cromeno de la presente invención no se limita de forma particular, y se puede emplear cualquier procedimiento de síntesis. El compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (1) se puede producir ventajosamente, por ejemplo, mediante el siguiente procedimiento.

Es decir, el compuesto de cromeno se puede producir ventajosamente por reacción de un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (7) con un compuesto de alcohol propargílico representado por la siguiente fórmula (8) en presencia de un catalizador ácido.



(en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, "a" y "b" son como se han definido en la fórmula anterior (2)).



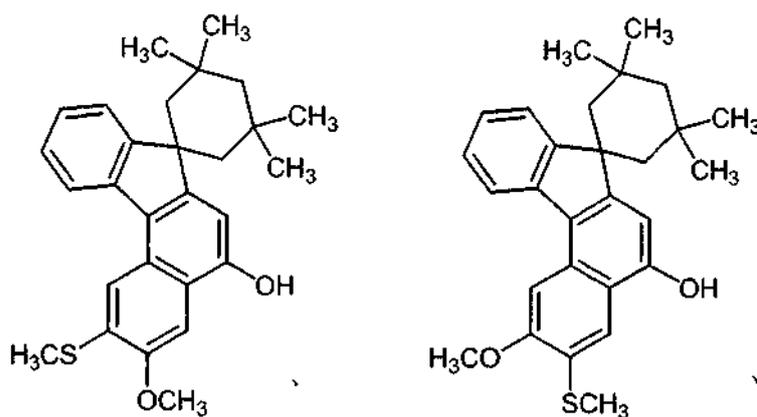
5 (en la que R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son como se han definido la fórmula anterior (2)). La relación de reacción del compuesto de naftol con respecto al compuesto de alcohol propargílico se selecciona entre un amplio intervalo, generalmente de 1:10 a 10:1 (relación molar). Como catalizador ácido se usa ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida. El catalizador ácido se usa en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del total del compuesto de naftol y del compuesto de alcohol propargílico. La temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 200 °C, y se usa preferentemente como disolvente un disolvente orgánico aprótico tal como N-metilpirrolidona, dimetilformamida, tetrahidrofurano, benceno o tolueno. El método de purificación del producto que se tiene mediante la reacción anterior no se limita de forma particular. Por ejemplo, el producto obtenido se puede purificar realizando purificación en columna de gel de sílice y recristalización adicional.

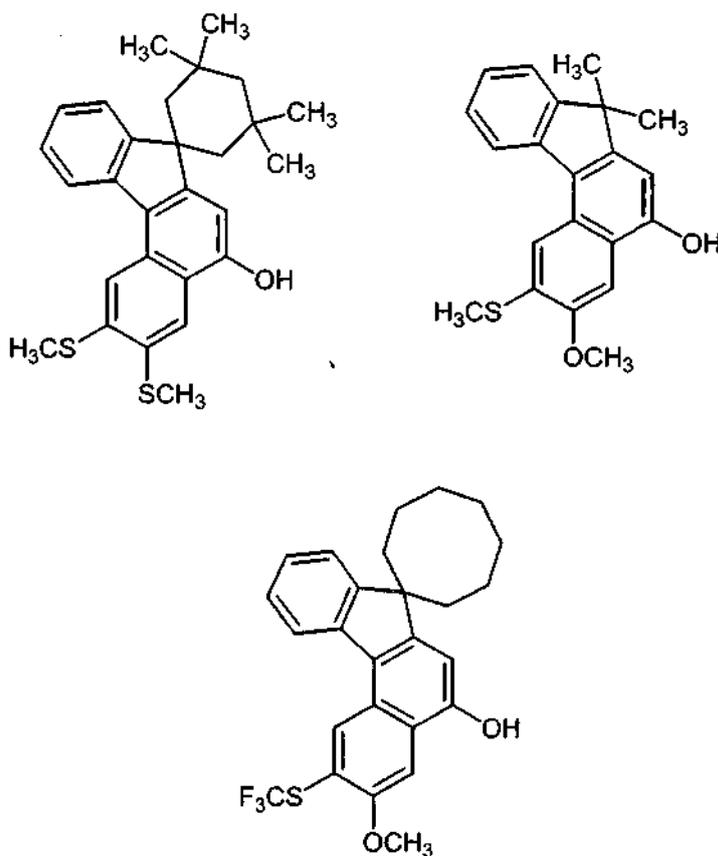
10

La presente invención proporciona el compuesto de naftol representado por la fórmula anterior (7) como un nuevo compuesto. En la fórmula (7), las definiciones de R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, "a" y "b" son las mismas que en la fórmula anterior (2). Por lo tanto, se debería entender que la explicación anterior de la fórmula (2) se aplica directamente a estos grupos y partes.

15

En la presente invención, ejemplos preferentes del compuesto de naftol representado por la fórmula (7) son los siguientes compuestos.



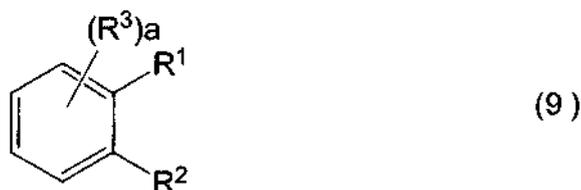


5 Los compuestos de naftol ordinarios se pueden sintetizar de acuerdo con procedimientos de reacción que se describen en, por ejemplo, artículos de investigación tales como Journal of Organic Chemistry 69 (10) 3282-3293; 2004, Synthetic Communications 23 (16) 2241-2249 (1993) y el documento de Patente WO01/60881.

(Procedimiento de síntesis del compuesto de naftol)

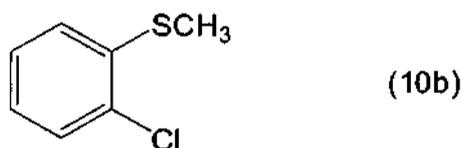
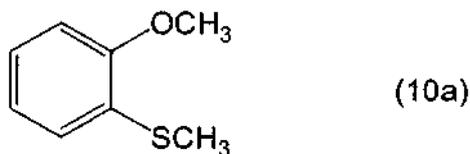
Aunque el procedimiento de síntesis del compuesto de naftol representado por la fórmula anterior (7) no se limita de forma particular se puede sintetizar, por ejemplo, como sigue a continuación.

10 Un compuesto de benceno representado por la siguiente fórmula (9) se puede adquirir como un producto disponible del mercado o se puede sintetizar basándose en los siguientes documentos.

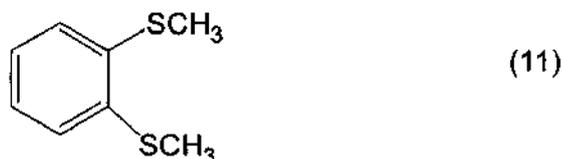


(R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y "a" son como se han definido en la fórmula anterior (2)).

Por ejemplo, los compuestos de benceno representados por las siguientes fórmulas (10a) y (10b) se pueden adquirir como productos disponibles en el mercado.

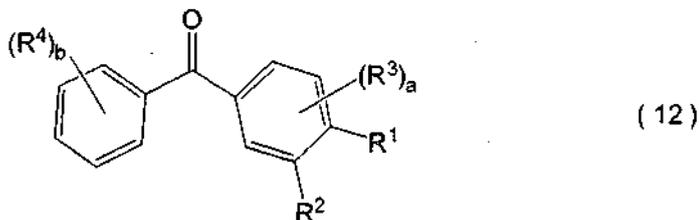


Por ejemplo, un compuesto de benceno representado por la siguiente fórmula (11) se puede sintetizar de acuerdo con un procedimiento de reacción que se describe en artículos de investigación tales como Organometallics. 8, (5). 1303-1308; 1989.



5

Un compuesto representado por la siguiente fórmula (12) se obtiene por reacción del compuesto (9) con un cloruro de ácido ( $R^4$  y "b" son como se han definido en la fórmula anterior (2)).

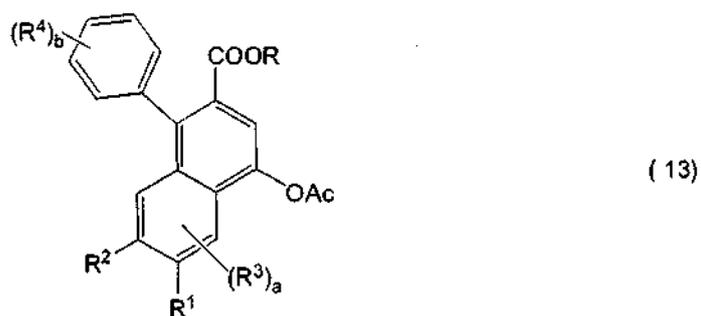


10 Para determinar las posiciones de los sustituyentes de  $R^1$  y  $R^2$  en el compuesto de naftol de fórmula (7) obtenido, se usa preferentemente un compuesto de benceno de fórmula (9) preparado ajustando el tipo y el grado de capacidad donadora de electrones de los grupos sustituyentes. Por ejemplo, para sintetizar un compuesto de naftol en el que  $R^1$  y  $R^2$  son los mismos grupos donadores de electrones (por ejemplo, los mismos sustituyentes que contienen azufre), se usa preferentemente el compuesto de benceno de fórmula (11).

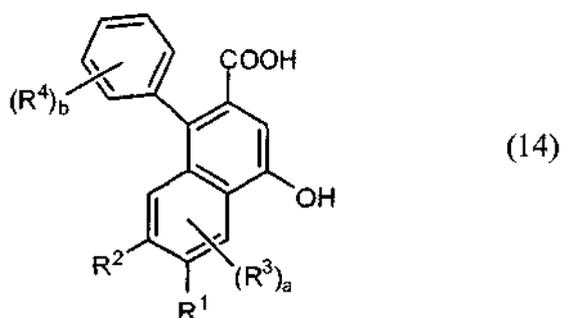
15 Para sintetizar un compuesto de naftol en el que  $R^1$  es un sustituyente que tiene una mayor capacidad donadora de electrones que  $R^2$ , se usa preferentemente el compuesto de benceno de fórmula (10a).

20 Además, para sintetizar un compuesto de naftol en el que  $R^1$  es un sustituyente que tiene una menor capacidad donadora de electrones que  $R^2$ , se produce en primer lugar un compuesto representado por la fórmula (12) usando el compuesto de benceno de la fórmula anterior (10a). A continuación, en la siguiente etapa después de la producción del compuesto de fórmula (12), se debería convertir un átomo de cloro en el  $R^2$  deseado usando una reacción de acoplamiento cruzado de Buchwald-Hartwig.

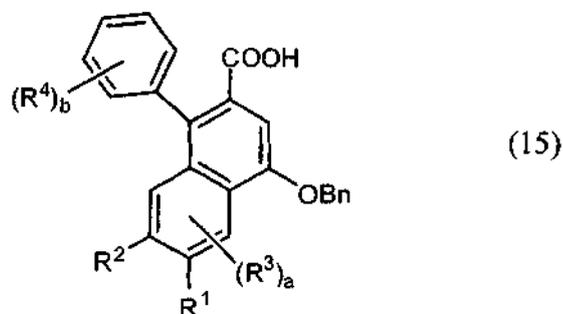
Un compuesto representado por la siguiente fórmula (13) se obtiene realizando la reacción de Stobbe y reacción de ciclación del compuesto anterior (12).



En el compuesto de fórmula (13), R es un grupo obtenido a partir de un diéster que se usa en la reacción de Stobbe. El compuesto (13) se hidroliza a continuación usando una base o un ácido para obtener un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (14).



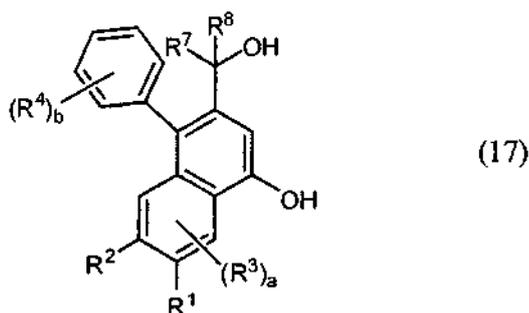
5 Este ácido carboxílico se bencila usando una base tal como carbonato potásico y cloruro de bencilo y a continuación se hidroliza usando una base o un ácido para obtener un ácido carboxílico protegido con bencilo representado por la siguiente fórmula (15).



10 Este ácido carboxílico protegido con bencilo se convierte en una amina mediante un procedimiento tal como transposición de Curtius, transposición de Hofmann o transposición de Lossen, y se prepara una sal de diazonio a partir de la amina. Esta sal de diazonio se convierte en un bromuro a través de una reacción de Sandmeyer o similar, y el bromuro obtenido se hace reaccionar con magnesio o litio para preparar un reactivo organometálico. Este reactivo organometálico se hace reaccionar con una cetona representada por la siguiente fórmula (16) de -10 a 70 °C en un disolvente orgánico de 10 minutos a 4 horas para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (17).



(R<sup>7</sup> y R<sup>8</sup> son como se han definido en la fórmula anterior (2)).



El compuesto (17) se hace reaccionar de 10 a 120 °C durante 10 minutos a 2 horas en condiciones de neutras a ácidas para espiranizar el alcohol de modo que se obtenga un compuesto de naftol de interés de la fórmula anterior (7). En la reacción anterior, la relación de reacción del reactivo organometálico indicado anteriormente con respecto a la cetona representada por la fórmula anterior (16) se selecciona entre una amplia diversidad pero se selecciona preferentemente entre un intervalo de 1:10 a 10:1 (relación molar). La temperatura de reacción es preferentemente de -10 a 70 °C, y se usa preferentemente como disolvente de un disolvente orgánico aprótico tal como éter dietílico, tetrahidrofurano, benceno o tolueno. La espiranización del material de alcohol en condiciones de neutras a ácidas se realiza preferentemente usando un catalizador ácido tal como ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida. El catalizador ácido se usa preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del material de alcohol. Para esta espiranización, se usa un disolvente tal como tetrahidrofurano, benceno o tolueno.

El compuesto de alcohol propargílico representado por la fórmula anterior (8) se puede sintetizar mediante diversos procedimientos. Por ejemplo, se puede sintetizar fácilmente por reacción de un compuesto de cetona correspondiente con la fórmula anterior (8) con un compuesto de acetileno metálico tal como acetilida de litio.

El compuesto de cromeno de la presente invención que se sintetiza como se ha descrito anteriormente se disuelve bien en un disolvente orgánico de uso general tal como tolueno, cloroformo o tetrahidrofurano. Cuando el compuesto del cromeno representado por la fórmula anterior (1) se disuelve en este disolvente, la solución obtenida es generalmente casi acromática y transparente y tiene una excelente función fotocromática que desarrolla color rápidamente tras la exposición a luz solar o radiación ultravioleta y vuelve reversiblemente con rapidez a su estado acromático original al bloquear la luz.

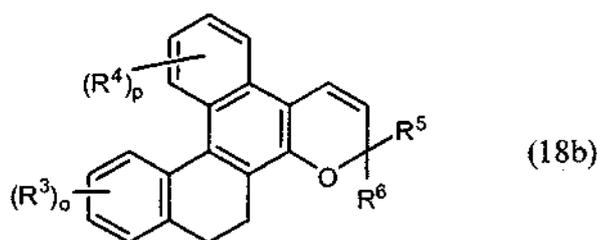
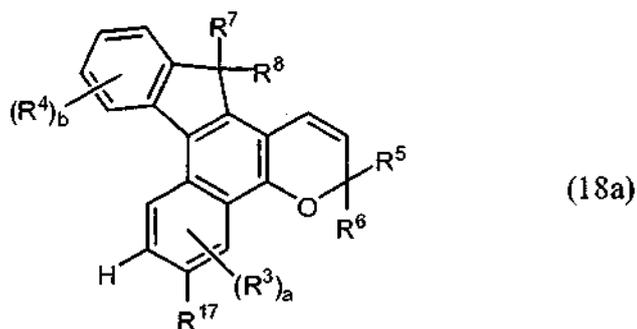
(Combinación con otro compuesto fotocromático)

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de tinte neutro por sí mismo se puede usar en combinación con otro compuesto fotocromático para obtener diversos colores requeridos para una lente fotocromática. Se puede usar cualquier compuesto conocido como compuesto fotocromático para combinarse con el mismo. Ejemplos del compuesto fotocromático incluyen fulgida, fulgimida, espirooxazina y cromeno. Entre estos, un compuesto de cromeno es particularmente preferente debido a que puede mantener el color uniformemente en el momento del desarrollo de color y la decoloración, puede evitar el cambio de color en el momento del desarrollo de color debido al deterioro de las propiedades fotocromáticas y además puede reducir la coloración inicial.

Es decir, por combinación del compuesto de cromeno de la presente invención con otro compuesto de cromeno que tenga una alta sensibilidad al desarrollo de color, una alta velocidad de decoloración y una pequeña coloración inicial como el compuesto de cromeno indicado anteriormente, se puede obtener una composición fotocromática que mantiene el color uniformemente en el momento del desarrollo de color y la decoloración y proporciona una alta transparencia.

Para proporcionar una alta transparencia, el compuesto de cromeno con el que se combina tiene preferentemente una transmitancia por termocromismo de no menos de un 75 % y un final de absorción de la curva de absorción ultravioleta de 380 a 430 nm. Además, es particularmente preferente un compuesto de cromeno que tiene una transmitancia por termocromismo de no menos de un 85 % y un final de absorción de la curva de absorción ultravioleta de 380 a 420 nm, y el más preferente es un compuesto de cromeno que tiene una transmitancia por termocromismo de no menos de un 88 % y un final de absorción de la curva de absorción ultravioleta de 380 a 410 nm. La transmitancia por termocromismo y el final de absorción de la curva de absorción ultravioleta son valores que se miden mediante procedimientos que se describen en los siguientes ejemplos.

Estos compuestos de cromeno preferentes con los que se combina incluyen compuestos de cromeno representados por las siguientes fórmulas (18a) y (18b).



En la fórmula anterior (18a),  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$ ,  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  son como se han definido en la fórmula anterior (2), y  $R^{17}$  es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcocarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo. Ejemplos específicos del compuesto de cromeno de la fórmula anterior (18a) son los mismos que los compuestos que se enumeran en el documento de Patente Internacional abierta a la inspección pública WO2001/60811.

En la fórmula anterior (18b),  $R^3$ ,  $R^4$ ,  $R^5$  y  $R^6$  son como se han definido en la fórmula anterior (2), y "o" y "p" son cada uno independientemente un número entero de 0 a 4. Ejemplos específicos del compuesto de cromeno de la fórmula anterior (18b) son los mismos que los compuestos que se enumeran en el documento de Patente Internacional abierta a la inspección pública WO2009/136668.

Para obtener una composición fotocromica que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención y otro compuesto fotocromico, la relación de estos compuestos de cromeno se puede determinar adecuadamente de acuerdo con el color deseado. En este caso, la cantidad del compuesto de cromeno de la presente invención u otro compuesto de cromeno es preferentemente de 0,001 a 10 partes en masa basada en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables. Indicado más específicamente, en el caso de una película fina tal como una película de revestimiento (por ejemplo, una película fina que tiene un espesor de aproximadamente 100  $\mu\text{m}$ ), el color se debería controlar usando de 0,001 a 5,0 partes en masa del compuesto de cromeno de la presente invención y de 0,001 a 5,0 partes en masa de otro compuesto de cromeno basado en 100 partes en masa de la película de revestimiento o de todos los monómeros polimerizables que proporcionan la película de revestimiento. En el caso de un material curado espeso (que tiene un espesor de 1 mm o más, por ejemplo), el color se debería controlar usando de 0,001 a 0,5 partes en masa del compuesto de cromeno de la presente invención y de 0,001 a 0,5 partes en masa del otro compuesto de cromeno basado en 100 partes en masa del material curado espeso o de todos los monómeros polimerizables que proporcionan el material curado espeso.

(Estabilizador para combinación)

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención tiene una alta durabilidad por sí mismo, su durabilidad se puede aumentar adicionalmente usando el siguiente absorbente de ultravioleta, estabilizador óptico o antioxidante. Como absorbente ultravioleta se pueden usar absorbentes de ultravioleta conocidos tales como compuestos basados en benzofenona, compuestos basados en benzotriazol, compuestos de cianoacrilato, compuestos basados en triazina y compuestos basados en benzoato. Son particularmente preferentes los compuestos basados en cianoacrilato y los compuestos basados en benzofenona. Cuando el estabilizador ultravioleta indicado anteriormente se usa en una cantidad de 0,001 a 5 partes en masa basada en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables incluyendo el compuesto de cromeno de la presente invención, produce un efecto. Se pueden usar como estabilizador óptico aminas impedidas conocidas, y se pueden usar como antioxidante fenoles impedidos conocidos. Cuando el estabilizador óptico y el antioxidante indicados anteriormente se usan cada uno en una cantidad de 0,01 a 10 partes en masa basada en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables incluyendo el compuesto de cromeno de la presente invención, producen un efecto.

(Uso del compuesto de cromeno >

El compuesto de cromeno de la presente invención exhibe las mismas propiedades fotocromicas incluso en una matriz sólida de polímero. La matriz sólida de polímero no se limita de forma particular si el compuesto de cromeno de la presente invención se puede dispersar uniformemente en la misma. Ejemplos ópticamente preferentes de la matriz sólida de polímero incluyen resinas termoplásticas tales como poliácrlato de metilo, poliácrlato de etilo, polimetacrlato de metilo, polimetacrlato de etilo, poliestireno, poliácrlonitrilo, alcohol polivinílico, poliácrlamida, poli(metacrlato de 2-hidroxietilo) , polidimetilsiloxano y policarbonatos.

Se pueden usar como la matriz de polímero indicada anteriormente resinas termoestables obtenidas por polimerización de un monómero polifuncional polimerizable por radicales. Ejemplos del monómero polifuncional polimerizable por radicales incluyen compuestos de éster de ácido poliácrlico y ácido polimetacrlico tales como diacrlato de etilenglicol, dimetacrlato de dietilenglicol, dimetacrlato de trietilenglicol, dimetacrlato de tetraetilenglicol, bisglicidil metacrlato de etilenglicol, dimetacrlato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacrliloiloxietoxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacrliloiloxietoxifenil)propano; compuestos de polialilo tales como ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartrato de dialilo, epoxisuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, clorendato de dialilo, hexaftalato de dialilo, carbonato de dialilo, diglicol carbonato de alilo y carbonato de trimetilolpropano trialilo; compuestos de éster de ácido polioácrlico y ácido poliotimetacrlico tales como 1,2-bis(metacrliloiltio)etano, bis(2-acrliloiltio)éter y 1,4-bis (metacrliloiltio)metil)benzeno; compuestos de éster de ácido acrlico y compuestos de éster de ácido metacrlico tales como acrlatos de glicidilo, metacrlato de glicidilo, metacrlato de  $\beta$ -etil glicidilo, bisfenol A-monoglicidil éter-metacrlato, 4-glicidiloxi metacrlato, metacrlato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxipropilo, acrlato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxipropilo, acrlato de 3-glicidiloxi-2-hidroxipropiloxi)-2-hidroxipropilo; y divinilbenzeno.

También se pueden usar como la matriz de polímero indicada anteriormente copolímeros obtenidos por copolimerización del monómero polifuncional polimerizable por radicales anterior con un monómero monofuncional polimerizable por radicales. Ejemplos del monómero monofuncional polimerizable por radicales incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrlico, ácido metacrlico y anhídrido maleico; compuestos de éster de ácido acrlico y ácido metacrlico tales como acrlato de metilo, metacrlato de metilo, metacrlato de bencilo, metacrlato de fenilo y metacrlato de 2-hidroxietilo; compuestos de éster de ácido fumárico tales como fumarato de dietilo y fumarato de difenilo; compuestos de éster de ácido tioacrlico y ácido tiometacrlico tales como tioacrlato de metilo, tioacrlato de bencilo y tiometacrlato de bencilo; y compuestos de vinilo tales como estireno, cloroestireno, metilestireno, vinil naftaleno, dímero de  $\alpha$ -metilestireno y bromoestireno.

Se pueden emplear procedimientos usados habitualmente para dispersar el compuesto de cromeno de la presente invención en la matriz sólida de polímero indicada anteriormente. Los procedimientos incluyen uno en el que la resina termoplástica indicada anteriormente y el compuesto de cromeno se amasan en conjunto mientras se funden para dispersar el compuesto de cromeno en la resina, uno en el que el compuesto de cromeno se disuelve en los monómeros polimerizables indicados anteriormente y se añade un catalizador de polimerización a la solución resultante para polimerizar los monómeros polimerizables con calor o luz de modo que el compuesto de cromeno se disperse en la resina, y uno en el que las superficies de la resina termoplástica indicada anteriormente y de la resina termoestable indicada anteriormente se tiñen con el compuesto de cromeno para dispersar el compuesto de cromeno en la resinas.

El compuesto de cromeno de la presente invención se puede usar como material fotocromico en una gran diversidad de campos tales como materiales de registro como sustitutos de los materiales fotosensibles de haluro de plata, materiales de copia, materiales fotosensibles de impresión, materiales de registro para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para láseres y materiales fotosensibles para holografía. El material fotocromico que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención se puede usar como material de lente plástica fotocromica, material de filtro óptico, material de visualización, actinómetro o material ornamental.

Por ejemplo, cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se usa en una lente plástica fotocromica, siempre que se obtenga un rendimiento de control de luz uniforme, el procedimiento de fabricación de la lente no se limita de forma particular. Ejemplos del procedimiento incluyen uno en el que la película de polímero que contiene el material fotocromico de la presente invención dispersado uniformemente en la misma se intercala entre las lentes, uno en el que el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa en los monómeros polimerizables anteriores y los monómeros polimerizables se polimerizan mediante una técnica predeterminada, y uno en el que el compuesto de cromeno se disuelve en aceite de silicona, la solución resultante se impregna en la superficie de una lente de 150 a 200 °C durante 10 a 60 minutos, y las superficies se revisten además con una sustancia curable para obtener una lente fotocromica. Además, también se puede emplear uno en el que la película de polímero anterior se forma sobre la superficie de la lente y la superficie se reviste con una sustancia curable para obtener una lente fotocromica.

Se puede aplicar un agente de revestimiento compuesto por una composición de polimerización curable que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención a la superficie de un sustrato de lente, y se puede curar la película de revestimiento. En este punto, el sustrato de lente se puede someter a un tratamiento superficial con una solución alcalina o a un tratamiento de plasma con antelación, y se puede aplicar además una imprimación

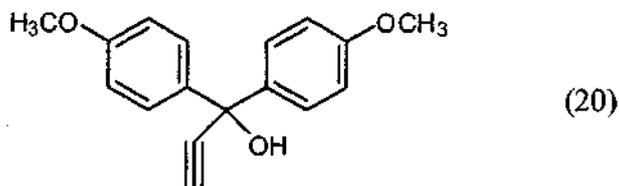
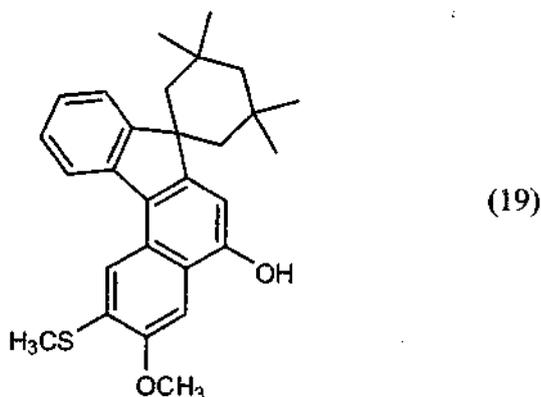
para mejorar la adhesión entre el sustrato y la película de revestimiento al realizar el tratamiento superficial anterior o sin el tratamiento superficial.

### Ejemplos

5 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el fin de ilustrar adicionalmente la presente invención pero no se deben tomar de ninguna manera como limitantes.

#### Ejemplo 1

10 Se disolvieron 1,0 g (2,3 mmol) del siguiente compuesto de naftol (19) y 0,80 g (3,0 mmol) del siguiente compuesto de alcohol propargílico (20) en 70 ml de tolueno, y se añadieron además 0,022 g de ácido p-toluenosulfónico a la solución resultante y se agitó con calentamiento y a reflujo durante 1 hora. Después de la reacción, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía sobre gel de sílice para obtener 1,2 g de un producto en polvo de color blanco. La relación de rendimiento fue de un 76 %.

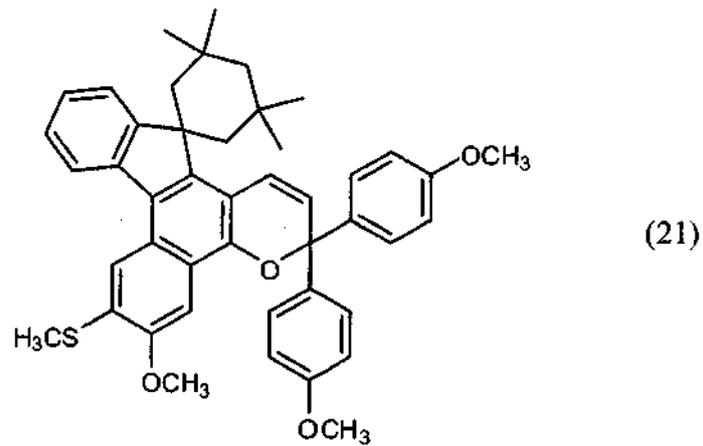


15 Los valores del análisis elemental de este producto fueron un 79,21 % de C, un 6,89 % de H y un 4,61 % de S que fueron casi iguales a los valores calculados para  $C_{45}H_{46}O_4S$  (C: 79,14 %, H: 6,79 %, S: 4,70 %).

20 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, se observaron picos de 18H basados en los protones de metilo y metileno de un anillo de tetrametilciclohexano a valores de  $\delta$  de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, se observaron picos de 12H basados en los protones del metilo de un grupo metiltilio y un grupo metoxi a valores de  $\delta$  de aproximadamente 2,3 a 4,0 ppm, y se observaron picos de 16H basados en protones aromáticos y en protones de alqueno a valores de  $\delta$  de aproximadamente 5,6 a 9,0 ppm.

Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}C$  del producto, se observó un pico basado en el carbono de un anillo aromático a valores de  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm, se observó un pico basado en el carbono de un alqueno a valores de  $\delta$  de aproximadamente 80 a 140 ppm, y se observó un pico basado en el carbono de un alquilo a valores de  $\delta$  de 20 a 60 ppm.

25 Se confirmó a partir de los resultados anteriores que el producto aislado era un compuesto representado por la siguiente fórmula (21).

**Ejemplos 2 a 5**

5 Los compuestos de cromeno que se muestran en la Tabla 1 (Ejemplos 2 y 3) y en la Tabla 2 (Ejemplos 4 y 5) se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios de elucidación estructural que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales que se muestran en la Tabla 1 y en la Tabla 2. Los valores del análisis elemental de estos compuestos, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales de los compuestos y los espectros característicos de RMN  $^1\text{H}$  se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1

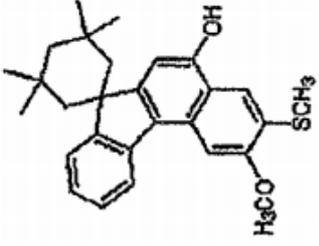
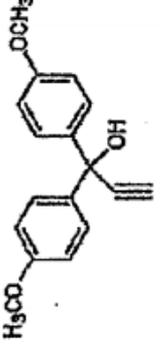
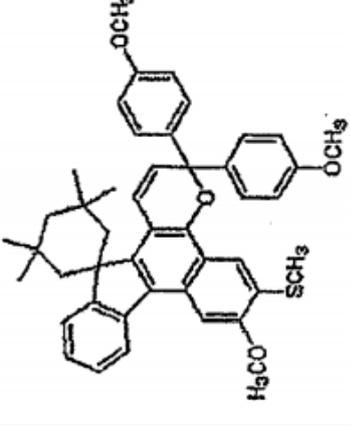
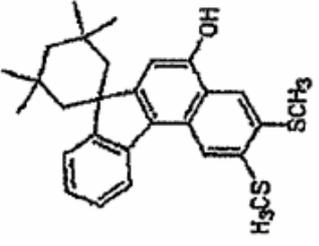
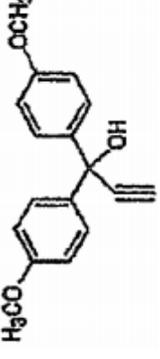
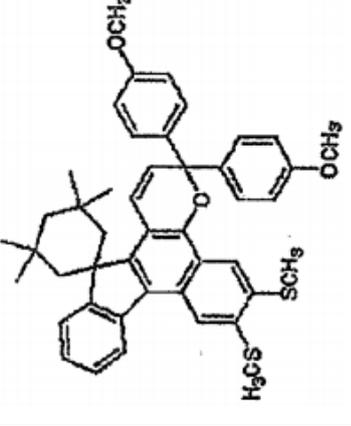
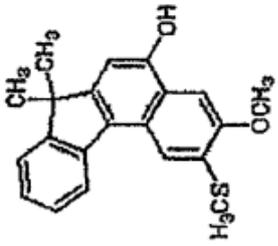
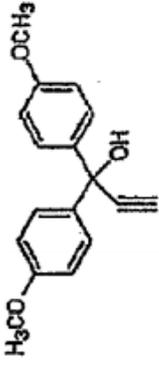
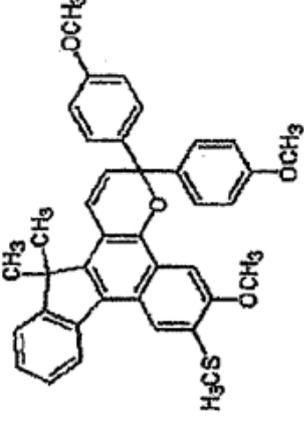
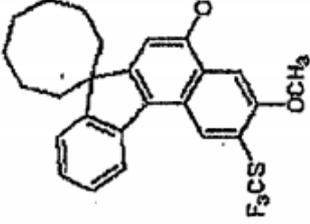
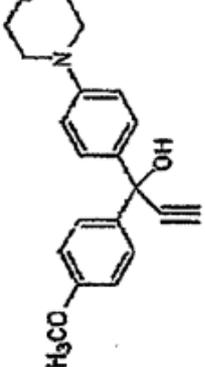
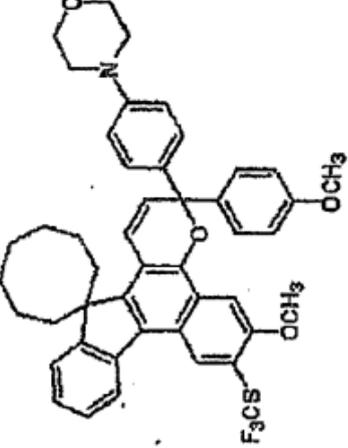
N° de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
2				79
3				71

Tabla 2

Nº de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
4				83
5				76

Nº de Ejemplo	Valores experimentales				Valores calculados				RMN <sup>1</sup> H (ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
2	79,22	6,90	0,00	4,76	79,14	6,79	0,00	4,70	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 30H
3	77,21	6,60	0,00	9,09	77,33	6,63	0,00	9,17	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 30H
4	77,74	5,77	0,00	5,42	77,79	5,84	0,00	5,47	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 18H
5	72,22	5,95	1,69	4,11	72,33	5,81	1,83	4,20	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 28H

### Ejemplos 6 a 10

(Evaluación de las propiedades físicas de la lente plástica fotocromica producida mediante un procedimiento de revestimiento)

5 El compuesto de cromeno Nº 1 obtenido en el Ejemplo 1 indicado anteriormente se mezcló con un iniciador de fotopolimerización y monómeros polimerizables, la mezcla resultante se aplicó a la superficie de un sustrato de lente, y se aplicó luz ultravioleta para polimerizar la película de revestimiento sobre la superficie del sustrato de lente.

10 En cuanto a la composición fotocromica curable, se usó una mezcla de 50 partes en masa de 2,2-bis(4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano, 10 partes en masa de diacrilato de polietilenglicol (peso molecular medio de 532), 10 partes en masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 10 partes en masa de hexaacrilato de oligómero de poliéster (EB-1830 de Daicel UCB Co., Ltd.) y 10 partes en masa de metacrilato de glicidilo como monómeros polimerizables por radicales. Se añadió 1 parte en masa de compuesto de cromeno Nº 1 obtenido en el Ejemplo 1 y se mezcló completamente con 90 partes en masa de esta mezcla de monómeros polimerizables por radicales, y se añadieron 0,3 partes en masa de CGI1800 {una mezcla de 1-hidroxiclohexilfenil cetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentil fosfina (relación en peso de 3:1)} como iniciador de fotopolimerización, 5 partes en masa de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) como estabilizador, 3 partes en masa de etilenbis(oxietileno)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxim-tolil)propionato], 7 partes en masa de  $\gamma$ -metacrililoiloxipropil trimetoxisilano como agente de acoplamiento de silano y 3 partes en masa de N-metil dietanolamina y se mezclaron completamente con la mezcla anterior para obtener una composición fotocromica curable.

20 Posteriormente, se aplicaron aproximadamente 2 g de la composición fotocromica curable obtenida mediante el procedimiento anterior a la superficie de un sustrato de lente (CR39: lente plástica de resina acrílica; índice de refracción de 1,50) usando el revestidor por giro 1H-DX2 de MIKASA Co., Ltd. Esta lente revestida se irradió con luz de una lámpara de haluro metálico que tenía una salida de 120 mW/cm<sup>2</sup> en una atmósfera de gas nitrógeno durante 3 minutos para curar la composición fotocromica curable de modo que se produjo un artículo óptico revestido con una película de polímero curado que contiene el compuesto de cromeno dispersado en el mismo (espesor de la película de polímero: 40  $\mu$ m) (lente plástica fotocromica).

25 Se evaluaron las siguientes propiedades fotocromicas de las lentes plásticas fotocromicas obtenidas. Los resultados de la evaluación de las lentes plásticas fotocromicas que comprende el compuesto de cromeno del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 4.

30 [1] Longitud de onda de absorción máxima ( $\lambda_{max}$ ): Esta es la longitud de onda de absorción máxima después del desarrollo de color obtenida por medio de un espectrofotómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD3000) de Otsuka Electronics Co., Ltd. y usada como índice de color en el momento del desarrollo de color.

35 [2] Densidad óptica de color ( $A_0$ ): Esta es la diferencia entre la absorbancia  $\{\epsilon(120)$  después de 120 segundos de exposición y  $\epsilon(0)$  con ninguna exposición en la longitud de onda de absorción máxima indicada anteriormente y usada como índice de densidad óptica de color. Se puede decir que cuanto mayor es este valor, mejores son las propiedades fotocromicas.

[3] Característica de pico doble ( $A_Y/A_B$ ): Esta es la relación de densidad óptica de color ( $A_Y$ : valor de  $f \lambda_{max}$ ) en un intervalo de color amarillo (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 a 530 nm) con respecto a la densidad óptica de color ( $A_B$ : valor de  $\lambda_{max}$ ) en un intervalo de color azul (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 550 a 650 nm) y usada como índice de característica de pico doble.

40 [4] Periodo medio de decoloración [ $\tau_{1/2}$  (seg)]: tiempo requerido para la reducción de la absorbancia en la longitud de onda de absorción máxima de una muestra hasta 1/2 de  $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$  cuando se detiene la exposición después de 120 segundos de exposición y usado como índice de la velocidad de decoloración. Cuanto más corto es este tiempo, mayor es la velocidad de decoloración.

- 5 [5] Final de absorción  $\{\lambda_0\}$ : Después de que la lente plástica fotocromica obtenida en las condiciones indicadas anteriormente se use como muestra y se mantenga en la oscuridad durante un día, se mide la transmitancia ultravioleta (T %) de 300 a 800 nm de la muestra con un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Se dibuja una línea tangente en la curva de absorción ultravioleta obtenida para asegurar que la transmitancia (T %) de la curva de absorción ultravioleta pasa por un punto de un 50 % de modo que se obtiene la longitud de onda de absorción en la que la transmitancia (T %) de la línea tangente se hace cero 0 como el final de absorción (final de la absorción del espectro ultravioleta) y se usa como índice de coloración inicial. Por ejemplo, en un artículo óptico tal como una lente para gafas, cuanto menor es este valor, más débil es la coloración inicial y mayor es la transparencia sin ninguna exposición.
- 10 [6] Termocromismo  $\{T_0\}$ : La lente plástica fotocromica obtenida en las condiciones indicadas anteriormente se usa como muestra y se mide su transmitancia (T %) de 300 a 800 nm con un espectrofotómetro ultravioleta visible (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Esta es la transmitancia en una longitud de onda en la que la transmitancia de 430 a 650 nm se hace mínima y se usa como índice de la coloración inicial. Cuanto mayor es este valor, más débil es la coloración inicial y mayor es la transparencia sin ninguna exposición.
- 15 [7] Velocidad residual  $(A_{50}/A_0 \times 100)$ : Se realiza el ensayo de estimulación de deterioro de la lente plástica fotocromica obtenida usando el medidor meteorológico de xenón X25 de Suga Test Instruments Co., Ltd. durante 50 horas. Después de esto, se evalúa la densidad óptica de color indicada anteriormente antes y después del ensayo, se mide la densidad óptica de color ( $A_0$ ) antes del ensayo y la densidad óptica de color ( $A_{50}$ ) después del ensayo, y se toma la relación  $(A_{50}/A_0)$  de estos valores como velocidad residual y se usa como índice de durabilidad de desarrollo de color. Cuanto mayor es la velocidad residual, mayor es la durabilidad de desarrollo de color.
- 20

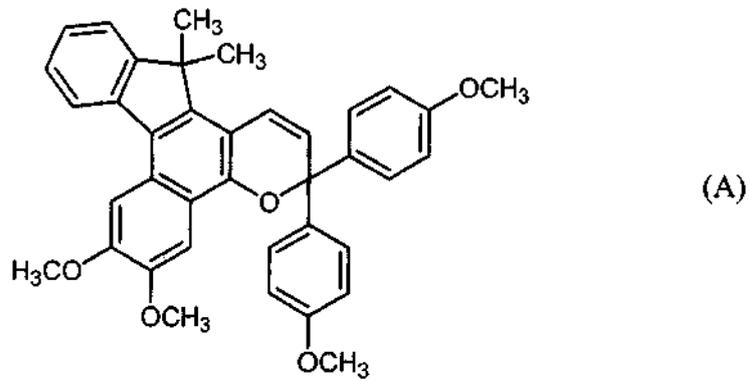
Se obtuvieron lentes plásticas fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera que se ha hecho anteriormente excepto en que se usaron como compuesto de cromo los compuestos (Nº 2 a 5) obtenidos en los Ejemplos 2 a 5. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

Tabla 4

Nº de Ejemplo	Nº de compuesto	$\lambda_{\text{max}}$ (nm)	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Período medio de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual $(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)
			$A_0$	$A_V/A_B$	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	
6	1	464 573	0,51 0,34	1,50	50 50	411	89 90	82 82
7	2	472 579	0,54 0,36	1,48	51 51	397	86 85	86 86
8	3	466 576	0,58 0,40	1,44	52 52	404	89 90	84 84
9	4	466 575	0,82 0,56	1,50	121 121	411	89 89	87 87
10	5	502 595	0,68 0,62	1,10	140 140	412	86 85	84 83

**Ejemplos Comparativos 1 a 3**

Con fines comparativos, se obtuvieron lentes plásticas fotocromicas y se evaluaron sus propiedades físicas de la misma manera que en los Ejemplos excepto en que se usaron los compuestos representados por las siguientes fórmulas (A), (B) y (C). Los resultados se muestran en la Tabla 5.



5

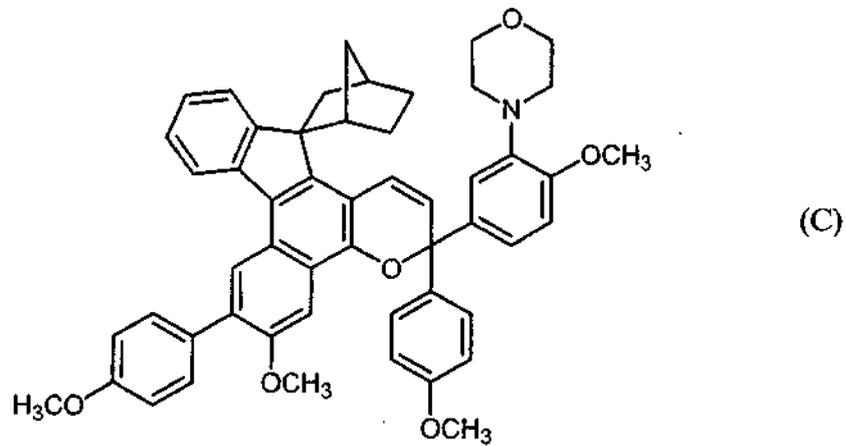
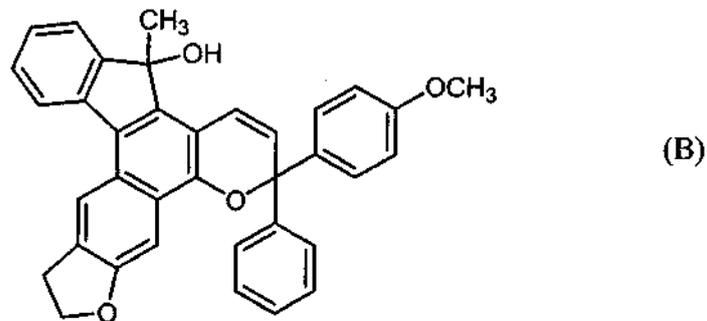


Tabla 5

Nº de Ejemplo Comparativo	Nº de compuesto	$\lambda_{\text{max}}$	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Periodo medio de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual
		(nm)	$A_o$	$A_{\lambda}A_B$	$\tau^{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{500}/A_o) \times 100$ (%)
1	(A)	457	0,69	1,56	195	397	67	76
		574	0,45		196		75	77
2	(B)	455	0,30	0,94	83	410	77	35
		576	0,32		83		78	35
3	(C)	458	0,44	1,20	68	422	84	85
		568	0,37		68		86	84

Se entiende que las lentes plásticas fotocromicas de los Ejemplos 6 a 10 que se obtuvieron a partir de los compuestos de cromo de la presente invención son superiores en todos los aspectos de densidad óptica de color, velocidad de decoloración y durabilidad a las lentes plásticas fotocromicas del Ejemplo Comparativo 1 (compuesto de cromo representado por la fórmula anterior (A)), el Ejemplo Comparativo 2 (compuesto de cromo de la fórmula anterior (B)) y el Ejemplo Comparativo 3 (compuesto de cromo representado por la fórmula anterior (C)) mientras que tienen una alta característica de pico doble.

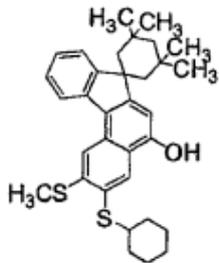
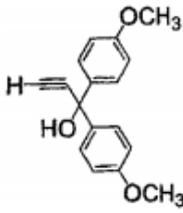
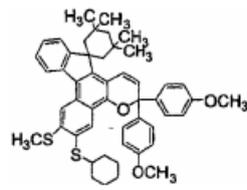
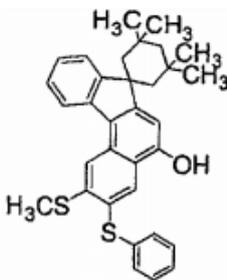
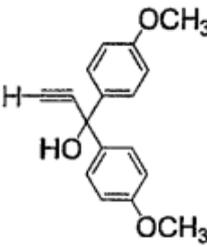
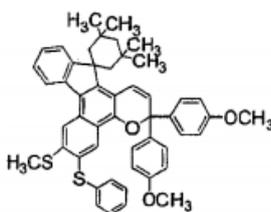
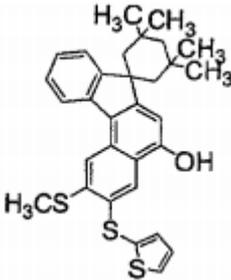
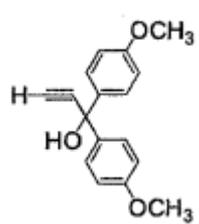
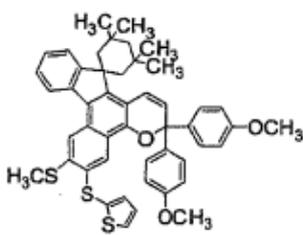
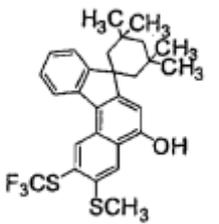
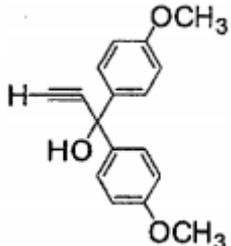
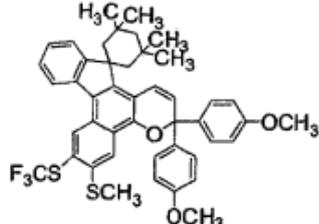
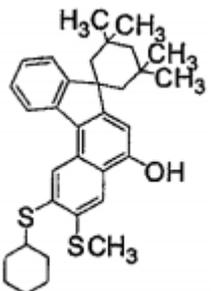
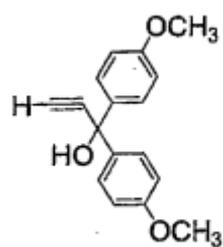
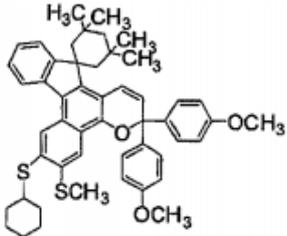
Las lentes plásticas fotocromicas de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 tienen una gran coloración inicial por termocromismo. La lente plástica fotocromica del Ejemplo Comparativo 3 tiene una gran coloración inicial ya que el final de absorción está más allá de 420 nm en el intervalo visible. A diferencia de esto, en los Ejemplos en los que se usan los compuestos de cromo de la presente invención, dado que el termocromismo es pequeño y el final de absorción está en un intervalo corto de longitud de onda, la coloración inicial es pequeña.

### Ejemplos 11 a 49

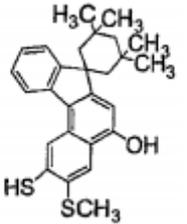
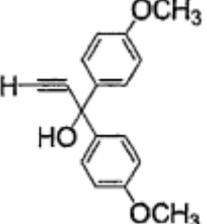
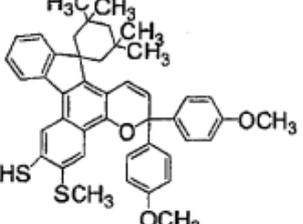
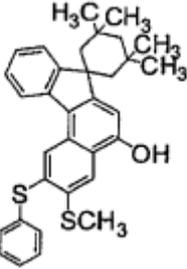
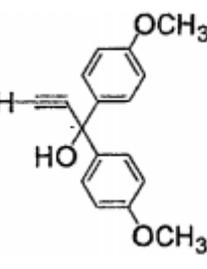
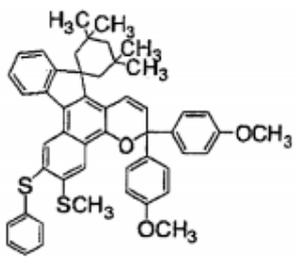
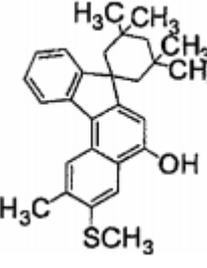
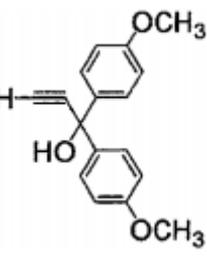
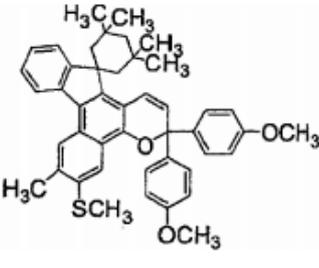
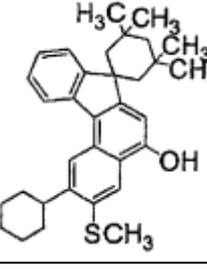
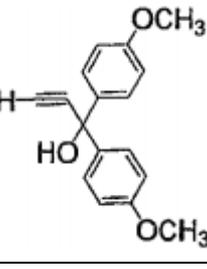
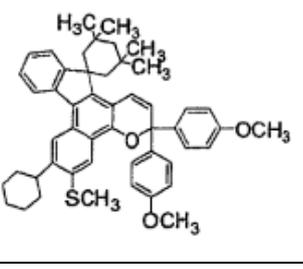
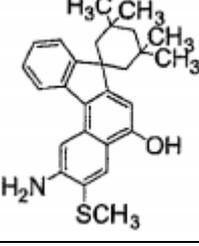
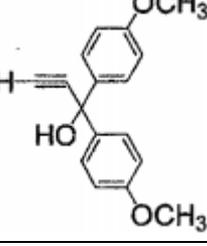
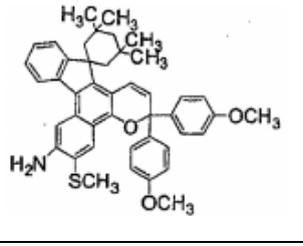
Los compuestos de cromo que se muestran en la Tabla 6 se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cuando se analizaron las estructuras de los compuestos de cromo obtenidos de la misma manera que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales que se muestran en la Tabla 6. La Tabla 7 muestra los valores del análisis elemental y los valores espectrales de RMN <sup>1</sup>H de los compuestos de cromo obtenidos en los Ejemplos. En la Tabla 7, los compuestos con números 11 a 49 son los compuestos de cromo obtenidos en los Ejemplos 11 a 49, respectivamente.

Tabla 6				
Nº de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
11				76
12				78
13				72

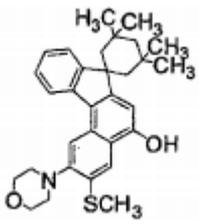
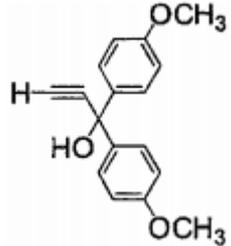
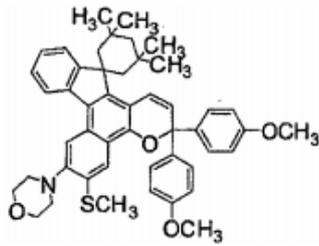
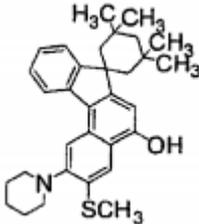
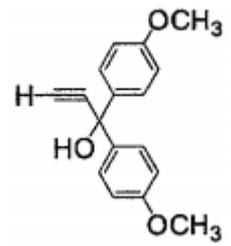
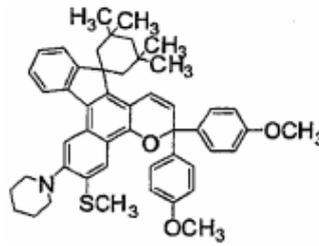
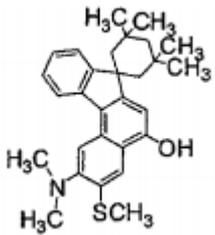
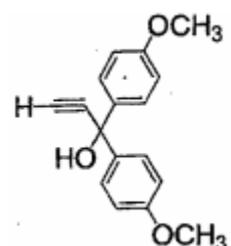
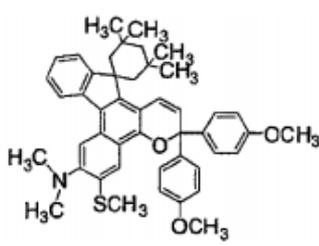
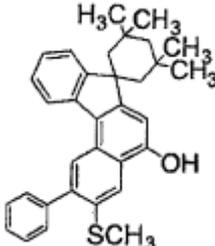
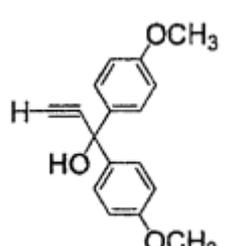
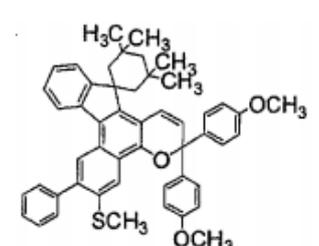
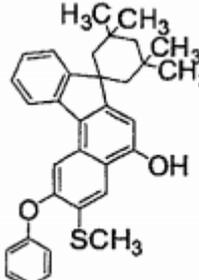
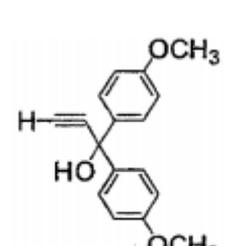
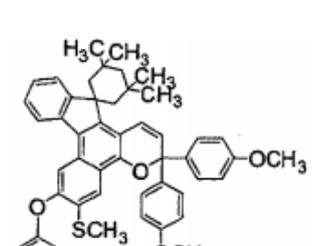
(continuación)

Tabla 6				
Nº de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
14				71
15				71
16				69
17				72
18				69

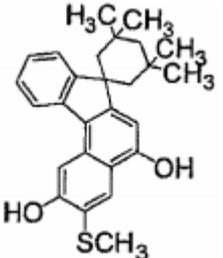
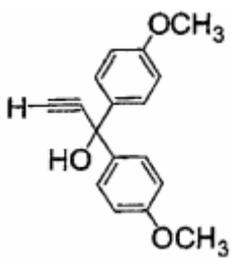
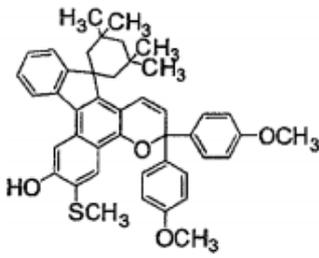
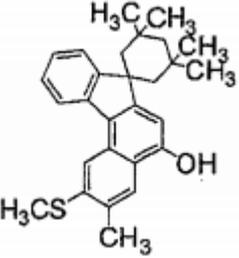
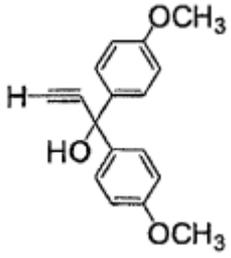
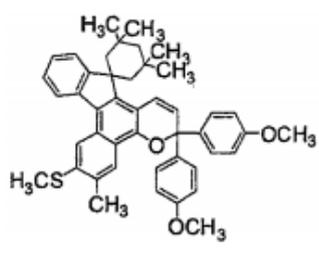
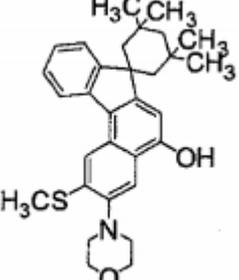
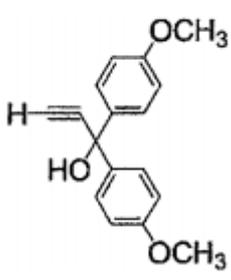
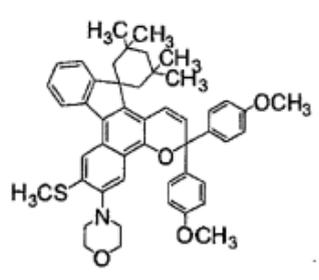
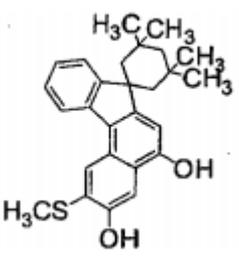
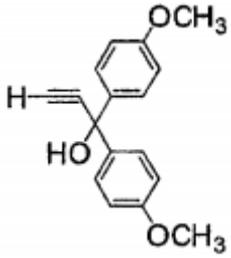
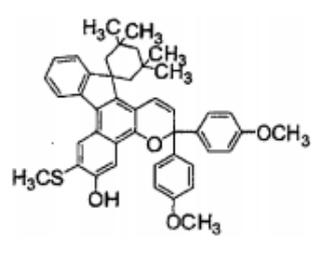
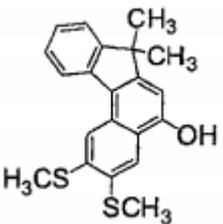
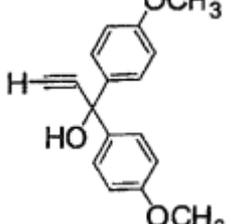
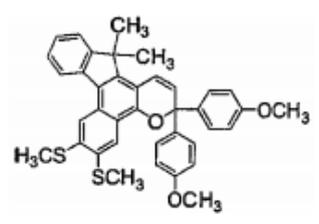
(continuación)

Tabla 6				
N° de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
19				73
20				70
21				76
22				72
23				64

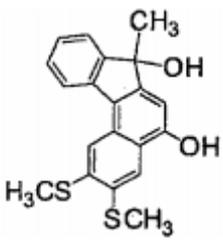
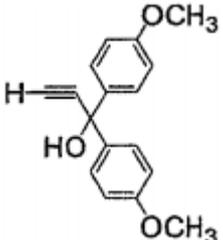
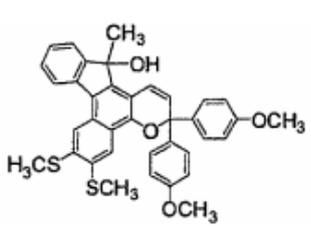
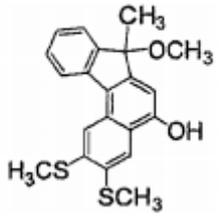
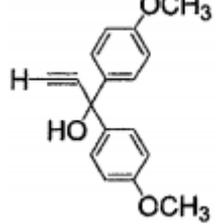
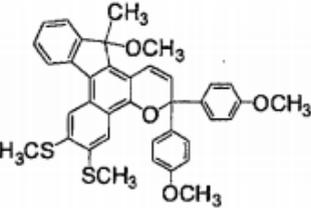
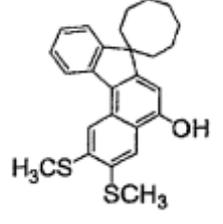
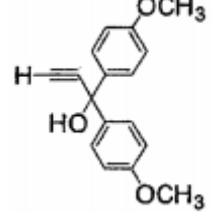
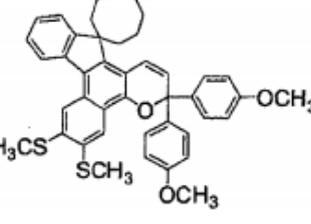
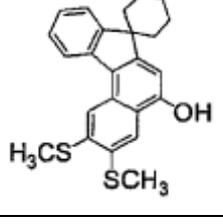
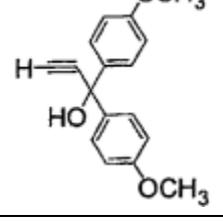
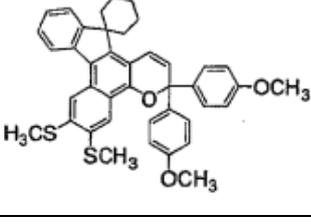
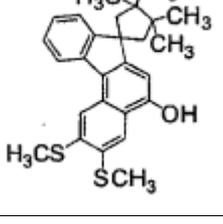
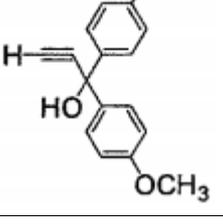
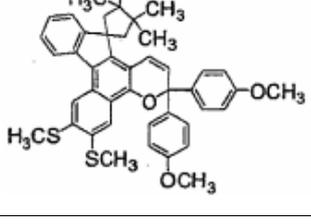
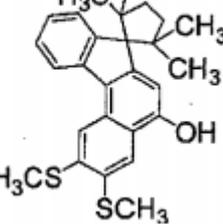
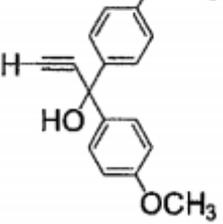
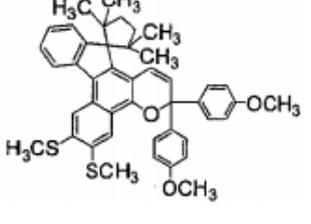
(continuación)

Tabla 6				
Nº de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
24				69
25				68
26				66
27				75
28				71

(continuación)

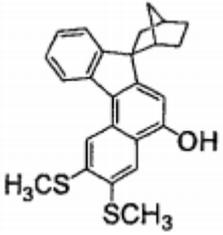
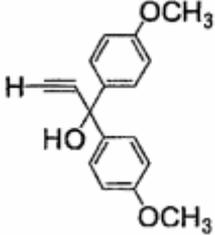
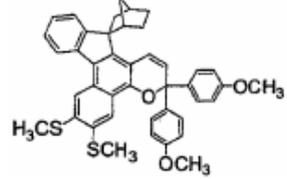
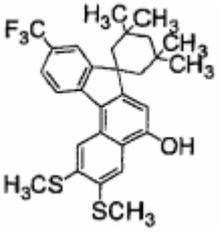
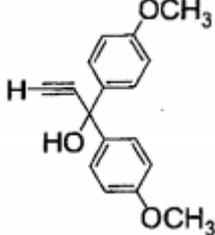
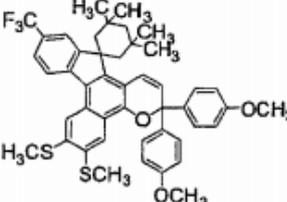
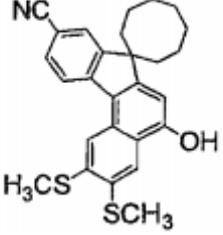
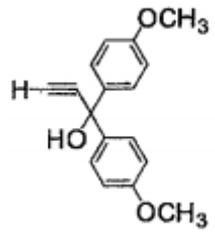
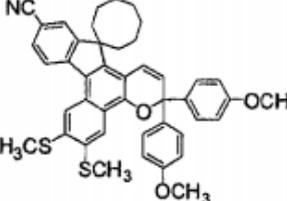
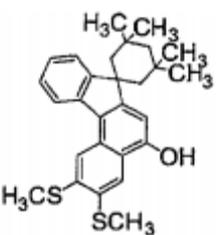
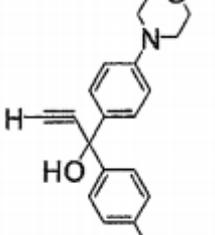
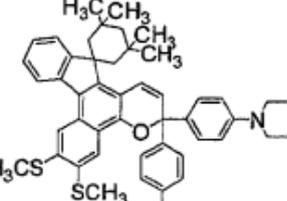
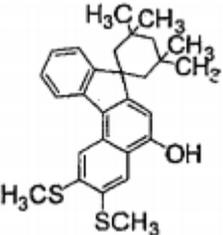
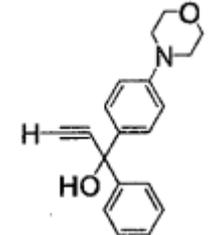
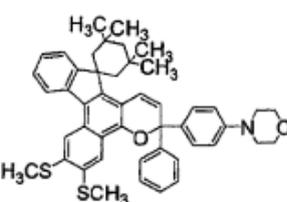
Tabla 6				
Nº de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
29				60
30				77
31				66
32				71
33				70

(continuación)

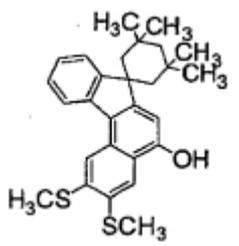
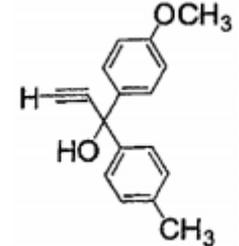
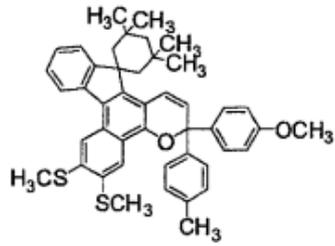
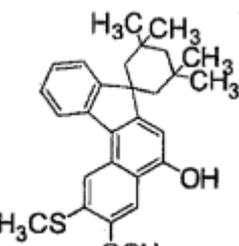
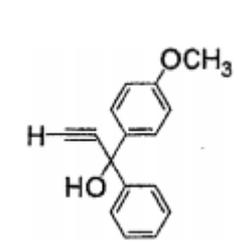
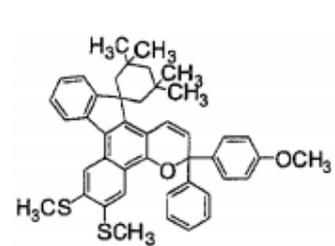
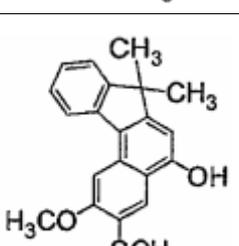
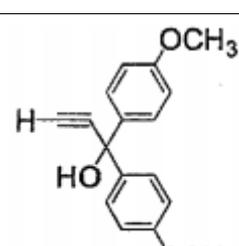
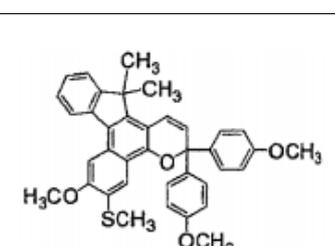
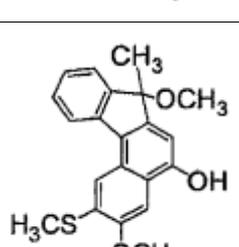
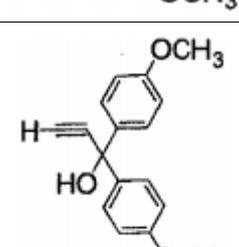
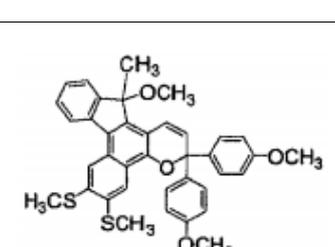
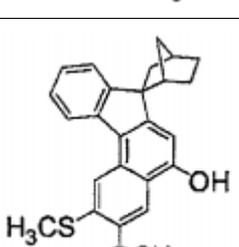
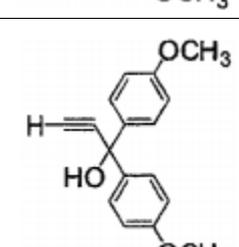
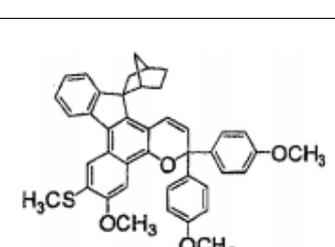
Tabla 6				
Nº de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
34				69
35				69
36				76
37				69
38				68
39				66

(continuación)

Tabla 6

N° de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
40				62
41				69
42				68
43				68
44				69

(continuación)

Tabla 6				
N° de Ejemplo	Materiales de partida		Producto	Relación de rendimiento
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
45				71
46				66
47				78
48				71
49				63

ES 2 435 011 T3

Tabla 7									
Nº de compuesto	Valores del análisis elemental								RMN <sup>1</sup> H (RMN)
	Valores experimentales				Valores calculados				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
11	77,13	6,47	0	9,39	77,15	6,47	0	9,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 28H
12	75,78	6,65	0	8,82	75,79	6,64	0	8,8	δ 0,5 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 32H
13	71,77	5,78	0	8,52	71,78	5,76	0	8,52	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 27H
14	78,27	7,13	0	8,34	78,29	7,1	0	8,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 38H
15	78,94	6,37	0	8,44	78,91	6,36	0	8,43	δ 5,0 - 9,0 21H δ 0,5 - 4,5 27H
16	75,18	6,06	0	12,54	75,16	6,04	0	12,54	δ 5,0 - 9,0 15H δ 0,5 - 4,5 31H
17	71,79	5,78	0	8,52	71,78	5,76	0	8,52	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 27H
18	78,31	7,12	0	8,34	78,29	7,1	0	8,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 38H
19	77,16	6,44	0	9,38	77,15	6,47	0	9,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 28H
20	78,93	6,37	0	8,44	78,91	6,36	0	8,43	δ 5,0 - 9,0 21H δ 0,5 - 4,5 27H
21	81,05	6,94	0	4,82	81,04	6,95	0	4,81	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 30H
22	81,73	7,42	0	4,37	81,7	7,41	0	4,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 38H
23	79,14	6,77	2,09	4,79	79,12	6,79	2,1	4,8	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 29H
24	78,13	6,99	1,91	4,32	78,12	6,97	1,9	4,34	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 35H
25	79,96	7,26	1,92	4,39	79,96	7,26	1,9	4,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 37H
26	79,37	7,09	1,99	4,59	79,39	7,1	2,01	4,61	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 33H
27	82,35	6,66	0	4,38	82,38	6,64	0	4,4	δ 5,0 - 9,0 21H δ 0,5 - 4,5 27H
28	80,6	6,51	0	4,28	80,61	6,49	0	4,3	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 32H
29	79,03	6,65	0	4,77	79,01	6,63	0	4,79	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 28H
30	81,05	6,93	0	4,8	81,04	6,95	0	4,81	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 30H
31	78,16	6,95	1,88	4,31	78,12	6,97	1,9	4,34	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 35H

(continuación)

Tabla 7									
Nº de compuesto	Valores del análisis elemental								RMN <sup>1</sup> H (RMN)
	Valores experimentales				Valores calculados				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
32	79,04	6,63	0	4,38	79,01	6,63	0	4,39	δ 5,0 - 9,0 16H δ 60,5 - 4,5 28H
33	75,74	5,69	0	10,66	75,71	5,69	0	10,64	δ 5,0 - 9,0 16H δ 60,5 - 4,5 18H
34	73,5	5,32	0	10,63	73,48	5,33	0	10,6	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 16H
35	73,78	5,56	0	10,35	73,76	5,54	0	10,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 18H
36	76,99	6,34	0	9,55	76,98	6,31	0	9,56	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 26H
37	76,61	5,97	0	9,94	76,6	5,96	0	9,98	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 22H
38	77,14	6,45	0	9,35	77,15	6,47	0	9,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 28H
39	77,17	6,48	0	9,34	77,15	6,47	0	9,36	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 28H
40	77,04	5,86	0	9,82	77,03	5,85	0	9,79	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 22H
41	72,01	5,94	0,00	8,34	72,04	5,91	0,00	8,36	δ 5,0 - 9,0 15H δ 0,5 - 4,5 30H
42	75,95	5,97	2,00	9,19	75,94	5,94	2,01	9,21	δ 5,0 - 9,0 15H δ 0,5 - 4,5 26H
43	76,44	6,84	1,84	8,48	76,46	6,82	1,86	8,50	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 36H
44	77,99	6,82	1,91	8,89	77,97	6,82	1,93	8,86	δ 5,0 - 9,0 17H δ 0,5 - 4,5 32H
45	79,13	6,77	0,00	9,40	79,14	6,79	0,00	9,39	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 30H
46	78,98	6,61	0,00	9,57	79,00	6,63	0,00	9,59	δ 5,0 - 9,0 17H δ 0,5 - 4,5 27H
47	77,76	5,82	0,00	5,50	77,79	5,84	0,00	5,46	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 18H
48	73,51	5,31	0,00	10,00	73,48	5,33	0,00	10,60	δ 5,0 - 9,0 16H δ 0,5 - 4,5 16H
49	76,32	6,25	1,92	4,44	76,32	6,27	1,93	4,43	δ 5,0 - 9,0 15H δ 0,5 - 4,5 30H

**Ejemplos 50 a 88**

Se fabricaron lentes plásticas fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera que en el Ejemplo 6 excepto en que se usaron como compuestos de cromeno los compuestos obtenidos en los Ejemplos 11 a 49. Los resultados se muestran en la Tabla 8. En la Tabla 8, los compuestos con números 11 a 49 son los compuestos de cromeno obtenidos en los Ejemplos 11 a 49, respectivamente.

ES 2 435 011 T3

Tabla 8								
Nº de Ejemplo	Nº de compuesto	$\lambda_{max}$	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Periodo medio de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual
		(nm)	$A_o$	$A_Y/A_B$	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_o) \times 100$ (%)
50	11	453 564	0,39 0,33	1,18	42 43	404	90 90	84 84
51	12	464 573	0,60 0,40	1,50	61 60	404	89 89	84 84
52	13	436 555	0,34 0,29	1,17	41 40	397	90 90	89 89
53	14	464 575	0,63 0,41	1,54	54 54	405	89 88	83 83
54	15	479 579	0,66 0,43	1,53	66 65	411	88 88	81 81
55	16	474 576	0,58 0,42	1,38	63 63	411	87 87	81 81
56	17	438 557	0,38 0,32	1,19	42 41	399	90 90	88 88
57	18	466 570	0,60 0,41	1,46	54 54	406	89 89	84 83
58	19	454 565	0,37 0,33	1,12	41 41	404	90 90	84 83
59	20	481 580	0,63 0,41	1,54	69 69	412	87 87	81 81
60	21	467 576	0,44 0,35	1,26	47 47	398	86 86	85 85
61	22	469 578	0,48 0,35	1,37	47 48	399	86 86	85 84
62	23	488 592	0,82 0,46	1,78	95 95	415	85 85	82 83
63	24	485 590	0,80 0,44	1,82	87 87	413	85 85	84 83
64	25	490 592	0,83 0,47	1,77	96 96	415	85 84	83 83
65	26	490 594	0,83 0,46	1,80	95 96	411	84 84	83 83
66	27	460 575	0,44 0,35	1,26	47 46	415	86 85	84 85
67	28	484 585	0,63 0,40	1,58	74 73	408	85 84	83 83
68	29	485 587	0,65 0,40	1,63	78 78	410	86 86	84 83
69	30	456 560	0,48 0,36	1,33	48 48	409	87 88	84 84
70	31	473 570	0,83 0,45	1,84	99 98	418	87 87	82 82
71	32	475 567	0,68 0,42	1,62	80 80	416	88 88	84 84

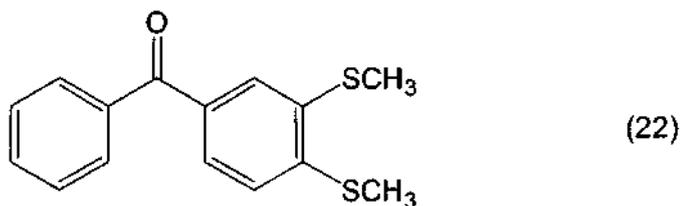
(continuación)

Tabla 8								
Nº de Ejemplo	Nº de compuesto	$\lambda_{\text{max}}$	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Periodo medio de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual
		(nm)	$A_0$	$A_V/A_B$	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)
72	33	470 576	0,63 0,44	1,43	100 101	403	79 79	83 83
73	34	469 576	0,57 0,40	1,43	63 64	404	83 82	77 78
74	35	468 577	0,56 0,40	1,40	65 66	404	83 83	79 80
75	36	466 579	0,82 0,56	1,46	145 145	402	82 83	84 84
76	37	465 577	0,81 0,55	1,47	153 153	404	87 87	84 84
77	38	466 578	0,53 0,37	1,43	52 52	404	89 89	82 82
78	39	467 576	0,55 0,39	1,41	53 53	404	89 89	83 82
79	40	458 576	0,45 0,26	1,73	53 54	405	86 86	83 83
80	41	466 575	0,41 0,28	1,46	32 32	404	89 89	82 82
81	42	465 575	0,54 0,38	1,42	87 87	403	89 90	81 81
82	43	486 588	0,38 0,40	0,96	46 46	403	89 89	85 86
83	44	485 587	0,41 0,40	1,03	48 48	403	89 89	85 85
84	45	447 566	0,76 0,45	1,69	114 116	405	83 83	65 65
85	46	446 566	0,81 0,45	1,80	136 136	404	82 82	61 60
86	47	473 580	0,86 0,57	1,51	166 166	397	87 86	88 88
87	48	449 568	0,83 0,47	1,77	150 150	405	75 74	55 54
88	49	458 573	0,48 0,27	1,78	54 54	406	86 86	84 84

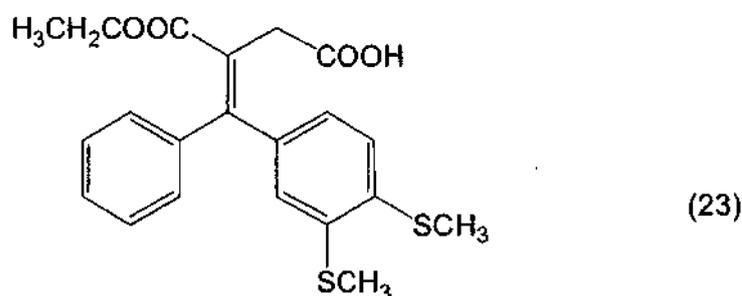
Ejemplos del compuesto de naftol son los siguientes.

#### Ejemplo 89

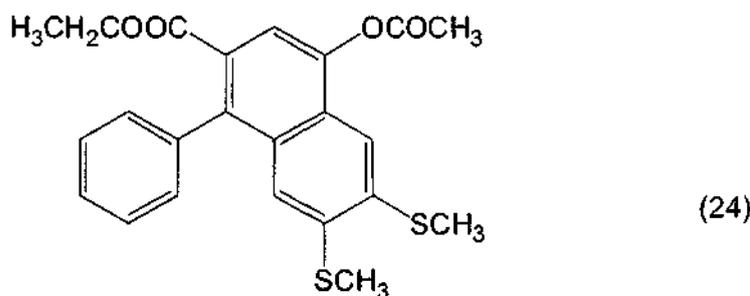
- 5 Se añadieron gota a gota 55,1 g (324,2 mmol) de un compuesto de benceno representado por la fórmula anterior (11) a una solución en diclorometano (350 ml) de 51,8 g (388,6 mmol) de cloruro de aluminio y 45,6 g (324,3 mmol) de cloruro de benzoilo enfriada a 0 °C. Después de la finalización de la adición, se agitaron durante 2 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó en agua, se retiró el disolvente, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (22) en forma de 63,1 g (230,4 mmol, relación de rendimiento de un 71 %) de un sólido de color amarillo.



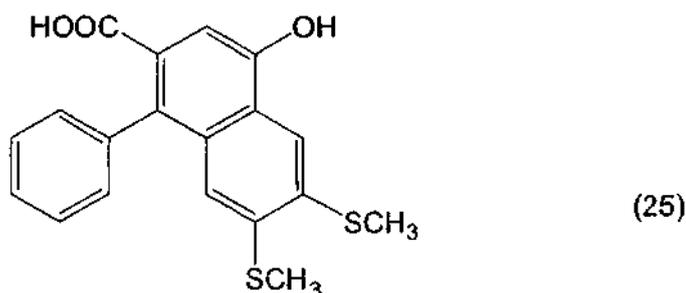
- 5 El derivado de benzofenona de la fórmula anterior (22) y 46,2 g (265,0 mmol) de succinato de dietilo se disolvieron en 250 ml de tetrahidrofurano y se calentaron a 55 °C. Se añadió gota a gota una solución en tetrahidrofurano (250 ml) de 29,7 g (265,0 mmol) de t-butóxido potásico a esta solución y se agitó durante 1 hora. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y a continuación con agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (23) en forma de 92,6 g (230,4 mmol; relación de rendimiento de un 100 %) de un aceite de color naranja.



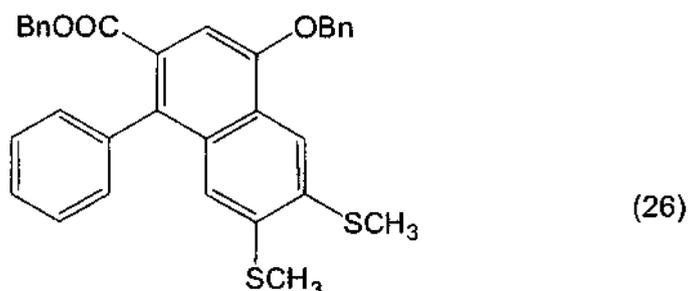
- 10 El compuesto de la fórmula anterior (23), 18,9 g (230,4 mmol) de acetato sódico y 118,7 g (1152,0 mmol) de anhídrido acético se disolvieron en 300 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó en agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por recristalización con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (24) en forma de 22,6 g (53,0 mmol; relación de rendimiento de un 23 %) de un sólido de color naranja.



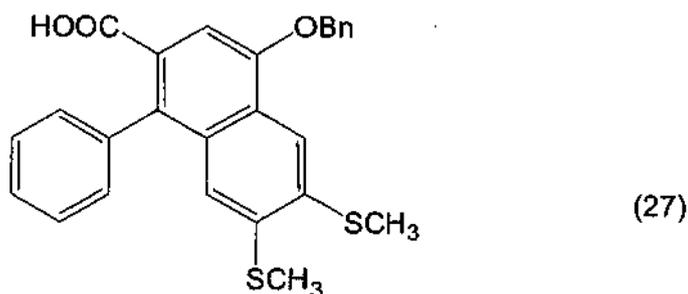
- 15 El compuesto de la fórmula anterior (24) se dispersó en 100 ml de metanol. Se añadieron 127 ml de una solución acuosa de 12,7 g (318,0 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y a continuación con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (25) en forma de 17,4 g (48,8 mmol, relación de rendimiento de un 92 %) de un sólido de color amarillo.
- 20



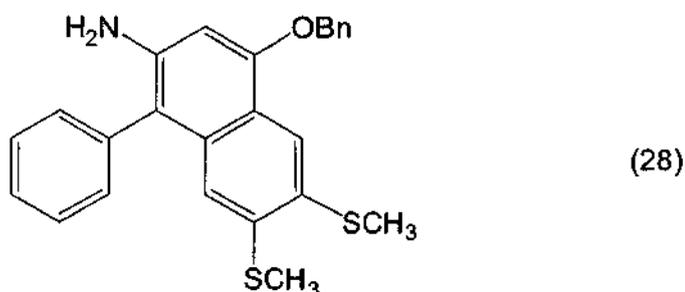
5 El derivado de ácido carboxílico de la fórmula anterior (25) y 14,8 g (107,4 mmol) de cloruro de bencilo se disolvieron en 150 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 15,4 g (122,0 mmol) de carbonato potásico a esta solución, se calentó a 60 °C y se agitó durante 3 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó en agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (26) en forma de 24,1 g (44,9 mmol, relación de rendimiento de un 92 %) de un aceite de color amarillo.



10 El compuesto de la fórmula anterior (26) se dispersó en 400 ml de alcohol isopropílico. Se añadieron 150 ml de una solución acuosa de 30,0 g (750,0 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y a continuación con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por resuspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (27) en forma de 19,9 g (44,5 mmol, relación de rendimiento de un 99 %) de un sólido de color amarillo.

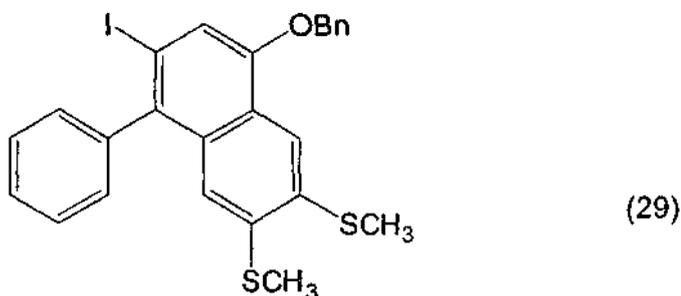


15 El derivado de ácido carboxílico de la fórmula anterior (27) se dispersó en 300 ml de tolueno. Se añadieron 90,0 g (891,1 mmol) de trietilamina y 15,9 g (57,9 mmol) de difenilfosforilazida a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadieron 20,0 g (435,3 mmol) de etanol a esta solución para realizar la reacción a 70 °C durante 2 horas. Después de esto, se añadieron 500 ml de etanol a esta solución, y a continuación se añadieron 74,7 g (1335,0 mmol) de hidróxido potásico y se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de la reacción, se retiró el etanol por destilación a presión normal, se añadió tetrahidrofurano, la solución se lavó en agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (28) en forma de 15,8 g (37,8 mmol, relación de rendimiento de un 85 %) de un sólido de color amarillo.

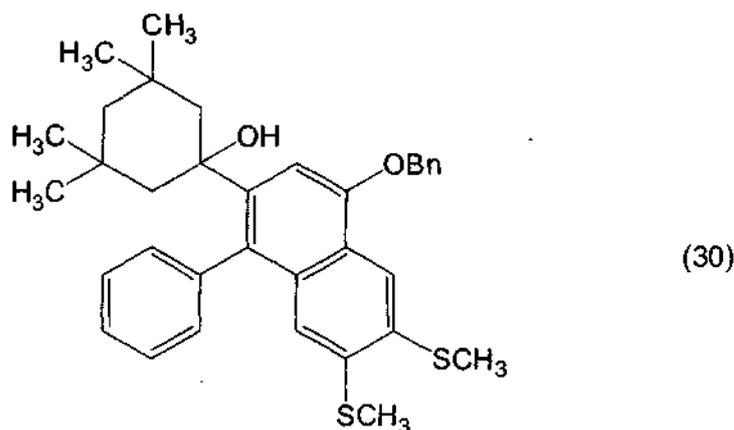


25 El compuesto de la fórmula anterior (28) se dispersó en 350 ml de acetonitrilo, y se añadieron 113,7 g (187,1 mmol) de una solución acuosa al 6 % de ácido clorhídrico a la dispersión y se enfrió de 0 a 5 °C. Se añadieron 11,7 g (56,7 mmol) de una solución acuosa al 33 % de nitrito sódico a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 47,1 g (283,5 mmol) de una solución acuosa al 50 % de yoduro potásico a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 5 horas. Después de la reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó en agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (29) en forma de 15,8 g (29,9 mmol, relación de rendimiento de un 79 %) de un

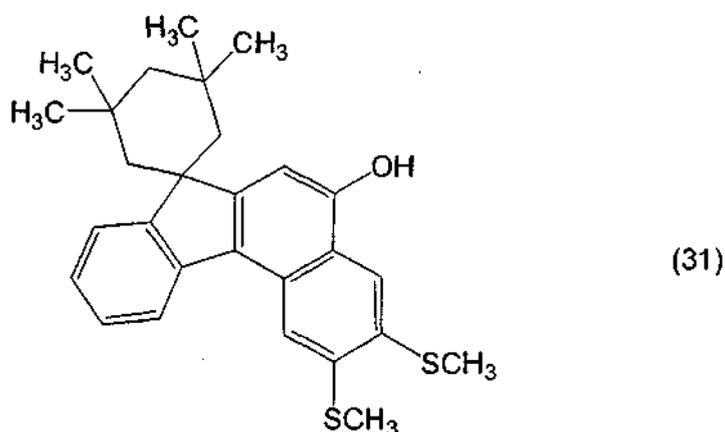
sólido de color amarillo.



5 El compuesto de la fórmula anterior (29) se dispersó en 600 ml de tolueno y se enfrió a  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ . Se añadieron gota a gota 28,1 ml (44,9 mmol) de n-butilitio (solución 1,6 M en hexano) a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 14,8 g de una solución en tolueno de 7,4 g (47,8 mmol) de 3,3,5,5-tetrametilciclohexanona a esta solución y se agitó a  $0\text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 3 horas. Después de la reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó en agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por resuspensión con metanol para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (30) en forma de 10,1 g (18,2 mmol, relación de rendimiento de un 61 %) de un sólido de color amarillo.



10 El compuesto de la fórmula anterior (30) y 221,1 mg (0,9 mmol) de ácido ( $\pm$ )-10-canforsulfónico se disolvieron en 150 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 30 minutos. Se dejó que la solución resultante se enfriara a temperatura ambiente, se añadió a 100 ml de una solución en tolueno de 4,5 g (27,3 mmol) de ácido p-toluenosulfónico calentada a  $90\text{ }^{\circ}\text{C}$  y se calentó a reflujo durante 4 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó en agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (31) en forma de 3,7 g (8,2 mmol, relación de rendimiento de un 45 %) de un sólido de color amarillo.



20 Los valores del análisis elemental de este producto fueron un 74,91 % de C, un 7,21 % de H y un 14,30 % de S que fueron casi iguales que los valores calculados para  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{OS}_2$  (C: 74,95 %, H: 7,19 %, S: 14,29 %).

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, mostró un pico de 24H basado en grupos alquilo a valores de  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 7H basado en protones aromáticos a valores de  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

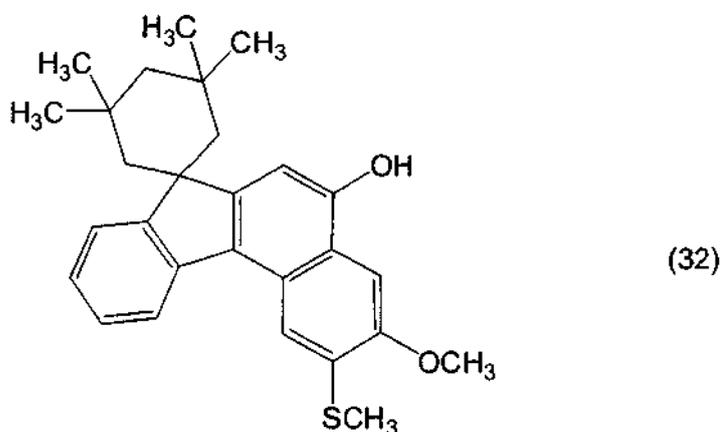
- 5 Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a valores de  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a valores de  $\delta$  de aproximadamente 20 a 80 ppm.

Se confirmó partir de estos resultados que el producto aislado era un compuesto representado por la fórmula anterior (31).

Este compuesto es un compuesto de naftol que se ha usado en el Ejemplo 3 anterior.

#### 10 Ejemplo 90

Cuando la operación del Ejemplo 89 se repitió usando 50,0 g (324,6 mmol) del compuesto de benceno representado por la fórmula anterior (10a), se obtuvo un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (32) en forma de 4,0 g (9,3 mmol, relación de rendimiento de un 2,8 %) de un sólido de color amarillo.



- 15 Los valores del análisis elemental de este producto fueron un 77,79 % de C, un 7,50 % de H y un 7,37 % de S que fueron casi iguales que los valores calculados para  $\text{C}_{28}\text{H}_{32}\text{O}_2\text{S}$  (C: 77,74 %, H: 7,46 %, S: 7,41 %).

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, mostró un pico de 24H basado en grupos alquilo a valores de  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 7H basado en protones aromáticos a valores de  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

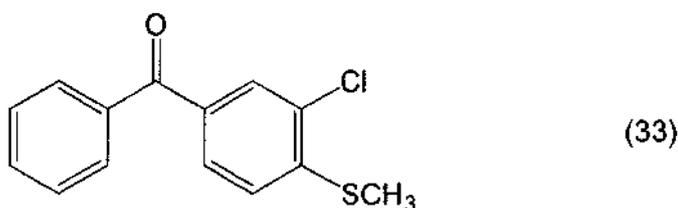
- 20 Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$ , mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a valores de  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a valores de  $\delta$  de aproximadamente 20 a 80 ppm.

Se confirmó partir de los resultados anteriores que el producto aislado era el compuesto representado por la fórmula anterior (32).

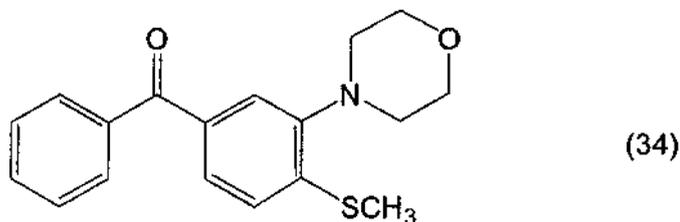
- 25 Este compuesto es un compuesto de naftol que se ha usado en el Ejemplo 1 anterior.

#### Ejemplo 91

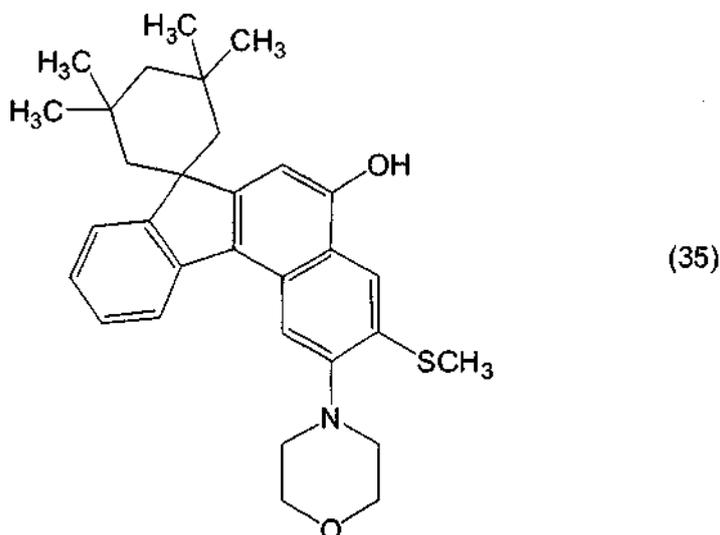
Cuando la operación del Ejemplo 89 se repitió usando 55,0 g (348,1 mmol) del compuesto de benceno representado por la fórmula anterior (10b), se obtuvo un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (33) en forma de 63,8 g (243,7 mmol, relación de rendimiento de un 70 %) de un sólido de color amarillo.



5 El derivado de benzofenona de la fórmula anterior (33), 46,8 g (487,4 mmol) de t-butóxido sódico, 4,5 g (4,9 mmol) de tris(dibencilidena)acetona, 3,5 g (7,3 mmol) de 1,1'-bis(di-t-butilfosfina)ferroceno y 31,8 g (365,5 mmol) de morfolina se disolvieron en 650 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de la reacción, la solución de reacción se lavó en agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (34) en forma de 47,3 g (151,1 mmol, relación de rendimiento de un 62 %) de un sólido de color amarillo.



10 Cuando la operación del Ejemplo 89 se repitió usando el derivado de benceno representado por la fórmula anterior (34), se obtuvo un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (35) en forma de 4,2 g (8,6 mmol, relación de rendimiento de un 2,5 %) de un sólido de color amarillo



Los valores del análisis elemental de este producto fueron un 76,39 % de C, un 7,61 % de H, un 2,85 % de N y un 6,57 % de S que fueron casi iguales que los valores calculados para  $C_{31}H_{37}NO_2S$  (C: 76,35 %, H: 7,65 %, N: 2,87 % y S: 6,57 %).

15 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, mostró un pico de 24H basado en grupos alquilo a valores de  $\delta$  de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y un pico de 7H basado en protones aromáticos a valores de  $\delta$  de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

20 Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de  $^{13}C$ , mostró un pico basado en carbono de un anillo aromático a valores de  $\delta$  de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en carbono de un grupo alquilo a valores de  $\delta$  de aproximadamente 20 a 80 ppm.

Se confirmó partir de estos resultados que el producto aislado era un compuesto representado por la fórmula anterior (35).

Este compuesto es un compuesto de naftol que se ha usado en el Ejemplo 24 anterior.

### Ejemplos 92 a 127

25 Los compuestos de naftol que se muestran en la tabla se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 89. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos usando los mismos medios de elucidación estructural que en el Ejemplo 89, se confirmó que eran los compuestos de naftol usados en los Ejemplos que se muestran en la Tabla 8. La Tabla 9 muestra los valores del análisis elemental de estos compuestos, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales de los compuestos y los espectros característicos de RMN  $^1H$ .

30

## ES 2 435 011 T3

Tabla 9										
Nº de Ejemplo	Nº de Ejemplo de los compuestos de cromo*	Valores del análisis elemental								RMN <sup>1</sup> H (RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
92	2	77,72	7,44	0,00	7,43	77,74	7,46	0,00	7,41	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 24H
93	4	74,93	6,01	0,00	9,53	74,97	5,99	0,00	9,53	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 13H
94	5	68,08	5,52	0,00	6,98	68,10	5,50	0,00	6,99	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 18H
95	11	74,64	6,99	0,00	12,77	74,61	6,96	0,00	14,75	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 23H
96	12	72,78	7,15	0,00	13,37	72,76	7,16	0,00	13,40	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 27H
97	13	66,88	5,79	0,00	12,75	66,90	5,82	0,00	12,76	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 22H
98	14	76,71	7,78	0,00	12,39	76,69	7,80	0,00	12,41	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 33H
99	15	77,61	6,71	0,00	12,58	77,60	6,71	0,00	12,56	δ 5,0 - 9,0 12H δ 0,5 - 4,5 22H
100	16	72,04	6,23	0,00	18,59	72,05	6,24	0,00	18,61	δ 5,0 - 9,0 10H δ 0,5 - 4,5 22H
101	17	66,88	5,84	0,00	12,79	66,90	5,82	0,00	12,76	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 22H
102	18	76,70	7,82	0,00	12,43	76,69	7,80	0,00	12,41	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 33H
103	19	74,59	6,98	0,00	14,77	74,61	6,96	0,00	14,75	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 23H
104	20	77,58	6,73	0,00	12,58	77,60	6,71	0,00	12,56	δ 5,0 - 9,0 12H δ 0,5 - 4,5 22H
105	21	80,77	7,75	0,00	7,68	80,72	7,74	0,00	7,70	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 25H
106	22	81,74	8,32	0,00	6,64	81,77	8,32	0,00	6,61	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 33H
107	23	77,67	7,46	3,33	7,67	77,65	7,48	3,35	7,68	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 24H
108	25	79,14	8,07	2,87	6,58	79,13	8,09	2,88	6,60	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 32H
109	26	78,16	7,91	3,16	7,21	78,16	7,92	3,14	7,19	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 28H
110	27	82,80	7,18	0,00	6,69	82,80	7,16	0,00	6,70	δ 5,0 - 9,0 12H δ 0,5 - 4,5 22H
111	28	80,10	6,93	0,00	6,51	80,12	6,93	0,00	6,48	δ 0,5 - 9,0 12H δ 0,5 - 4,5 22H
112	29	77,46	7,24	0,00	7,65	77,47	7,22	0,00	7,66	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 23H

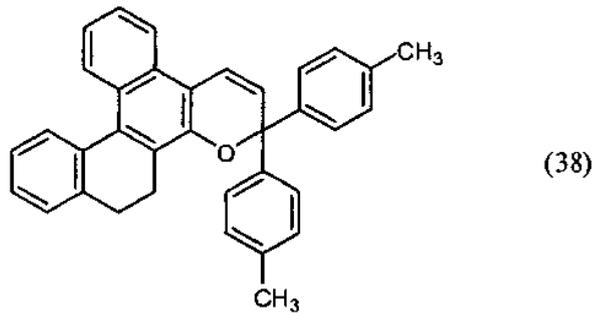
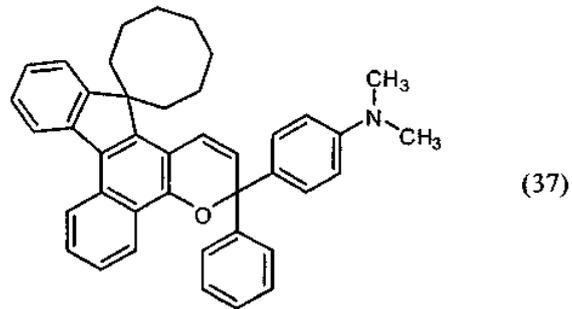
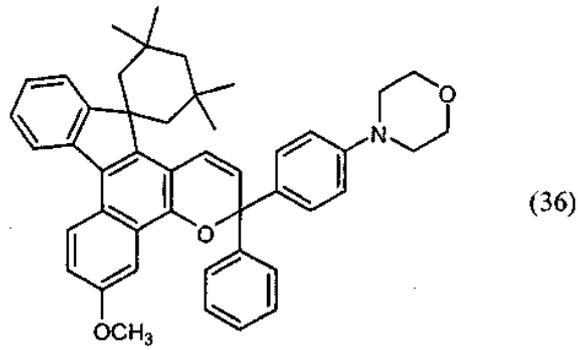
(continuación)

Tabla 9										
Nº de Ejemplo	Nº de Ejemplo de los compuestos de cromeno*	Valores del análisis elemental								RMN <sup>1</sup> H (RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
113	30	80,74	7,75	0,00	7,72	80,72	7,74	0,00	7,70	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 25H
114	31	76,74	7,64	2,85	6,56	76,75	7,65	2,87	6,57	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 30H
115	32	77,48	7,23	0,00	7,64	77,47	7,22	0,00	7,66	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 23H
116	33	71,58	5,71	0,00	18,16	71,55	5,72	0,00	18,19	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 13H
117	34	67,79	5,14	0,00	18,11	67,76	5,12	0,00	18,09	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 11H
118	35	68,43	5,49	0,00	17,39	68,44	5,47	0,00	17,40	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 13H
119	36	74,21	6,70	0,00	15,26	74,24	6,71	0,00	15,25	δ 5,0 - 9,0 6H δ 0,5 - 4,5 22H
120	37	73,42	6,14	0,00	16,36	73,43	6,16	0,00	16,34	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 17H
121	38	74,64	6,94	0,00	14,77	74,61	6,96	0,00	14,75	δ 5,0 - 9,0 7H δ 6 0,5 - 4,5 23H
122	39	74,61	6,96	0,00	14,76	74,61	6,96	0,00	14,75	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 23H
123	40	74,19	5,97	0,00	15,83	74,22	5,98	0,00	15,85	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 17H
124	41	67,38	6,03	0,00	12,44	67,41	6,05	0,00	12,41	δ 5,0 - 9,0 6H δ 0,5 - 4,5 25H
125	42	72,75	6,09	3,16	14,41	72,77	6,11	3,14	14,39	δ 5,0 - 9,0 6H δ 0,5 - 4,5 21H
126	47	74,96	6,02	0,00	9,55	74,97	5,99	0,00	9,53	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 13H
127	49	77,26	6,25	0,00	8,34	77,28	6,23	0,00	8,25	δ 5,0 - 9,0 7H δ 0,5 - 4,5 17H

\* Ejemplos de los compuestos de cromeno producidos usando los compuestos de naftol de los Ejemplos.

#### Ejemplos 128 a 130

Se fabricaron lentes plásticas fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera que en el Ejemplo 6 excepto en que el compuesto de cromeno (compuesto de cromeno Nº 1) del Ejemplo 1 de la presente invención se mezcló con los siguientes compuestos de cromeno (36), (37) y (38) en las relaciones que se muestran en la Tabla 10. Los resultados se muestran en la Tabla 11.



Nº de Ejemplo	Nº de compuesto	Compuesto fotocromico				Color
		1	36	37	38	
128	Cantidad (partes en masa)	2,0	0,5	-	-	Marrón
129	Cantidad (partes en masa)	2,5	-	0,7	-	Gris
130	Cantidad (partes en masa)	2,0	-	0,2	0,4	Marrón

5

Nº de Ejemplo	$\lambda_{max}$	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Periodo medio de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual
	(nm)	$A_o$	$A_V/A_B$	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_o) \times 100$ (%)
128	468	0,99	1,14	51	416	89	81
	575	0,87		52		89	80

(continuación)

Nº de Ejemplo	$\lambda_{max}$	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Periodo medio de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Velocidad residual
	(nm)	$A_0$	$A_V/A_B$	$\tau_{1/2}$ (sec)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)
129	464	1,15	1,00	52	410	88	80
	576	1,15		61		88	78
130	460	1,10	1,62	50	409	88	76
	575	0,68		60		87	79

Como se muestra en la Tabla 11, las lentes plásticas fotocromicas que se obtienen por curado de las composiciones de cromeno de la presente invención tienen una transmitancia por termocromismo de no menos de un 88 %, el final de absorción en 420 nm o inferior y una coloración inicial muy pequeña.

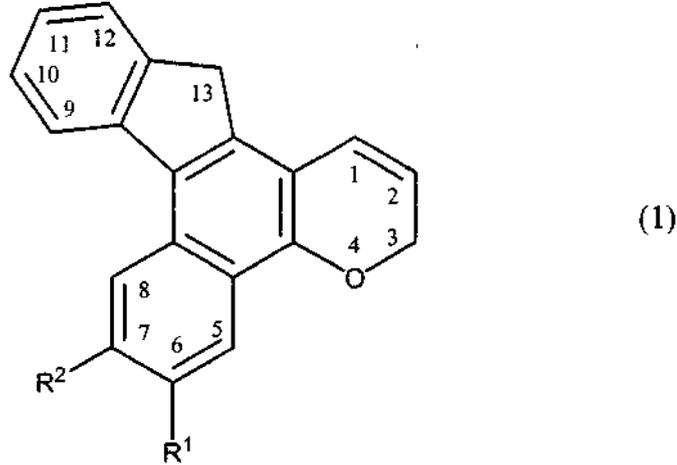
##### 5 **Efecto de la invención**

El compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de tinte neutro y tiene una coloración inicial pequeña, alta sensibilidad de desarrollo de color, alta densidad óptica de color y una alta velocidad de decoloración incluso cuando se dispersa en una solución o una matriz sólida de polímero así como una excelente durabilidad.

10 Por lo tanto, cuando se fabrica una lente fotocromica usando el compuesto de cromeno de la presente invención, desarrolla rápidamente un color oscuro de tinte neutro cuando se pone en el exterior y vuelve rápidamente a su color original cuando vuelve al interior desde el exterior y tiene una durabilidad tan alta que se puede usar durante largo tiempo.

REIVINDICACIONES

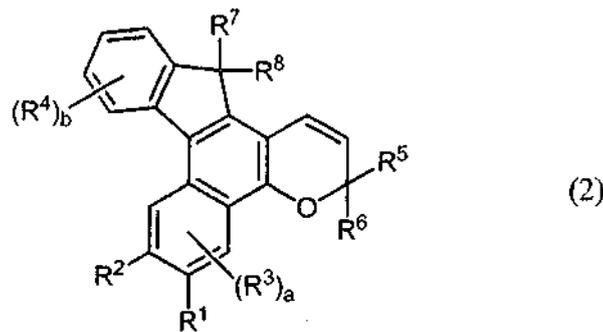
1. Compuesto de cromeno que tiene un esqueleto representado por la siguiente fórmula (1):



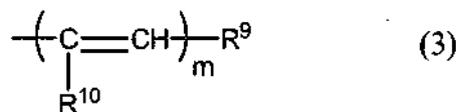
5 en la que (i) R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son cada uno un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio, (ii) R<sup>1</sup> es el sustituyente que contiene azufre indicado anteriormente y R<sup>2</sup> es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, o (iii) R<sup>2</sup> es el sustituyente que contiene azufre indicado anteriormente y R<sup>1</sup> es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico alifático que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico alifático a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi o grupo ariloxi.

10  
15

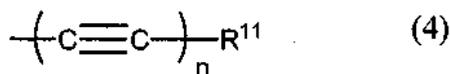
2. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1 que está representado por la siguiente fórmula (2):



20 en la que R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son como se han definido en la fórmula anterior (1), R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son cada uno independientemente un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está unido al anillo de benceno al que se une el grupo heterocíclico a través del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, R<sup>5</sup> y R<sup>6</sup> son cada uno independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (3) :

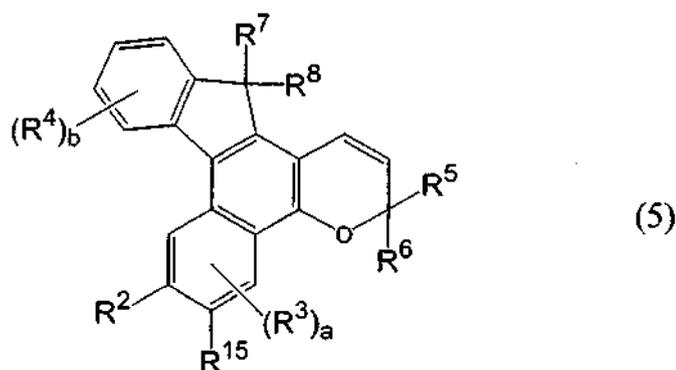


25 en la que R<sup>9</sup> es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, R<sup>10</sup> es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno y m es un número entero de 1 a 3, un grupo representado por la siguiente fórmula (4):



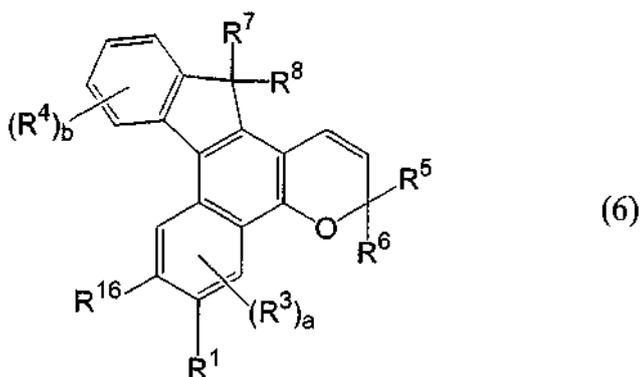
en la que  $\text{R}^{11}$  es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y  $n$  es un número entero de 1 a 3,  
 un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo alquilo, y  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático  
 5 junto con el átomo de carbono al que  $\text{R}^5$  y  $\text{R}^6$  están unidos,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son cada uno independientemente un átomo de  
 hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo alcoxialquilo,  
 grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo  
 aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, y  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20  
 10 átomos de carbono miembros del anillo, un poli-anillo condensado que tiene un anillo aromático o un anillo  
 heteroaromático condensado con el anillo alifático, un hetero anillo que tiene de 3 a 20 átomos miembros del anillo, o  
 un poli-anillo condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado con el hetero anillo,  
 junto con el átomo de carbono en la posición 13 al que  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  están unidos,  $a$  es un número entero de 0 a 2,  $b$  es  
 un número entero de 0 a 4, cuando  $a$  es 2, dos  $\text{R}^3$  pueden ser iguales o diferentes y cuando  $b$  es de 2 a 4, una  
 pluralidad de  $\text{R}^4$  pueden ser iguales o diferentes.

3. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2 que está representado por la siguiente fórmula (5):



15 en la que  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $a$  y  $b$  son como se han definido en la fórmula anterior (2),  $\text{R}^2$  es igual que  $\text{R}^2$  de (iii)  
 de la fórmula anterior (1) y  $\text{R}^{15}$  es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett  $\sigma_p$  de -0,50 a  
 -0,01 de entre los grupos definidos como  $\text{R}^1$  en (iii) de la fórmula anterior (1).

4. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2 que está representado por la siguiente fórmula (6):



20 en la que  $\text{R}^3$ ,  $\text{R}^4$ ,  $\text{R}^5$ ,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$ ,  $\text{R}^8$ ,  $a$  y  $b$  son como se han definido en la fórmula anterior (2),  $\text{R}^1$  es igual que  $\text{R}^1$  de (ii)  
 de la fórmula anterior (1) y  $\text{R}^{16}$  es un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett  $\sigma_p$  de -0,50 a  
 -0,01 de entre los grupos definidos como  $\text{R}^2$  en (ii) de la fórmula anterior (1).

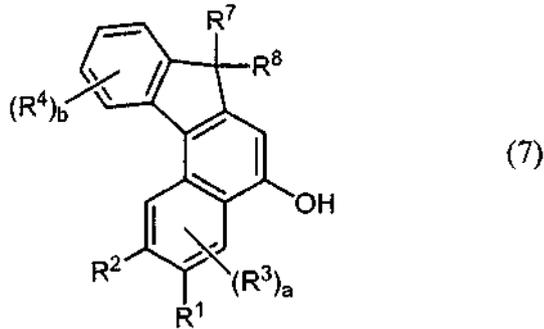
25 5. El compuesto de cromeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 4, en el que en la fórmula  
 (2), (5) o (6),  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  forman un anillo de hidrocarburo alifático junto con los átomos de carbono en la posición 13 a  
 los que  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  están unidos, y el anillo de hidrocarburo alifático tiene de 4 a 20 átomos de carbono miembros del  
 anillo y puede tener al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en grupo alquilo, grupo  
 haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo y átomo de halógeno.

6. Composición fotocromica curable que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 y un monómero polimerizable.

7. Artículo óptico fotocromico que tiene un producto moldeado de polímero que contiene el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 dispersado en el mismo como miembro constituyente.

5 8. Artículo óptico que tiene un sustrato óptico que está revestido, todo o parte de al menos una superficie, con una película de polímero que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 dispersado en la misma como miembro constituyente.

9. Compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (7):



10 en la que R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup>, R<sup>7</sup>, R<sup>8</sup>, a y b son como se han definido en la fórmula anterior (2).