

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 528 653**

51 Int. Cl.:

C07D 311/92 (2006.01) **G02B 1/04** (2006.01)

C07D 311/94 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

C09D 4/00 (2006.01)

C09D 201/00 (2006.01)

C09D 7/12 (2006.01)

C08K 5/3432 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

C07D 311/78 (2006.01)

G02C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.05.2002** **E 02730686 (9)**

97

Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.10.2014** **EP 1535980**

54

Título: **Composición fotocromica**

45

Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.02.2015

73

Titular/es:

TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)
1-1 MIKAGE-CHO
SHUNAN-SHI, YAMAGUCHI 745-0053, JP

72

Inventor/es:

NAGOH, HIRONOBU y
MOMODA, JUNJI

74

Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

ES 2 528 653 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

Composición fotocromica.

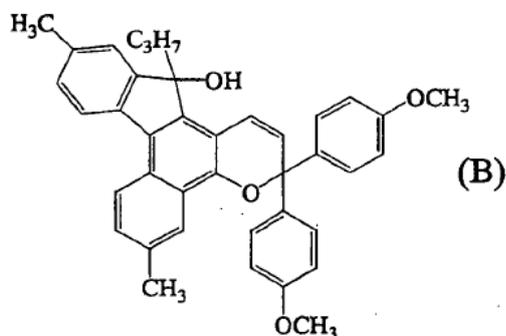
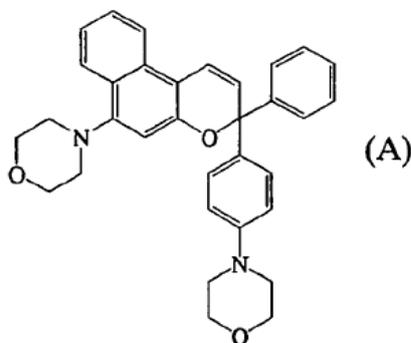
5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a una composición fotocromica que puede comprender un compuesto de cromeno que presente un fotocromismo excelente en una concentración elevada, un material óptico fotocromico, un procedimiento para producir el mismo y un compuesto molecular utilizado en el material y el procedimiento. Más específicamente, se refiere a una composición fotocromica que presenta capacidad de endurecimiento por polimerización y que se puede utilizar convenientemente para formar una película de recubrimiento que presenta fotocromismo en la superficie de un producto óptico tal como una lente para gafas, o a una composición fotocromica que puede proporcionar un producto óptico tal como una la lente o película fotocromica para gafas mediante el endurecimiento de un componente polimérico al enfriar o retirar un disolvente orgánico, un material óptico fotocromico, un procedimiento para producir el mismo y un compuesto molecular utilizado en el material y el procedimiento.

15 Descripción de la técnica anterior

20 El fotocromismo es un fenómeno reversible por el que un compuesto determinado cambia de color inmediatamente tras la exposición a luz que comprende rayos ultravioletas y vuelve a su color original cuando se dispone en la oscuridad al cesar la exposición. Un compuesto que presenta dicha propiedad se denomina "compuesto fotocromico" y hasta la fecha se han sintetizado diversos compuestos de este tipo. Aparte de dichos compuestos fotocromicos, los compuestos de cromeno presentan una durabilidad excelente y se conocen compuestos que se desarrollan diversos colores tales como colores que van del amarillo al azul claro. Es por ello que se están realizando exhaustivamente estudios sobre dichos compuestos.

30 Por ejemplo, como compuesto de cromeno con unas propiedades físicas excelentes se conocen un compuesto representado por la fórmula siguiente (A) que desarrolla color amarillo y se da a conocer en el documento WO98/45281, y un compuesto representado por la fórmula siguiente (B) que desarrolla un color azul y se da a conocer en el documento WO96/14596.



Estos compuestos de cromeno se utilizan generalmente para diversos fines, tales como lentes de plástico y recubrimientos fotocromicos como dispersión en una matriz polimérica. Como medio de dispersión para un compuesto de cromeno en una matriz polimérica, se conoce un método en el que se impregna una matriz polimérica termoendurecible con un compuesto de cromeno a una temperatura elevada (WO96/14596) y un método en el que

se disuelve un compuesto de cromeno en un monómero polimerizable y a continuación se polimeriza (WO97/48993). En el documento EP 0773272 se describen otras composiciones fotocromicas.

Sin embargo, para mejorar el fotocromismo del compuesto de cromeno anterior, se introducen en el compuesto de cromeno diversos sustituyentes, obteniéndose un gran aumento en su peso molecular. Por lo tanto, el compuesto de cromeno no se difunde fluidamente en la matriz polimérica o su solubilidad en un monómero resulta baja, lo que dificulta dispersar el compuesto de cromeno en la matriz polimérica en una concentración elevada. Por ejemplo, cuando se dispersa el compuesto de cromeno mediante los métodos anteriores, la concentración del compuesto de cromeno que puede dispersarse es de aproximadamente un 0,5 % en peso y resulta muy difícil de dispersar el compuesto de cromeno uniformemente en una concentración elevada superior al 1 % en peso. Por lo tanto, un polímero obtenido dispersando el compuesto de cromeno según los métodos anteriores adolece del problema de que se debe aumentar el espesor de su película de recubrimiento para obtener una intensidad de desarrollo del color práctica. Por ejemplo, cuando se utiliza el polímero como un recubrimiento para formar una película delgada de 0,1 mm o menos de espesor, no se puede obtener una intensidad de desarrollo de color satisfactoria.

Por lo tanto, se desconoce un método para dispersar uniformemente con facilidad un compuesto de cromeno con un peso polimérico en una matriz polimérica en una concentración elevada.

Resumen de la invención

Constituye un primer objetivo de la presente invención proporcionar una composición fotocromica que pueda disolver un compuesto de cromeno en una concentración elevada.

Constituye un segundo objetivo de la presente invención proporcionar un material óptico fotocromico que sea un producto endurecido a partir de una dispersión uniforme que contenga un compuesto de cromeno en una matriz polimérica en una concentración elevada.

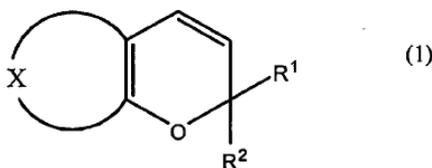
Constituye un tercer objetivo de la presente invención proporcionar una composición endurecible que puede proporcionar fotocromismo fácil y simplemente a un producto óptico aplicando una composición endurecible como sustancia de recubrimiento, que comprende el compuesto de cromeno anterior disuelto en una concentración elevada, a la superficie de un producto óptico tal como una lente de plástico y un procedimiento para producir la misma.

Constituye un cuarto objetivo de la presente invención proporcionar un compuesto molecular de un compuesto de cromeno y un compuesto aromático y un procedimiento para producir el mismo.

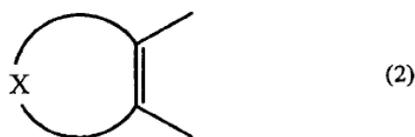
Otros objetivos y ventajas de la presente invención se comprenderán mejor a partir de la descripción siguiente.

Según la presente invención, en primer lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante una composición fotocromica obtenida mezclando entre sí (1) 100 partes en peso de un monómero polimerizable por radicales o un compuesto polimérico y (2) entre 0,01 y 20 partes en peso de un compuesto molecular de:

- un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (1),



en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,

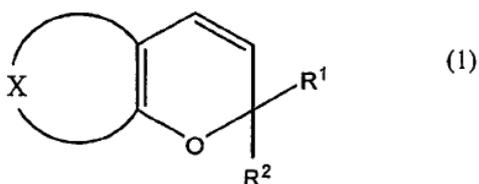


- y
 - un compuesto aromático con un peso molecular comprendido entre 70 y 150.

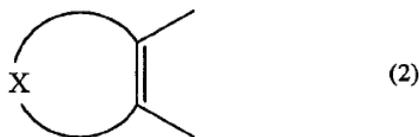
Según la presente invención, en segundo lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante una composición de recubrimiento obtenida mezclando entre sí:

- (1) 100 partes en peso de un monómero polimerizable por radicales;
 (2) entre 1 y 30 partes en peso de un compuesto molecular de un compuesto de cromo y un compuesto aromático o una combinación de dicho compuesto molecular y un compuesto fotocromático; y
 (3) entre 0,01 y 10 partes en peso de un iniciador de la fotopolimerización, siendo el número de partes en peso del componente inferior al número de partes en peso del componente anterior (2);
 en la que el compuesto molecular es un compuesto molecular de

- un compuesto de cromo representado por la fórmula siguiente (1),



en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,



- y
 - un compuesto aromático con un peso molecular comprendido entre 70 y 150.

Según la presente invención, en tercer lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante un material óptico fotocromático que es un producto endurecido de la composición endurecible de la presente invención.

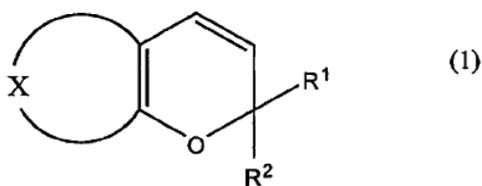
Según la presente invención, en cuarto lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante un procedimiento para producir un material óptico fotocromático, que comprende la etapa de endurecer la composición endurecible de la presente invención.

Según la presente invención, en quinto lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante un material óptico fotocromático que comprende un sustrato y una película de recubrimiento endurecida de la composición de recubrimiento anterior en por lo menos un lado del sustrato.

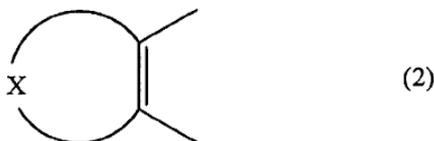
Según la presente invención, en sexto lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante un procedimiento para producir un material óptico fotocromático, que comprende aplicar la composición de recubrimiento anterior a por lo menos un lado de un sustrato; y endurecer la composición de recubrimiento anterior utilizando luz o mediante luz y calor.

Según la presente invención, en séptimo lugar, los objetivos y ventajas anteriores de la presente invención se alcanzan mediante un compuesto molecular de:

- un compuesto de cromo representado por la fórmula siguiente (1)

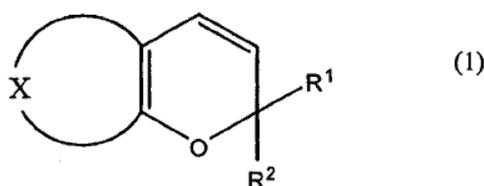


en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,

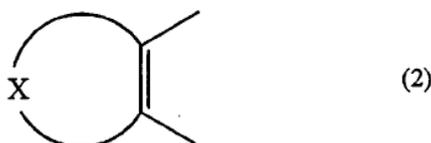


y
- un compuesto aromático con un peso molecular comprendido entre 70 y 150.

La presente invención proporciona asimismo un procedimiento para producir un compuesto molecular, que comprende poner en contacto un compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 con un compuesto de cromeno representado por la fórmula (1) en una disolución para precipitar un compuesto molecular del compuesto de cromeno y el compuesto aromático en forma de cristal,



en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,



Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un gráfico que muestra el espectro de resonancia magnética nuclear protónica de un cristal (compuesto molecular) obtenido en el ejemplo 1;

la figura 2 es un gráfico que muestra el termograma de un cristal (compuesto molecular) obtenido en el ejemplo 1; y

la figura 3 es un gráfico que muestra el termograma de un cristal obtenido en el ejemplo comparativo 1.

Descripción detallada de la forma de realización preferida

La composición fotocromática de la presente invención se obtiene mezclando entre sí un monómero polimerizable por radicales o un compuesto de polímero (al que de ahora en adelante se hará referencia como "disolvente para un compuesto molecular") y un compuesto molecular de un compuesto de cromeno. Cuando se utiliza un compuesto de cromeno en forma de compuesto molecular, se puede disolver fácilmente en el disolvente anterior para un compuesto molecular en una concentración elevada. La composición fotocromática de la presente invención se puede endurecer por polimerización cuando el disolvente anterior para un compuesto molecular es una composición polimerizable por radicales, mediante el enfriamiento cuando el disolvente anterior para un compuesto molecular es, por ejemplo, un producto fundido de un compuesto polimérico, o eliminando un disolvente para un compuesto polimérico (asimismo para el compuesto molecular) cuando el disolvente anterior para un compuesto molecular es, por ejemplo, una disolución del compuesto polimérico. El producto endurecido obtenido de este modo se puede utilizar como producto óptico, por ejemplo, una lente o película para gafas que presenta fotocromismo de por sí o una película de recubrimiento para proporcionar fotocromismo a diversos sustratos transparentes. El compuesto de cromeno puede existir en un estado de disolución relativamente estable sin separarse del compuesto fotocromático obtenido de la presente invención. Sin embargo, no se confirma si el compuesto de cromeno existe en forma de

compuesto molecular. Los inventores de la presente invención suponen que el compuesto de cromeno no necesita existir en forma de compuesto molecular tras la disolución y que el poder de unión entre el compuesto de cromeno y el compuesto aromático se debilita parcial o totalmente por el compuesto molecular aunque el compuesto de cromeno se debe encontrar en forma de compuesto molecular para facilitar su solubilidad.

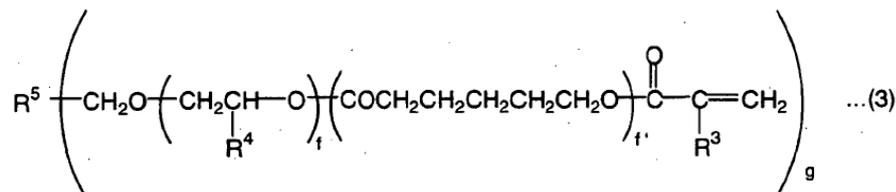
El monómero polimerizable por radicales utilizado en la composición fotocromática de la presente invención no está particularmente limitado y cualquier compuesto conocido que presente un grupo polimerizable por radicales tal como los grupos (met)acrililo, (met)acrililoixi, vinilo, alilo o estirilo se puede utilizar sin limitación alguna. De entre ellos, se prefieren los compuestos que presentan un grupo (met)acrililo o un grupo (met)acrililoixi como un grupo polimerizable por radicales desde el punto de vista de la facilidad de obtención y de una capacidad de endurecimiento excelente.

Para mejorar las propiedades mecánicas tales como la resistencia a los disolventes, la dureza y la resistencia al calor, y el fotocromismo, como por ejemplo, la intensidad de desarrollo del color y la velocidad de decoloración del producto endurecido obtenido tras el endurecimiento, un monómero polimerizable por radicales que presente un homopolímero de escala L de dureza de Rockwell de 60 o superior (al que de ahora en adelante se hará referencia asimismo como "monómero de dureza elevada") y un monómero polimerizable por radicales que presente un homopolímero de escala L de dureza de Rockwell de 40 o inferior (al que de ahora en adelante se hará referencia asimismo como "monómero de dureza baja") se utilizan preferentemente juntos.

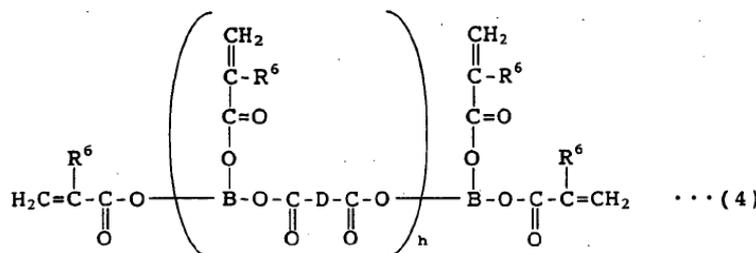
La escala L de dureza de Rockwell consiste en una medición de la dureza según JIS-B7726. Se puede considerar simplemente si el monómero satisface el requisito anterior con respecto a la dureza midiendo el homopolímero de cada monómero. Más específicamente, tal como se mostrará posteriormente en los ejemplos, ello se puede confirmar fácilmente polimerizando un monómero para obtener un producto endurecido de 2 mm de espesor, disponiendo el mismo en una cámara mantenida a 25 °C durante 1 día y determinando su escala L de dureza de Rockwell con un durómetro Rockwell. En el polímero utilizado para determinar la dureza de Rockwell según la escala L anterior, se debe polimerizar el 90 % o más de los grupos polimerizables del monómero cargado. Cuando se polimeriza el 90% o más de los grupos polimerizables, la medida de la dureza según la escala L de Rockwell del producto endurecido es generalmente un valor aproximadamente constante.

El monómero polimerizable por radicales anterior que presenta un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell de 60 o superior (monómero de dureza elevada) provoca una mejora de la resistencia a los disolventes, la dureza y la resistencia al calor de un producto endurecido tras el endurecimiento. Para que dicho efecto sea más efectivo, se prefiere un monómero polimerizable por radicales que presente un homopolímero con una dureza comprendida entre 65 y 130 según la escala L de dureza de Rockwell.

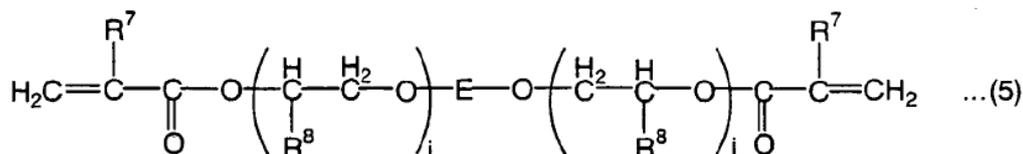
El monómero de dureza elevada es un compuesto que presenta preferentemente entre 2 y 15, más preferentemente entre 2 y 6 grupos polimerizables por radicales en la molécula. Los ejemplos preferidos de monómero de dureza elevada comprenden los monómeros polimerizables representados por las fórmulas siguientes (3) a (7). Cuando se producen diversas repeticiones que se pueden considerar unidades recurrentes en la cadena principal del monómero polimerizable representado por cualquiera de dichas fórmulas, el monómero polimerizable puede ser una mezcla de una pluralidad de moléculas que presenten distintos números de repeticiones.



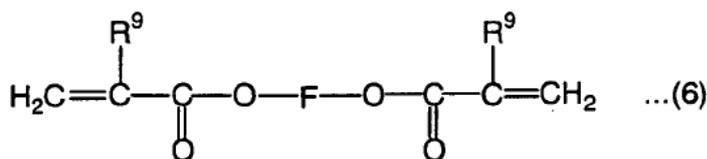
En la fórmula anterior, R³ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁴ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R⁵ es un grupo residual orgánico de trivalente a hexavalente, f es un número entero comprendido entre 0 y 3, f' es un número entero comprendido entre 0 y 3, y g es un número entero comprendido entre 3 y 6.



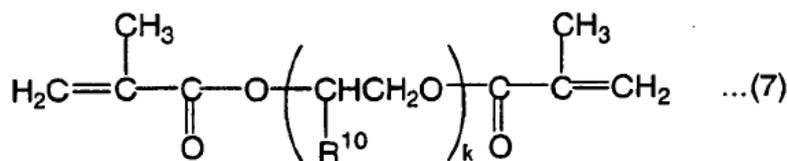
En la fórmula anterior, R⁶ es un átomo de hidrógeno o grupo metilo, B es un grupo residual orgánico trivalente, D es un grupo residual orgánico divalente, y h es un número entero comprendido entre 1 y 10.



En la fórmula anterior, R⁷ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R⁸ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo hidroxilo, E es un grupo residual orgánico divalente que contiene un grupo cíclico, y cada uno de i y j son un número entero positivo o 0, lo que garantiza que el valor medio de (i + j) esté comprendido entre 0 y 6.



En la fórmula anterior, R⁹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y F es un grupo alqueno que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 9 en la cadena principal, que puede presentar una cadena lateral.



En la fórmula anterior, R¹⁰ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y k es un número entero comprendido entre 1 y 6.

Cada uno de R³, R⁶, R⁷ y R⁹ de las fórmulas anteriores (3) a (6) son un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Los compuestos representados por las fórmulas (3) a (6) presentan un número de grupos (met)acrililoixi comprendido entre 2 y 6. Cuando existe una pluralidad de grupos (met)acrililoixi en una molécula, pueden ser distintos entre sí, pero preferentemente son idénticos entre sí desde el punto de vista de la facilidad de obtención (se puede afirmar lo mismo de R¹³ y R¹⁴).

En la fórmula anterior (3), R⁴ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo.

R⁵ en la fórmula (3) es un grupo residual orgánico de trivalente a hexavalente. El residuo orgánico no se encuentra particularmente limitado y puede contener un enlace distinto de un enlace carbono-carbono, tal como un enlace éster, un enlace éter, un enlace amida, un enlace tioéter, un enlace sulfonilo o un enlace uretano en la cadena principal. Para obtener un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell de 60 o superior, R⁵ es preferentemente un grupo residual orgánico que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 30, más preferentemente un grupo residual orgánico que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 15 que puede contener un enlace éter y/o un enlace uretano.

Además, f y f' son independientemente entre sí un número entero comprendido entre 0 y 3. Cuando f es f' son superiores a 3, dichos monómeros tienden a presentar una dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell inferior a 60. Para obtener una dureza según la escala L de Rockwell de 60 o superior, el total de f y f' se encuentra preferentemente comprendido entre 0 y 3.

Los ejemplos ilustrativos del monómero de dureza elevada representados por la fórmula (3) comprenden trimetacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de trimetilolpropano, trimetacrilato de tetrametilolmetano, triacrilato de tetrametilolmetano, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetrametacrilato de tetrametilolmetano, tetraacrilato de tetrametilolmetano, trimetacrilato de trimetilolpropano trietilenglicol, triacrilato de trimetilolpropano trietilenglicol, tetraacrilato de pentaeritritol etoxilado, tetrametacrilato de pentaeritritol etoxilado, trimetacrilato de pentaeritritol, tetrametacrilato de pentaeritritol, hexaacrilato de dipentaeritritol, tetraacrilato de oligómero de uretano,

hexametacrilato de oligómero de uretano, hexaacrilato de oligómero de uretano, hexaacrilato de oligómero de poliéster, hexaacrilato de dipentaeritrol de caprolactona modificada y tetraacrilato de ditrimetilolpropano.

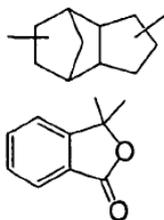
5 En la fórmula anterior (4), B es un grupo residual orgánico trivalente y D es un grupo residual orgánico divalente. B y D no se encuentran particularmente limitados y puede contener un enlace distinto de un enlace carbono-carbono, tal como un enlace éster, un enlace éter, un enlace amida, un enlace tioéter, un enlace sulfonilo o un enlace uretano en las cadenas principales de los mismos. Para obtener un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell de 60 o superior, B es preferentemente un grupo residual orgánico obtenido a partir de un hidrocarburo lineal o ramificado que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 3 y 10, y D es preferentemente un grupo residual orgánico obtenido a partir de un resto alifático lineal o ramificado hidrocarburo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 a 10 o un hidrocarburo aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 a 10.

15 Para obtener un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell de 60 o superior, h es un número entero comprendido entre 1 y 10, preferentemente entre 1 y 6.

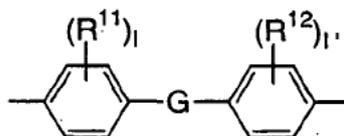
Los ejemplos ilustrativos del monómero de dureza elevada representado por la fórmula (4) comprenden un oligómero de poliéster tetrafuncional que presenta un peso molecular comprendido entre 2.500 y 3.500 (EB80 de Daicel UCB Co., Ltd., etc.), un oligómero de poliéster tetrafuncional que presenta un peso molecular comprendido entre 6.000 y 8.000 (EB450 de Daicel UCB Co., Ltd., etc.), un oligómero de poliéster hexagonal que tiene un peso molecular comprendido entre 45.000 y 55.000 (EB1830 de Daicel UCB Co., Ltd., etc.) y oligómero de poliéster tetrafuncional que presenta un peso molecular de 10.000 (GX8488B de Dai-ichi Kogyo Seiyaku, Co., Ltd., etc.).

25 En la fórmula anterior (5), R⁸ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo hidroxilo.

En la fórmula anterior (5), E es un grupo residual orgánico divalente que presenta un grupo cíclico. El grupo residual orgánico no se encuentra particularmente limitado si contiene un grupo cíclico y puede contener un enlace distinto de un enlace carbono-carbono, tal como un enlace éster, un enlace éter, un enlace amida, un enlace tioéter, un enlace sulfonilo o un enlace uretano en la cadena principal. El grupo cíclico contenido en E es un anillo de benceno, un anillo de ciclohexano, un anillo de adamantano o un grupo cíclico representado a continuación.

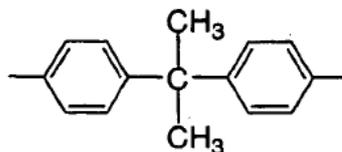


35 El grupo cíclico contenido en E es preferentemente un anillo de benceno y E es más preferentemente un grupo representado por la fórmula siguiente:



45 en la que G es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en -S(O₂)-, -C(O)-, -CH₂-, -CH=CH-, -C(CH₃)₂- and -C(CH₃)(C₆H₅)-, R¹¹ y R¹² son independientemente entre sí un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 o un átomo de halógeno, y 1 y 1' son independientemente entre sí un número entero comprendido entre 0 y 4.

55 E es más preferentemente un grupo representado por la fórmula siguiente.



60 En la fórmula (5), cada uno de i y j son un número entero positivo o 0, lo que garantiza que el valor medio de (i + j) esté comprendido entre 0 y 6. El compuesto representado por la fórmula (5) se obtiene generalmente como mezcla

de una pluralidad de compuestos distintos entre sí en i y j, excepto en el caso en el que i y j son ambos "0". Al ser difícil aislar dichos compuestos, i y j se expresan mediante el valor medio de (i + j). El valor medio de (i + j) está preferentemente comprendido entre 2 y 6.

- 5 Los ejemplos ilustrativos del compuesto representado por la fórmula (5) comprenden dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacrililoiloxietoxifenil) propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacrililoiloxietoxifenil) propano.

10 En la fórmula anterior (6), R⁹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y F es un grupo alquileo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 9 en la cadena principal, que puede presentar una cadena lateral. Los ejemplos de grupo alquileo que presenta entre 2 y 9 átomos de carbono en la cadena principal comprenden los grupos etileno, propileno, trimetileno, butileno, neopentileno, hexileno y nonileno. Cuando el número de átomos de carbono de la cadena principal es superior a 9, la dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell del compuesto obtenido tiende a no ser de 60 o superior.

- 15 Los ejemplos ilustrativos del compuesto representado por la fórmula (6) comprenden diacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de 1,4-butilenglicol, dimetacrilato de 1,9-nonileno, dimetacrilato de neopentilenglicol y diacrilato de neopentilenglicol.

20 En la fórmula anterior (7), R¹⁰ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y k es un número entero comprendido entre 1 y 6. Cuando k es superior a 6, la dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell del compuesto obtenido tiende a no ser de 60 o superior y k está preferentemente comprendida entre 3 y 4.

25 Los ejemplos ilustrativos del compuesto representado por la fórmula (7) comprenden dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, dimetacrilato de tripropilenglicol y dimetacrilato de tetrapropilenglicol.

Dichos monómeros polimerizables por radicales que presentan una dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell de 60 o superior se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

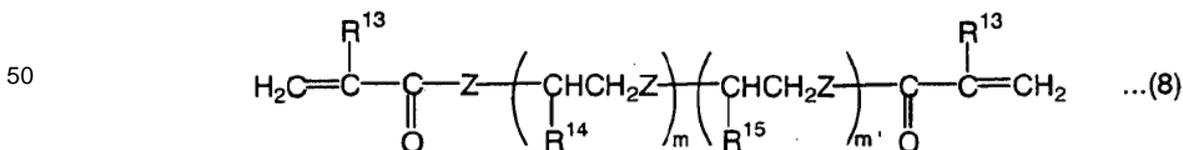
- 30 Existen compuestos representados por las fórmulas anteriores (3) a (7) que presentan una dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell inferior a 60 en función de una combinación de sustituyentes. Los compuestos se clasifican en un grupo de monómeros de dureza baja o monómeros de dureza media que se describirán posteriormente.

- 35 Existen monómeros de dureza elevada que no se encuentran representados por las fórmulas anteriores (3) a (7). Los ejemplos normales de los monómeros anteriores comprenden diglicidilmetacrilato de bisfenol A, bisglicidilmetacrilato de etilenglicol y el metacrilato de glicidilo.

40 La composición endurecible de la presente invención comprende preferentemente un monómero de dureza baja que presenta un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell de 40 o inferior, además del monómero de dureza elevada anterior.

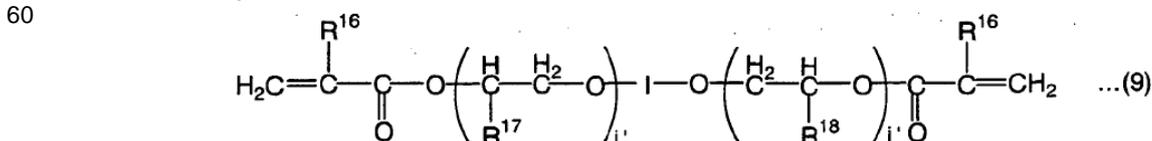
45 El monómero de dureza baja tiene el efecto de provocar que el producto endurecido sea resistente y de mejorar la velocidad de decoloración del compuesto fotocromático.

El monómero de dureza baja es un monómero bifuncional representado por la fórmula siguiente (8):



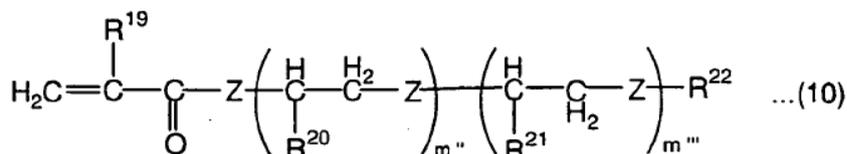
55 en la que R¹³ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹⁴ y R¹⁵ son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, Z es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, n es un número entero comprendido entre 1 y 70 cuando R¹³ es un átomo de hidrógeno y un número entero comprendido entre 7 y 70 cuando R¹³ es un grupo metilo, y m es un número entero comprendido entre 0 y 70.

o la fórmula siguiente (9):

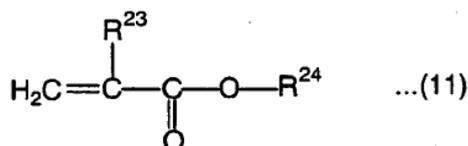


en la que R¹⁶ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R¹⁷ y R¹⁸ son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo metilo, un grupo etilo o un grupo hidroxilo, I es un grupo residual orgánico divalente que presenta un grupo cíclico, y cada uno de i' y j' son un número entero, lo que garantiza que el valor medio de (i' + j') esté comprendido entre 8 y 40.

o un monómero monofuncional representado por la fórmula siguiente (10):



en la que R¹⁹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R²⁰ y R²¹ son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, R²² es un grupo átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxilalquilo o un grupo haloalquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 25, un grupo arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 25 o un grupo acilo distinto de un grupo (met)acrililo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 25, Z es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, m'' es un número entero comprendido entre 1 y 70 cuando R¹⁹ es un átomo de hidrógeno y un número entero comprendido entre 4 y 70 cuando R¹⁹ es un grupo metilo, y m''' es un número entero de 0 a 70, o la fórmula siguiente (11):



en la que R²³ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R²⁴ es un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 20 cuando R²³ es un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 8 y 40 cuando R²³ es un grupo metilo.

Cada uno de R¹³, R¹⁶, R¹⁹ y R²³ de las fórmulas anteriores (8) a (11) son un átomo de hidrógeno o un grupo metilo. Es decir, el monómero de dureza baja presenta generalmente dos o menos grupos (met)acrililoiloxi o grupos (met)acrililoiltio como grupo polimerizable.

En la fórmula anterior (8), R¹⁴ y R¹⁵ son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo, y Z es un átomo de oxígeno o un átomo de azufre.

En la fórmula (8), cuando R¹³ es un átomo de hidrógeno, es decir, el monómero de dureza baja presenta un grupo acrililoiloxi o grupo un acrililoiltio como grupo polimerizable, m es un número entero comprendido entre 7 y 70, y cuando R¹³ es un grupo metilo, es decir, el monómero de dureza baja presenta un grupo metacrililoiloxi o un grupo metacrililoiltio como grupo polimerizable, m es un número entero comprendido entre 1 y 70. Además, m' es un número entero comprendido entre 0 y 70.

Los ejemplos ilustrativos de monómero de dureza baja representado por la fórmula (8) anterior comprenden di(met)acrilatos alquilenglicol tales como diacrilato de trialquilenglicol, diacrilato tetraalquilenglicol, diacrilato de nonilalquilenglicol y dimetacrilato de nonilalquilenglicol.

En la fórmula anterior (9), R¹⁶ es un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo. I es un grupo residual orgánico divalente que presenta un grupo cíclico. I es idéntico a E y presenta un grupo cíclico en la fórmula anterior (5). Cada uno de i' y j' en la fórmula (9) es un número entero, lo que garantiza que el valor medio de (i' + j') esté comprendido entre 8 y 40, preferentemente entre 9 y 30. i' y j' se expresan generalmente como valor promedio para el mismo motivo que i y j en la fórmula (5) anterior.

Los ejemplos ilustrativos de monómero de dureza baja representado por la fórmula (9) comprenden 2,2-bis(4-acrililoiloxi)polietilenglicolfenil) propano con un peso molecular promedio de 776.

En la fórmula anterior (10), R¹⁹ es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R²⁰ y R²¹ son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo metilo o un grupo etilo. R²² es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alqueno, un grupo alcoxilalquilo o un grupo haloalquilo que presenta un número de átomos de carbono

comprendido entre 1 y 25, un grupo arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 25 o un grupo acilo distinto de un grupo (met)acrilóilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 25.

5 Los ejemplos de grupo alquilo o de grupo alqueno que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 25 comprenden los grupos metilo, etilo, propilo y nonilo. Dichos grupos alquilo o grupos alqueno pueden ser lineales o ramificados y, además, pueden estar sustituidos por un sustituyente tal como un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo arilo o un grupo epoxi.

10 Los ejemplos de grupo alcoxilalquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 25 comprenden un grupo metoxibutilo, un grupo etoxibutilo, un grupo butoxibutilo y un grupo metoxinonilo.

Los ejemplos de grupo arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 25 comprenden un grupo fenilo, un grupo toluilo, un grupo antranilo o grupo octilfenilo. Los ejemplos de grupo acilo distinto de un grupo (met)acrilóilo comprenden los grupos acetilo, propionilo, butirilo, valerilo y oleilo.

15 En la fórmula (10), m'' es un número entero comprendido entre 1 y 70 cuando R^{19} es un átomo de hidrógeno, es decir, el monómero de dureza baja presenta un grupo acrilóiloxi o grupo un acrilóilitio como grupo polimerizable, y un número entero comprendido entre 4 y 70 cuando R^{19} es un grupo metilo, es decir, el monómero de dureza baja presenta un grupo metacrilóiloxi o un grupo metacrilóilitio como grupo polimerizable. Además, m''' es un número entero comprendido entre 0 y 70.

20 Los ejemplos ilustrativos de monómero de dureza baja representado por la fórmula (10) comprenden (met)acrilatos de polialquilenglicol tales como metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular promedio de 526, metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 360, metiléter de metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 475, metiléter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 1.000, metacrilato de polipropilenglicol que presenta un peso molecular promedio de 375, metacrilato de polipropileno que presenta un peso molecular medio de 430, metacrilato de polipropileno que presenta un peso molecular promedio de 622, metiléter metacrilato de polipropilenglicol que presenta un peso molecular promedio de 620, metacrilato de tetrametilenglicol que presenta un peso molecular promedio de 566, octilfeniléter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular promedio de 2.034, noniléter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 610, metiléter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 640 y metacrilato de perfluorheptetilenglicol que presenta un peso molecular promedio de 498.

35 En la fórmula anterior (11), R^{23} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{24} es un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 20 cuando R^{23} es un átomo de hidrógeno y un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 8 y 40 cuando R^{23} es un grupo metilo.

40 Dichos grupos alquilo pueden ser lineales o ramificados y, además, pueden estar sustituidos por un sustituyente tal como un átomo de halógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo, un grupo acilo o un grupo epoxi.

Los ejemplos ilustrativos del monómero de dureza baja representado por la fórmula (11) comprenden metacrilato de estearilo, metacrilato de laurilo, metacrilato de etilhexilo, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de laurilo.

45 De entre los monómeros de dureza baja representados por las fórmulas anteriores (8) a (11), se prefieren particularmente metiléter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 475, metiléter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 1.000, diacrilato de trialquilenglicol, diacrilato de tetraalquilenglicol, diacrilato de nonilalquilenglicol, elacrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de laurilo.

Dichos monómeros polimerizables por radicales que presentan una dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell de 40 o inferior se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

55 Existen compuestos representados por las fórmulas anteriores (8) a (11) que presentan una dureza del homopolímero según la escala L de Rockwell de 40 o inferior en función de una combinación de sustituyentes. Dichos compuestos se clasifican como los monómeros de dureza elevada descritos anteriormente o los monómeros de dureza media que se describirán posteriormente.

60 En la composición de la presente invención, se puede utilizar un monómero que no sea ni un monómero de dureza elevada ni un monómero de dureza baja descritos anteriormente, es decir, un monómero que presente un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell superior a 40 e inferior a 60 (denominado asimismo como "monómero de dureza media"). Los ejemplos de monómero de dureza media comprenden (met)acrilatos

bifuncionales tales como dimetacrilato de politetrametilenglicol que presenta un peso molecular medio de 650, dimetacrilato de politetrametilenglicol que presenta un peso molecular medio de 1.400 y bis(2-metacriloiiloietil) sulfuro; compuestos polialílicos tales como ftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartrato de dialilo, epoxisuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, clorodato de dialilo, el hexaftalato de dialilo y carbonato de alidiglicol; compuestos de éster de ácido politioacrílico y politiometracrilico tales como 1,2-bis(metacriloiil)etano, bis(2-acriloiil)éter y 1,4-bis(metacriloiil)metil)benceno; ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico; compuestos de ésteres de ácido acrílico y metacrílico tales como metacrilato de metilo, metacrilato de butilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo, metacrilato de 2-hidroxietilo y metacrilato de bifenilo; compuestos de ésteres del ácido fumárico tales como fumarato de dietilo y fumarato de difenilo; compuestos de ésteres del ácido tioacrílico y tiometacrílico tales como tioacrilato de metilo, tioacrilato de bencilo y tiometacrilato de bencilo; compuestos de vinilo tales como estireno, cloroestireno, metilestireno, vinilnaftaleno, dímero de α -metilestireno, bromoestireno, divinilbenceno y vinilpirrolidona; y monómeros monofuncionales polimerizables por radicales, tales como (met)acrilatos cuya cadena hidrocarbúrica que presenta un enlace insaturado en la molécula presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 a 25, por ejemplo, metacrilato de oleilo, metacrilato de nerol, metacrilato de geraniol, metacrilato de linalool y metacrilato de farnesol.

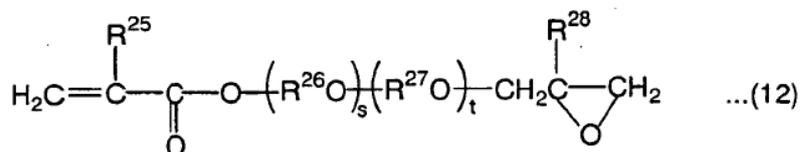
El monómero de dureza elevada, el monómero de dureza baja y el monómero de dureza media anteriores se pueden mezclar convenientemente entre sí antes de su utilización. Para equilibrar las propiedades características tales como la resistencia a los disolventes, la dureza y la resistencia al calor, o propiedades fotocromáticas tales como la intensidad de desarrollo de color y la velocidad de decoloración de un producto endurecido de la composición endurecible, se prefiere que un monómero de dureza baja se encuentre presente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 70 % en peso y un monómero de dureza elevada se encuentre presente en una cantidad comprendida entre el 5 y el 95 % en peso basado en el total de todos los monómeros polimerizables por radicales. Preferentemente en particular, un monómero que presente tres o más grupos polimerizables por radicales se encuentra presente como monómero de dureza elevada en una cantidad de por lo menos el 5 % en peso basado en el total de todos los monómeros polimerizables por radicales.

Los monómeros polimerizables por radicales de la presente invención comprenden preferentemente un monómero polimerizable por radicales que presenta por lo menos un grupo epoxi y por lo menos un grupo polimerizable por radicales en la molécula (al que de ahora en adelante se hará referencia simplemente como "monómero basado en epoxi") además de los monómeros anteriores clasificados según su dureza. El monómero basado en epoxi puede presentar un homopolímero con una dureza según la escala L de Rockwell de 60 o superior, o de 40 o inferior basándose en su estructura. Se clasifica como un monómero de dureza elevada, monómero de dureza baja o monómero de dureza medio en función de la dureza de su homopolímero.

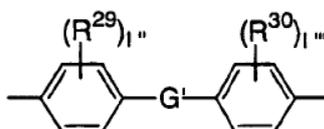
Al utilizar el monómero basado en epoxi como uno de los monómeros polimerizables por radicales de la presente invención, se puede mejorar la durabilidad del compuesto fotocromático y asimismo se puede mejorar la adherencia del compuesto fotocromático cuando se utiliza como composición de recubrimiento.

Se pueden utilizar compuestos conocidos tales como el monómero basado en epoxi, pero se prefieren los compuestos que presentan un grupo (met)acriloiiloxi como grupo polimerizable por radicales.

Un monómero utilizado preferentemente como monómero basado en epoxi se representa mediante la fórmula siguiente (12):



en el que R^{25} y R^{28} son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{26} y R^{27} son independientemente entre sí un grupo alqueno que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 o un grupo representado por la fórmula siguiente, y s y t son independientemente entre sí un número entero comprendido entre 0 y 10,

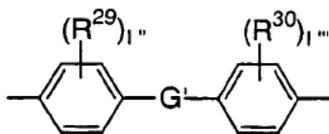


en la que G es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en $-\text{S}(\text{O}_2)-$, $-\text{C}(\text{O})-$, $-\text{CH}_2-$, $-\text{CH}=\text{CH}-$, $-\text{C}(\text{CH}_3)_2-$ and $-\text{C}(\text{CH}_3)(\text{C}_6\text{H}_5)-$, R^{29} y R^{30} son independientemente entre sí un

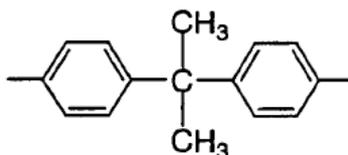
grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4 o un átomo de halógeno, y 1 y 1' son independientemente entre sí un número entero comprendido entre 0 y 4.

Los ejemplos de grupo alquileo que presenta entre 1 y 4 representados por R^{26} y R^{27} comprenden los grupos etileno, propileno, trimetileno y butileno. Dichos grupos alquileo pueden estar sustituidos con un grupo hidroxilo o un átomo de halógeno.

Cuando R^{26} y/o R^{27} son/es un grupo representado por la fórmula siguiente, G' es un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un grupo seleccionado de entre el grupo que consiste en $-S(O_2)-$, $-C(O)-$, $-CH_2-$, $-CH=CH-$, $-C(CH_3)_2-$ and $-C(CH_3)(C_6H_5)-$, R^{29} y R^{30} son independientemente entre sí un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, tal como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo o un grupo butilo, o un átomo de halógeno, tal como un átomo de cloro o un átomo de bromo, y 1'' y 1''' son independientemente entre sí un número entero comprendido entre 0 y 4.



El grupo representado por la fórmula anterior es más preferentemente un grupo representado por la fórmula siguiente.



Los ejemplos ilustrativos del monómero basado en epoxi representado por la fórmula anterior (12) comprenden acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de β -metilglicidilo, étermetacrilato de bisfenol A-monoglicidilo, metacrilato de 4-glicidilo, metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-(glicidilo-1-isopropilo)-2-hidroxi-propilo, acrilato de 3-glicidilo-2-hidroxi-propilo y metacrilato de glicidilo polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 540. De entre ellos, se prefieren particularmente acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo y metacrilato de glicidilo polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 540.

La cantidad de monómero basado en epoxi se encuentra preferentemente comprendida entre un 0,01 y un 30 % en peso, en particular preferentemente entre un 0,1 y 20 % en peso basado en el total de todos los monómeros polimerizables por radicales.

La composición endurecible de la presente invención puede comprender además un monómero polimerizable por radicales que presenta un grupo silanol o un grupo que forma un grupo silanol por hidrólisis (al que de ahora en adelante se puede hacer referencia como "monómero de sililo") o un monómero polimerizable por radicales que presenta un grupo isocianato (al que de ahora en adelante se puede hacer referencia como "monómero de isocianato") para mejorar las propiedades de recubrimiento duro de una película de recubrimiento endurecida o la adherencia entre una película de recubrimiento endurecida y un sustrato tal como una lente para gafas cuando la composición se utiliza como recubrimiento.

Puede utilizarse como monómero de sililo cualquier compuesto conocido que presenta un grupo silanol ($\equiv Si-OH$) o un grupo que forma un grupo silanol por hidrólisis y un grupo polimerizable por radicales.

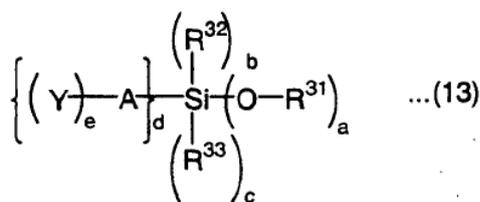
Los ejemplos de grupo que forma un grupo silanol por hidrólisis comprenden un grupo alcoxisililo ($\equiv Si-OR$; R es un grupo alquilo), un grupo ariloxisililo ($\equiv Si-O-Ar$; Ar es un grupo arilo que puede estar sustituido), grupo halosililo ($\equiv Si-X$; X es un átomo de halógeno) y un grupo sililoxisililo (enlace disiloxano; $\equiv Si-O-Si\equiv$).

Además de los grupos anteriores que forman un grupo silanol por hidrólisis, se prefieren los grupos alcoxisililo y el grupo sililoxisililo, el grupo alcoxisililo que comprende un grupo alcoxilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 a 4 es más preferido, y el grupo metoxisililo y el grupo etoxisililo son los más preferidos debido a que se forma fácilmente un grupo silanol, su síntesis y conservación son sencillas y un grupo eliminado de un átomo de silicio mediante una reacción influye poco en las propiedades físicas del producto endurecido.

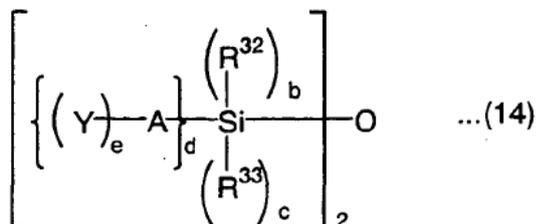
Los ejemplos del grupo polimerizable por radicales comprenden grupos polimerizables por radicales conocidos tales como el grupo (met)acrililo, derivados del grupo (met)acrililo tales como un grupo (met)acrililoilo, un grupo (met)acrililoilamino y un grupo (met)acrililoilito, un grupo vinilo, un grupo alilo y un grupo estirilo. Cuando el grupo polimerizable por radicales es un grupo vinilo, un grupo alilo o un grupo estirilo, puede presentar un sustituyente. Los ejemplos del sustituyente comprenden grupos alquilo y grupos haloalquilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 a 4 tales como un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo, un grupo clorometilo y un grupo trifluometilo, un átomo de halógeno, un grupo ciano, un grupo nitro y un grupo hidroxilo. Cuando el grupo polimerizable por radicales es un grupo (met)acrililoilamino, un grupo orgánico tal como un grupo alquilo sustituido o sin sustituir, un grupo arilo o un grupo alilo se pueden unir al átomo de amidonitrógeno del grupo, además de un grupo (met)acrililo y del grupo silanol anterior o un grupo que forma un grupo silanol por hidrólisis.

Además de los grupos polimerizables por radicales, se prefieren un grupo (met)acrililo y un grupo (met)acrililoilo, y el grupo (met)acrililoilo es el más preferido desde los puntos de vista de la facilidad de obtención y de una capacidad elevada de polimerización.

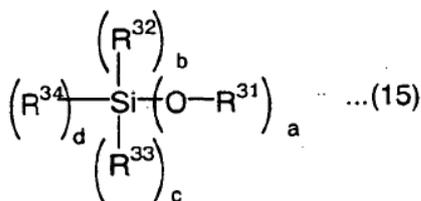
Los monómeros de sililo preferidos que presentan el grupo que puede formar un grupo silanol por hidrólisis y un grupo polimerizable por radicales están representados por las fórmulas siguientes (13) a (15):



en la que R^{31} es un grupo alquilo o grupo arilo, R^{32} y R^{33} son independientemente entre sí un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo acilo, A es un grupo residual orgánico divalente a tetravalente, Y es un grupo polimerizable por radicales, a es un número entero comprendido entre 1 y 3, b es un número entero comprendido entre 0 y 2, c es un número entero comprendido entre 0 y 2, d es un número entero comprendido entre 1 y 3, y e es un número entero comprendido entre 1 y 3, siempre que $(a + b + c + d) = 4$,



en la que R^{32} y R^{33} son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un grupo acilo, A es un grupo residual orgánico divalente a tetravalente, Y es un grupo polimerizable por radicales, b es un número entero comprendido entre 0 y 2, c es un número entero comprendido entre 0 y 2, d es un número entero comprendido entre 1 y 3, y e es un número entero comprendido entre 1 y 3, siempre que $(b + c + d) = 3$,



en la que R^{31} es un grupo alquilo o un grupo arilo, R^{32} y R^{33} son independientemente un grupo alquilo, un grupo arilo o un acilo, R^{34} es un grupo vinilo, a es un número entero comprendido entre 1 y 3, b es un número entero comprendido entre 0 y 2, c es un número entero comprendido entre 0 y 2, y d es un número entero comprendido entre 1 a 3, siempre que $(a + b + c + d) = 4$.

En las fórmulas anteriores (13) y (15), R^{31} es un grupo alquilo o un grupo arilo. Es preferentemente un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 en la cadena principal o un grupo arilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 como miembros de un anillo ya que pueden formar fácilmente un grupo silanol por hidrólisis y mantienen la estabilidad. El grupo alquilo o el grupo arilo pueden

5 presentar un sustituyente. Los ejemplos de sustituyente comprenden grupos alquilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 tales como un grupo metilo, un grupo etilo y un grupo propilo, grupos haloalquilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 tales como un grupo clorometilo y un grupo trifluometilo, grupos alcoxilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, tales como un grupo metoxi, un grupo etoxi y un grupo butoxi, grupos acilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10 tales como un grupo acetilo, un grupo propionilo, un grupo oleilo y un grupo benzoilo, un grupo amino, grupos amino sustituidos con alquilo que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 tales como un grupo metilamino, un grupo etilamino, un grupo dimetilamino y un grupo dietilamino, átomos de halógeno tales como un átomo de flúor, un átomo de cloro y un átomo de bromo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo mercapto, un grupo ciano y un grupo nitro.

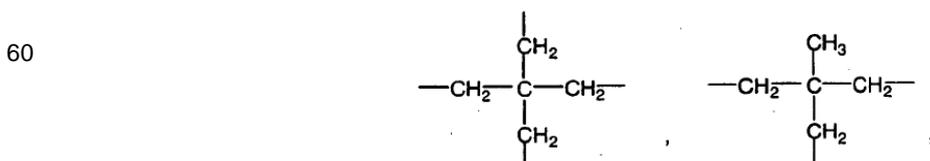
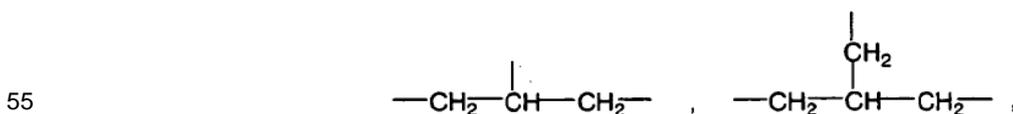
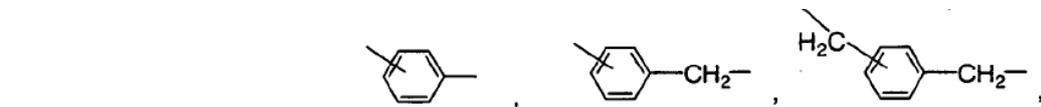
15 Los ejemplos del grupo alquilo sustituido o sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 en la cadena principal comprenden un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo, un grupo butilo y un grupo clorometilo. Los ejemplos de grupo arilo sustituido o sin sustituir que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 6 y 10 como miembros de un anillo comprenden un grupo fenilo, un grupo toluilo y un grupo xililo.

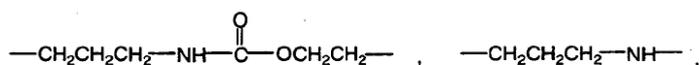
20 R^{31} es preferentemente un grupo alquilo, más preferentemente un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, un grupo metilo o más preferentemente un grupo etilo desde los puntos de vista de la facilidad de formación de un grupo silanol por hidrólisis y del mantenimiento de la estabilidad.

25 En las fórmulas anteriores (13) a (15), R^{32} y R^{33} son independientemente entre sí un grupo alquilo, grupo arilo o un grupo acilo. Los ejemplos de grupo alquilo y de grupo arilo son los mismos que los mencionados para R^1 y los ejemplos preferidos de los mismos son los mismos que los mencionados para R^1 . El grupo acilo es preferentemente un grupo acilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10. El grupo acilo puede ser un grupo acilo alifático o un grupo acilo aromático. Los ejemplos de grupo acilo comprenden un grupo acetilo, un grupo propionilo y un grupo benzoilo.

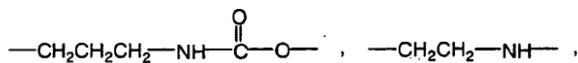
30 En las fórmulas anteriores (13) y (14), A, es un grupo residual orgánico un divalente a tetravalente, preferentemente un grupo residual orgánico divalente a tetravalente que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 30. El grupo residual orgánico no se encuentra limitado a una estructura particular y puede presentar una cadena lateral o un sustituyente. Puede presentar asimismo un enlace distinto de un enlace carbono-carbono, tal como enlace éter, un enlace éster, un enlace amida, un enlace amino, un enlace uretano, un enlace tioéter o un enlace sulfonilo en la estructura y puede comprender además un grupo oxo (carbono cetona). Los ejemplos preferidos de sustituyente del grupo residual orgánico comprenden átomos de halógeno tales como un átomo de flúor, un átomo de cloro y un átomo de bromo, un grupo hidroxilo, grupo amino, grupo mercapto, un grupo ciano y un grupo nitro.

40 El grupo residual orgánico es preferentemente un grupo residual orgánico que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, como por ejemplo grupos alquilenos que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 tales como un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo trimetileno y un grupo butileno, grupos alquilendioxi que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 tales como un grupo metilendioxi, un grupo etilendioxi, un grupo propilendioxi y un grupo butilendioxi, y los grupos representados a continuación (en las fórmulas siguientes, n es un número entero comprendido entre 1 y 5, y cada uno de n^1 y n^2 es un número entero comprendido entre 1 y 3).

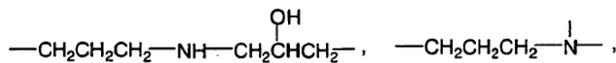




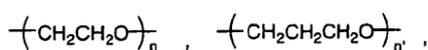
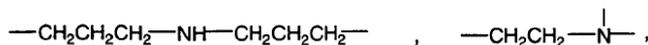
5



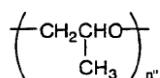
10



15



20



Lo obtenido mediante la sustitución de dichos grupos por el sustituyente anterior se puede utilizar asimismo como grupo residual orgánico.

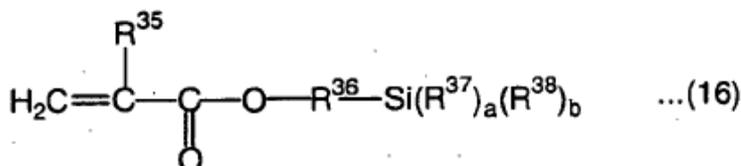
25

Y en las fórmulas anteriores (13) y (14) es un grupo polimerizable por radicales seleccionado de entre un grupo (met)acrililo, grupos derivados del (met)acrililo tales como un grupo (met)acrililoilo, un grupo (met)acrililoiloxi, un grupo (met)acrililoilamino y un grupo (met)acrililoilitio, grupos vinilo sustituidos y sin sustituir, grupos alilo sustituidos y sin sustituir, grupos estirilo sustituidos y sin sustituir. Es preferentemente un grupo (met)acrililo o un grupo (met)acrililoilo.

30

Además de los monómeros de sililo representados por las fórmulas anteriores, se prefieren los monómeros de sililo representados por la fórmula (13), y se prefieren particularmente los monómeros de sililo representados por la fórmula siguiente (16):

35



40

en la que R^{35} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R^{36} es un grupo alqueno que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10, R^{37} es un grupo alcoxi que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, R^{38} es un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, a es un número entero comprendido entre 1 y 3, y b es un número entero comprendido entre 0 y 2, siempre que $(a + b) = 3$.

45

Los ejemplos del grupo alqueno que presentan un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10 representados por R^{35} en la fórmula anterior (16) comprenden un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo trimetileno y un grupo butileno. Los ejemplos de R^{37} comprenden un grupo metoxi, un grupo etoxi, un grupo propoxi y un grupo butoxi. Los ejemplos de R^{38} comprenden un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo propilo y un grupo butilo.

50

Los ejemplos ilustrativos de los monómeros de sililo representados por las fórmulas anteriores (13) a (15) comprenden γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, γ -metacrililoiloxipropiltrietoxisilano, γ -metacrililoiloxipropilmetildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)dimetilmtoxisilano, (3-acriloxipropil)metildimetoxisilano, (3-acriloxipropil)trimetoxisilano, 3-(N-alilamino)propiltrimetoxisilano, alildimetoxisilano, aliltrietoxisilano, aliltrimetoxisilano, 3-aminofenoxidimetilvinilsilano, 4-aminofenoxidimetilvinilsilano, 3-(3-aminopropoxi)-3,3-dimetil-1-propeniltrimetoxisilano, buteniltrietoxisilano, 2-(clorometil)aliltrimetoxisilano, dietoxivinilsilano, 1,3-diviniltetraetoxidisiloxano, docoseniltrietoxisilano, o-(metacriloxietil)-N-(trietoxisililpropil)uretano, N-(3-metacriloxi-2-hidroxipropil)-3-aminopropiltrietoxisilano, metacriloxietoxitrimetilsilano, (metacriloximetil)dimetilettoxisilano, metacriloximetiltrietoxisilano, metacriloximetiltrimetoxisilano, metacriloxipropildimetilettoxisilano, metacriloxipropildimetilmtoxisilano, metacriloxipropiltris(metoxietoxi)silano, 7-octeniltrimetoxisilano, 1,3-bis(metacriloxi)-2-trimetilsiloxipropano, tetrakis(2-metacriloxietoxi)silano, trivinilettoxisilano, trivinilmtoxisilano,

60

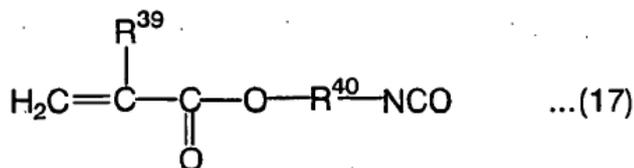
vinildimetiletoxissilano, vinildifenilettoxissilano, vinilmetildiactoxissilano, vinilmetildiethoxissilano, vinilmetildimetoxissilano, o-(viniloxietil)-N-(trietoxissililpropil)uretano, viniloxitrimetilsilano, vinilfenildietoxissilano, vinilfenilmetildimetoxissilano, viniltriactoxissilano, viniltri-t-butoxissilano, viniltriethoxissilano, viniltriisopropenoxissilano, viniltriisopropoxissilano, viniltrimetoxissilano, viniltrifenoxxissilano y viniltris(2-metoxietoxi)silano.

Además de estos, se prefieren particularmente los monómeros de sililo representados por la fórmula anterior (16), tales como γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxissilano, γ -metacrililoiloxipropiltriethoxissilano, γ -metacrililoiloxipropilmetildimetoxissilano, (3-acriloxipropil)dimetildimetoxissilano, (3-acriloxipropil)metildimetoxissilano, (3-acriloxipropil)trimetoxissilano, (metacriloximetil)dimetiletoxissilano, metacriloximetiltriethoxissilano, metacriloximetiltrimetoxissilano, metacriloxipropildimetiletoxissilano y metacriloxipropildimetildimetoxissilano.

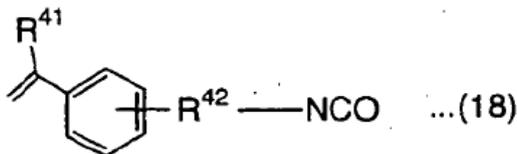
En la presente invención, se pueden mejorar la adherencia a un sustrato y a un material de recubrimiento duro utilizando un monómero de isocianato en lugar del monómero de sililo anterior.

Puede utilizarse cualquier compuesto conocido que presenta un grupo isocianato (-NCO) y un grupo polimerizable por radicales como monómero de isocianato.

El monómero de isocianato se puede representar mediante la fórmula siguiente (17) o (18):



en la que R^{39} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^{40} es un grupo alquileo,



en la que R^{41} es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, y R^{42} es un grupo alquileo,

En las fórmulas anteriores (17) y (18), R^{40} y R^{42} son ambos un grupo alquileo. El grupo alquileo es preferentemente un grupo alquileo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 10. Los ejemplos de grupo alquileo comprenden un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo propileno, un grupo trimetileno y un grupo butileno.

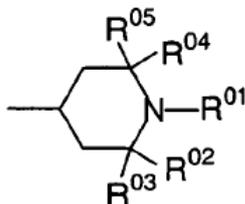
Los ejemplos preferidos de monómero de isocianato comprenden 2-isocianatoetoximetacrilato y 4-(2-isocianatoisopropil)estireno.

No se encuentra particularmente limitada la cantidad de monómero de sililo o monómero de isocianato de la presente invención. Sin embargo, cuando se añade el monómero anterior para mejorar la adherencia a un sustrato tal como una lente para gafas y un material de recubrimiento duro, su cantidad está preferentemente comprendida entre un 0,5 y un 20 % en peso, más preferentemente entre un 1 y 10 % en peso basado en el total de todos los monómeros polimerizables por radicales, a fin de mejorar la resistencia al rayado en el momento de la formación de un recubrimiento duro o el fotocromismo, por ejemplo, la intensidad de desarrollo del color o la velocidad de decoloración.

Se pueden utilizar dichos monómeros de sililo o monómeros de isocianato solos o combinando de dos o más. Asimismo, se puede utilizar una mezcla de un monómero de sililo y un monómero de isocianato.

Cuando se añade un monómero de sililo o monómero de isocianato a los monómeros polimerizables por radicales, se añade preferentemente un compuesto amina como catalizador, además de los monómeros polimerizables por radicales. Al añadir un compuesto amina, cuando se utiliza la composición obtenida como composición endurecible o composición de recubrimiento de la presente invención, se puede mejorar en gran medida la adherencia entre una capa de recubrimiento endurecida de la composición endurecible o composición de recubrimiento y una capa de recubrimiento duro o un sustrato.

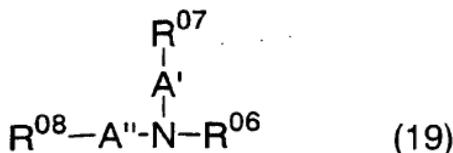
Se puede utilizar cualquier compuesto amina básico conocido como compuesto amina utilizado en la presente invención actúa como catalizador de la condensación o de la adición para el monómero de sililo o monómero de isocianato anteriores. Sin embargo, se excluyen los compuestos amina trabados que presentan un grupo amino representado por la fórmula siguiente como único grupo amino puesto que no desempeñan la función catalítica anterior:



en la que R⁰¹ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo, R⁰², R⁰³, R⁰⁴ y R⁰⁵ son los mismos o distintos grupos alquilo.

Los ejemplos preferidos de compuesto amina que se pueden utilizar convenientemente en la presente invención comprenden compuestos amina de peso molecular bajo no polimerizables tales como trietanolamina, N-metildietanolamina, triisopropanolamina, 4,4-dimetilaminobenzofenona y diazabiciclooctano, compuestos amina que presentan un grupo polimerizable, tal como metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo y metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, y compuestos amina que presentan un grupo sililo tales como N-(hidroxietil)-N-metilaminopropiltrimetoxisilano, dimetoxifenil-2-piperidinoetoxisilano, N,N-dietilaminometiltrimetilsilano y (N,N-dietil-3-aminopropil)trimetoxisilano.

De entre los compuestos amina preferidos anteriores, se prefieren los compuestos de amina que presentan un grupo hidroxilo, un grupo (met)acrililoiloxi como grupo polimerizable por radicales o grupo capaz que puede formar un grupo silanol por hidrólisis desde el punto de vista de una mejor adherencia. Por ejemplo, se prefieren los compuestos amina representados por la fórmula siguiente (19) debido a que presentan una alcalinidad elevada y un gran efecto de mejora de la adherencia:



en la que R⁰⁶ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo lineal que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 4, R⁰⁷ es un grupo hidroxilo, un grupo (met)acrililoiloxi o grupo que puede de formar un grupo silanol por hidrólisis, R⁰⁸ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6, un grupo hidroxilo, un grupo (met)acrililoiloxi o un grupo que puede formar un grupo silanol por hidrólisis, A' es un grupo alquileo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 6, y A'' es un grupo alquileo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6 cuando R⁰⁸ es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo y un grupo alquileo que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 a 6 cuando R⁰⁸ es un grupo hidroxilo, un grupo (met)acrililoiloxi o un grupo que puede formar un grupo silanol por hidrólisis.

El grupo que puede formar un grupo silanol por hidrólisis representado por R⁰⁷ y R⁰⁸ en la fórmula anterior (19) es idéntico al grupo definido para el monómero de sililo anterior.

Dichos compuestos amina se pueden utilizar solos o combinando dos o más. La cantidad del compuesto amina está preferentemente comprendida entre 0,01 y 20 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total de todos los monómeros polimerizables por radicales cuando se utiliza como catalizador. Más preferentemente está comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, mucho más preferentemente entre 1 y 10 partes en peso. Cuando la cantidad es inferior a 0,01 partes en peso o superior a 20 partes en peso, resulta difícil obtener el efecto de mejorar la adherencia entre la capa de recubrimiento y el sustrato. Además, cuando la cantidad es superior a 20 partes en peso, la capa de recubrimiento tiende de un modo desventajoso a un color amarillo.

Se pueden utilizar 100 partes en peso de un compuesto polimérico en lugar de 100 partes en peso del anterior monómero polimerizable por radicales como disolvente para un compuesto molecular en el compuesto fotocromático de la presente invención. El compuesto polimérico se mezcla con el compuesto molecular como producto fundido o una disolución del mismo.

Se puede utilizar una resina termoplástica conocida como compuesto polimérico. Cuando se utiliza el producto endurecido anterior como material óptico, se utilizan preferentemente poliácrilato de metilo, acetato de poliácrilato, polimetacrilato de metilo, polimetacrilato de etilo, poliestireno, poliácrlonitrilo, alcohol polivinílico, poliácrlamida,

poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano o policarbonato ya que presentan unas propiedades ópticas excelentes.

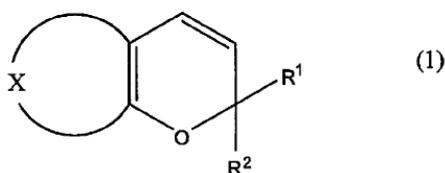
5 Cuando se utiliza el compuesto polimérico en forma de disolución, se puede utilizar un disolvente orgánico conocido para disolver un compuesto polimérico según el tipo de compuesto polimérico que se está utilizando. La concentración del compuesto polimérico en la disolución del compuesto polimérico no se encuentra particularmente limitada. Por ejemplo, se puede determinarse adecuadamente considerando la capacidad de moldeo y la eficiencia de la operación cuando se moldea una película mediante un método de moldeo o un recubrimiento.

10 Se obtiene la composición fotocromica de la presente invención mezclando 100 partes en peso del disolvente para un compuesto molecular que comprende el/los monómero(s) polimerizable(s) por radicales o el/los polímero(s) fundido(s) o una solución del/de los compuesto(s) polimérico(s) con de 0,01 a 20 partes en peso de "un compuesto molecular que comprende un compuesto de cromeno y un compuesto aromático". El compuesto molecular es un compuesto que se produce enlazando directamente los mismos o distintos tipos de moléculas estables en una cierta proporción, siendo moderado el enlace entre las moléculas que constituyen el compuesto molecular, y la estructura y las propiedades del enlace original de cada molécula constituyente cambian raramente y se puede disociar en las moléculas constituyentes originales con relativa facilidad. En general, el compuesto molecular es un sólido en el que las moléculas constituyentes se disponen en una cierta proporción. Cuando el compuesto molecular y cada molécula constituyente se comparan entre sí, difieren en los valores de las propiedades físicas, tales como punto de fusión, el punto de ebullición y la solubilidad. Cuando la cantidad del compuesto molecular que se mezcla es inferior 0,01 partes en peso, no se puede obtener un fotocromismo satisfactorio y cuando la cantidad es superior a 20 partes en peso, resulta difícil disolver el compuesto molecular uniformemente. La cantidad del compuesto molecular está preferentemente comprendida entre 0,05 y 15 partes en peso, particularmente preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del disolvente para un compuesto molecular desde los puntos de vista del fotocromismo y la facilidad de obtención de una solución uniforme.

El compuesto molecular anterior utilizado en la presente invención es un compuesto molecular que consiste en un compuesto de cromeno y un compuesto aromático como componentes constituyentes y puede ser un compuesto molecular que comprenda diversos compuestos de cromeno y diversos compuestos aromáticos. El modo de enlace de las moléculas constituyentes no se encuentra limitado y la proporción entre las moléculas constituyentes tampoco se encuentra limitada. La proporción se determina para cada combinación de un compuesto de cromeno y un compuesto aromático. En el compuesto molecular que es el compuesto fotocromico de la presente invención, la proporción entre el número de moles del compuesto de cromeno y el número de moles del compuesto aromático es generalmente de 5:1 a 1:10.

35 El compuesto de cromeno que es uno de los componentes constituyentes del compuesto molecular que el compuesto fotocromico de la presente invención puede formar un compuesto molecular con un compuesto aromático. Es un compuesto de cromeno que presenta por lo menos un grupo fenilo sustituido o sin sustituir, ya que puede formar fácilmente un compuesto molecular con un compuesto aromático. Se considera que un compuesto molecular se forma fácilmente por una interacción electrón π - electrón π entre el grupo fenilo sustituido anterior del compuesto de cromeno y el compuesto aromático.

45 En la presente invención, los compuestos de cromeno están representados por la fórmula siguiente (1) debido a que presentan un fotocromismo excelente:



55 Cada uno de R^1 y R^2 en la fórmula anterior (1) es un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico divalente condensado policíclico que presenta un anillo de benceno condensado en un anillo de 2H-pirano en la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente.

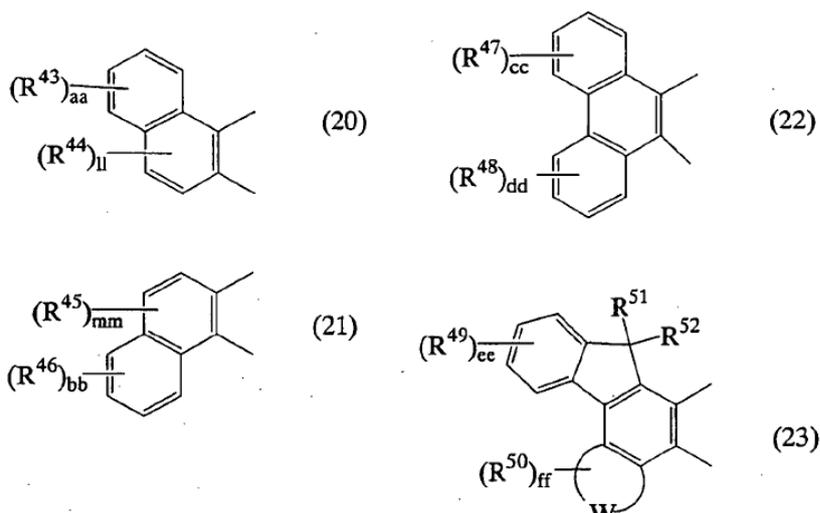


Los ejemplos del grupo arilo sin sustituir y del grupo heterocíclico aromático sin sustituir representados por R1 o R2 comprenden un grupo fenilo, un grupo 1- o 2-naftilo, un grupo 2- o 3-furilo, un grupo 2- o 3-tienilo y un grupo 2- o 3-pirrolidilo.

5 No se encuentra particularmente limitado el sustituyente del grupo arilo sustituido y el grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir representado por R1 o R2, pero es preferentemente por lo menos uno seleccionado de entre un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralcoxi, un grupo amino sustituido o sin sustituir, un grupo ciano, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, un átomo de flúor, un átomo de cloro, átomo de bromo, átomo de yodo, un grupo aralquilo, un grupo trifluometilo, un grupo trifluometoxi, un grupo cianometilo, un grupo arilsulfonilo y un grupo alquilsulfonilo. Los ejemplos de sustituyente del grupo arilo sustituido anterior son los mismos que los indicados en el caso del sustituyente del grupo arilo sustituido representado por R¹ o R² excluyendo el grupo arilo sustituido. Los ejemplos de sustituyente en el grupo amino sustituido comprenden los ejemplos anteriores de sustituyente del grupo arilo sustituido, un grupo heterocíclico sustituido o grupo heterocíclico sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y se enlaza a un grupo fenilo mediante el átomo de nitrógeno, y un grupo heterocíclico condensado que presenta un anillo de hidrocarbúrico aromático o un heteroanillo aromático condensado con el anillo heterocíclico. Puede existir en el heteroanillo un heteroátomo tal como un átomo de oxígeno, un átomo de azufre o un átomo de nitrógeno además del átomo de nitrógeno enlazado con un grupo fenilo.

Uno de R¹ y R² en la fórmula anterior (1) es preferentemente un grupo fenilo sustituido por un grupo amino sustituido o sin sustituir desde el punto de vista del fotocromismo. Los ejemplos preferidos de grupo amino sustituido o sin sustituir comprenden un grupo amino; grupos alquilamino tales como un grupo metilamino, un grupo etilamino, un grupo n-propilamino, un grupo i-propilamino, un grupo n-butilamino y un grupo t-butilamino; grupos dialquilamino tales como un grupo dimetilamino, un grupo dietilamino, un grupo di-n-propilamino, un grupo di-i-propilamino, un grupo di-n-butilamino y un grupo di-t-butilamino; grupos arilamino tales como un grupo fenilamino y un grupo naftilamino; grupos diarilamino tales como un grupo difenilamino; y "grupo heterocíclico sustituido o sin sustituir que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y está enlazado a un grupo fenilo mediante el átomo de nitrógeno, o un grupo heterocíclico condensado que presenta un anillo hidrocarbúrico aromático o un heteroanillo aromático condensado con el grupo heterocíclico" que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 10, en particular entre 2 y 6 átomos de carbono como miembros de un grupo heterocíclico, tal como un grupo morfolino, un grupo piperidino, un grupo pirrolidinilo, un grupo piperazino, un grupo N-metilpiperazino y un grupo indolinilo.

El grupo divalente representado por la fórmula anterior (2) en la fórmula anterior (1) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que puede presentar un sustituyente y contiene un anillo de benceno condensado con un anillo de 2H-pirano en la fórmula anterior (1). El grupo no se encuentra particularmente limitado si un compuesto de cromeno enlazado con el grupo presenta fotocromismo pero es preferentemente un grupo representado por la fórmula siguiente (20), (21), (22) o (23), ya que presenta un fotocromismo excelente:



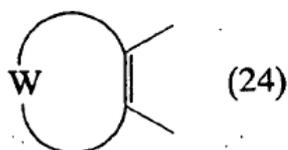
60 R⁴³ y R⁴⁴ en la fórmula anterior (20) son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, un grupo aralquilo, un grupo carboxi, un grupo alcoxycarbonilo, grupo ariloxycarbonilo que puede presentar un sustituyente, un grupo aralquilo, un grupo amino que puede presentar un sustituyente, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo que puede presentar un sustituyente, un átomo de halógeno, un grupo heterocíclico que presenta un átomo de nitrógeno como heteroátomo y puede presentar un sustituyente enlazado con el anillo de un grupo orgánico policíclico condensado mediante el nitrógeno

átomo, o un grupo heterocíclico condensado que presenta un anillo hidrocarbúrico aromático o heteroanillo aromático enlazado con el grupo heterocíclico. aa, que indica el número de R⁴³ enlazados es un número entero comprendido entre 0 y 3, y 11 que indica el número de R⁴⁴ enlazados es un número entero comprendido entre 0 y 2. Cuando aa o 11 es 2 o superior, los R⁴³ o R⁴⁴ enlazados pueden ser el mismo o distintos. Cuando R⁴³ y R⁴⁴ pueden presentar un sustituyente, el sustituyente es por lo menos uno seleccionado de entre el grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo arilo y un átomo de halógeno.

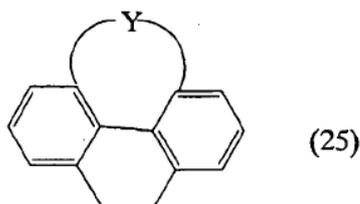
En la fórmula anterior (21), R⁴⁵ y R⁴⁶ son los mismos que R⁴³ y R⁴⁴ en la fórmula anterior (20), respectivamente, mm que indica el número de R⁴⁵ enlazados es un número entero comprendido entre 0 y 2, y bb que indica el número de R⁴⁶ enlazados es un número entero comprendido entre 0 y 3. Cuando mm o bb es 2 o superior, los R⁴⁵ o R⁴⁶ enlazados pueden diferir entre sí.

En la fórmula anterior (22), R⁴⁷ y R⁴⁸ son los mismos que R⁴³ y R⁴⁴ en la fórmula anterior (20), respectivamente, y cada uno de cc y dd que indican el número de R⁴⁷ y R⁴⁸ enlazados es un número entero comprendido entre 0 y 3. Cuando cc o dd son 2 o más, los R⁴⁷ o R⁴⁸ enlazados pueden diferir entre sí.

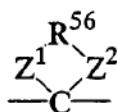
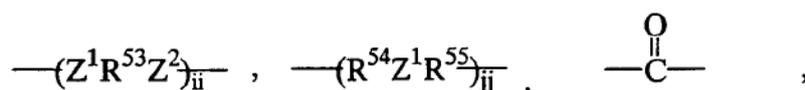
El grupo representado por la fórmula siguiente (24) en la fórmula anterior (23) es un grupo hidrocarbúrico aromático o un grupo heterocíclico insaturado, y R⁴⁹ y R⁵⁰ son los mismos que R⁴³ y R⁴⁴ en la fórmula anterior (20), respectivamente.



Cada uno de ee y ff que indican el número de R⁴⁹ y R⁵⁰ enlazados es un número entero comprendido entre 0 y 3. Cuando ee o ff son 2 o superior, los R⁴⁹ o R⁵⁰ enlazados pueden diferir entre sí. R⁵¹ y R⁵² son independientemente entre sí un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo aralquilo, un grupo aralquilo, un grupo carboxi, un grupo alcocarbonilo, un grupo ariloxicarbonilo, un grupo aralquilo, un grupo amino sustituido o sin sustituir, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o unidos entre sí para formar un grupo oxo, un grupo vinileno que puede presentar un sustituyente, un grupo heterocíclico que presenta 1 o 2 átomos de oxígeno y puede presentar un sustituyente, un grupo de anillo hidrocarbúrico alifático que puede presentar un sustituyente, o un grupo formando un grupo representado por la fórmula siguiente (25):



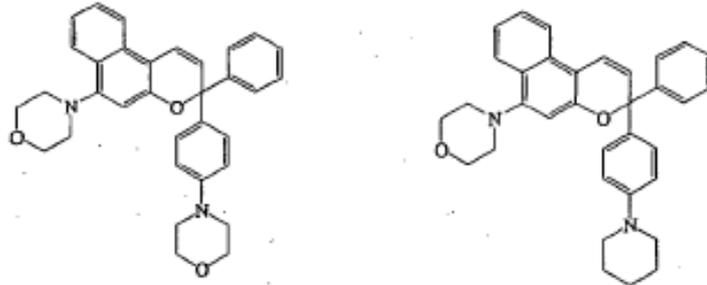
en la que -Y- está representado por cualquiera de las fórmulas siguientes:



en las que Z¹ y Z² son independientemente entre sí un átomo de oxígeno o un átomo de azufre, cada uno de R⁵³, R⁵⁴, R⁵⁵ y R⁵⁶ es un grupo alquilo, y cada uno de gg, hh, ii y jj es un número entero comprendido entre 1 y 4.

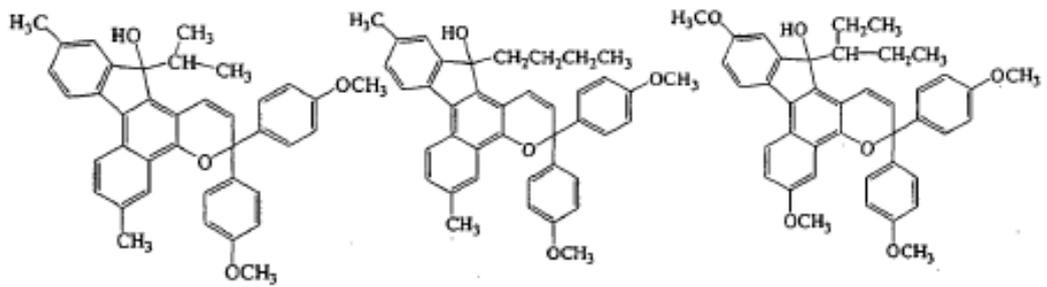
A continuación se proporcionan unos ejemplos ilustrativos de "compuesto de cromeno que presenta por lo menos un grupo fenilo sustituido o sin sustituir" apto como compuesto de cromeno de la presente invención.

5



10

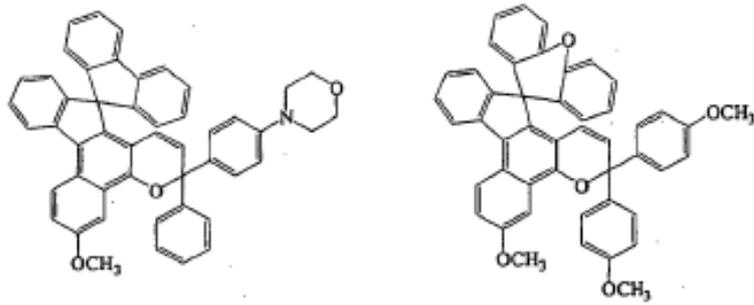
15



20

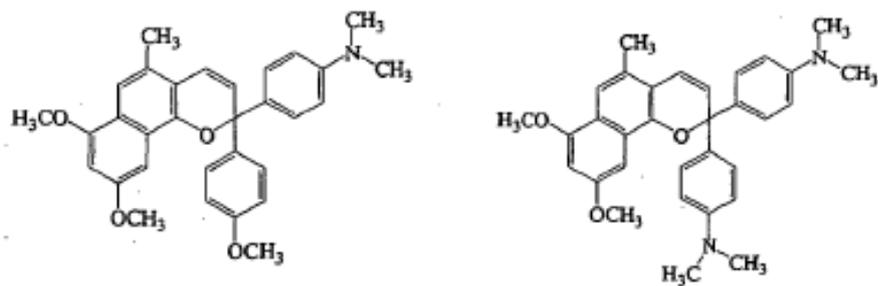
25

30



35

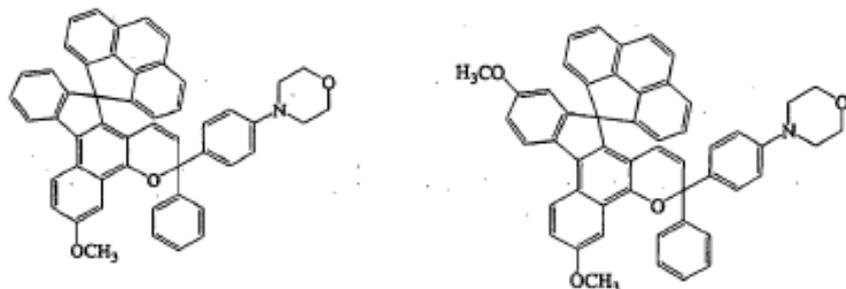
40



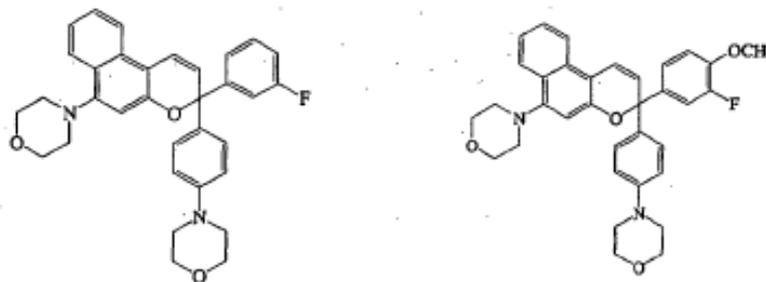
45

50

55



60



15 Los compuestos de cromeno anteriores se dan a conocer en el documento WO98/45281, el documento WO96/14596, la solicitud de patente alemana en trámite DE19902771 A1, el documento WO 98/04937 y similares.

El compuesto aromático que es el otro constituyente de la molécula del compuesto molecular no se encuentra particularmente limitado si se puede formar el compuesto molecular con el compuesto de cromeno anterior. Es un compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 puesto que forma fácilmente un compuesto molecular con un compuesto de cromeno que presenta un peso molecular comprendido entre 300 y 800. Se considera que ello se debe a que el compuesto aromático se puede disponer en una posición en la que apenas se produce el trabado estérico y la interacción electrón π - electrón π se produce más fácilmente ya que disminuye el peso molecular del compuesto aromático. Los ejemplos ilustrativos de compuesto aromático apto que se puede utilizar comprenden tolueno, benceno, clorobenceno, diclorobenceno, naftaleno, tiofeno y pirrol.

Es decir, se puede afirmar que un compuesto molecular de un compuesto de cromeno que presenta por lo menos un grupo fenilo sustituido o sin sustituir, en particular un compuesto de cromeno que presenta un peso molecular comprendido entre 300 y 800 representado por la fórmula anterior (1), y un compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 se utiliza preferentemente como compuesto molecular superior utilizado como material fotocromático de la presente invención desde los puntos de vista del fotocromismo y la facilidad de su síntesis.

Se desconocía el compuesto molecular del compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (1) y el compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 y los inventores de la presente invención han descubierto por primera vez la existencia y la utilidad de los mismos. El procedimiento para producir dicho compuesto molecular no se encuentra particularmente limitada. Sin embargo, el compuesto molecular se puede producir convenientemente poniendo en contacto el compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 con el compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (1) en una disolución para formar un compuesto molecular del compuesto de cromeno y el compuesto aromático y precipitando el cristal del compuesto molecular formado. Para poner en contacto el compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 con el compuesto de cromeno de la disolución, existe (i) un método en el que el compuesto de cromeno y el compuesto aromático se mezclan entre sí y se calientan según sea necesario para disolver el compuesto de cromeno en el compuesto aromático a fin de preparar una disolución uniforme, y (ii) un método en el que el compuesto de cromeno y el compuesto aromático se mezclan con un disolvente orgánico que disuelve ambos compuestos a fin de preparar una disolución uniforme. En cualquier caso, ambos compuestos coexisten en la disolución, formando de este modo un compuesto molecular. Para extraer el compuesto molecular formado, se concentra la disolución según sea necesario y se enfría para precipitar el compuesto molecular como cristal, o se añade un disolvente débil a la disolución para precipitar el compuesto molecular como cristal, y el cristal precipitado se separa por filtración o procedimiento similar y se extrae. Se puede obtener un compuesto molecular de pureza elevada utilizando dichos métodos de cristalización. Cuando la cantidad total de impurezas contenidas en la disolución es pequeña, el disolvente se separa por destilación en unas condiciones que garanticen que el compuesto molecular no se descomponga para recuperar el compuesto molecular.

En los métodos anteriores, no se encuentra particularmente limitada la proporción molar entre el compuesto de cromeno y el compuesto aromático para que entren en contacto entre sí en la disolución. Puesto que se puede retirar fácilmente un excedente del compuesto aromático, se prefiere utilizar una cantidad excesiva, en particular entre 10 y 1000 moles del compuesto aromático basándose en 1 mol del compuesto de cromeno desde el punto de vista de la eficiencia de la reacción. En los métodos anteriores, los compuestos de cromeno y los compuestos aromáticos se pueden utilizar solos o combinados.

El compuesto molecular de la presente invención obtenido mediante los métodos anteriores existe como sólido a temperatura normal y a presión normal, y se puede confirmar mediante los medios siguientes (a) a (c).

(a) Se determina el punto de fusión del compuesto molecular y el punto de fusión medido difiere de los puntos de transición de fase (puntos de fusión o puntos de ebullición) del compuesto de cromeno y del compuesto aromático que forman el compuesto molecular.

5 (b) Se determina el espectro de resonancia magnética nuclear protónica ($^1\text{H-RMN}$) del compuesto molecular y las proporciones integrales protónicas de los picos intrínsecos del compuesto de cromeno y del compuesto aromático que forman el compuesto molecular se comparan entre sí para determinar la proporción molar del compuesto de cromeno en el compuesto aromático.

(c) La proporción entre el compuesto de cromeno y el compuesto aromático se puede determinar por análisis elemental.

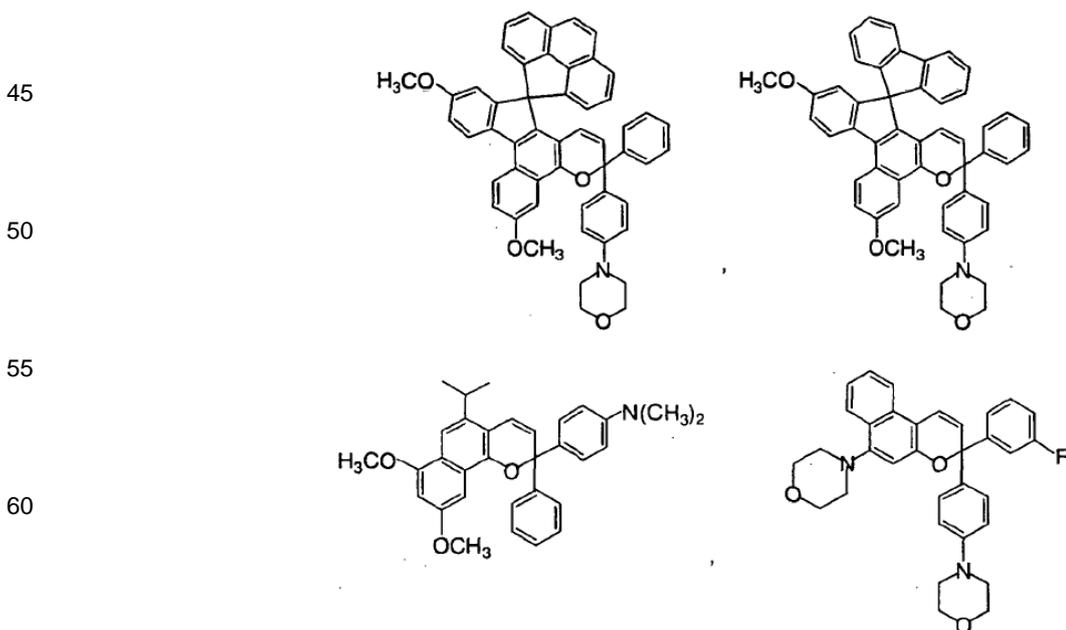
10 En la composición fotocromica de la presente invención, se puede utilizar como compuesto fotocromico otro compuesto fotocromico conocido además del compuesto molecular anterior a fin de ajustar el color desarrollado. Se puede utilizar cualquier compuesto fotocromico conocido, tal como un compuesto de fulgimida, un compuesto de espiroxazina o un compuesto de cromeno como compuesto fotocromico adicional. Se selecciona convenientemente un compuesto que presenta unas características de desarrollo de color de las que se obtiene un color pretendido como compuesto fotocromico adicional según el tipo de compuesto molecular utilizado. Dichos compuestos fotosensibles se pueden mezclar convenientemente entre sí para desarrollar un color adecuado.

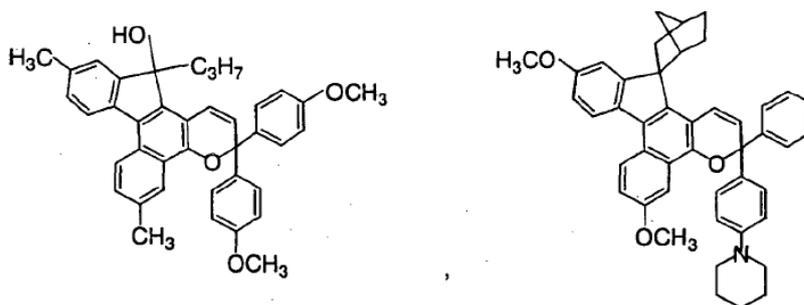
15 Los compuestos que se dan a conocer en el documento JP-A 2-28154 (el término "JP-A" tal como se utiliza en la presente memoria significa "solicitud de patente japonesa sin examinar"), JP-A 62-288830, el documento WO94/22850, el documento WO96/14596 y similares se pueden utilizar convenientemente como compuesto fotocromico adicional.

20 Los compuestos recién descubiertos por los inventores de la presente invención como compuestos que presentan un fotocromismo excelente, por ejemplo, los compuestos que se dan a conocer en los documentos JP-A 2001-114775, 2001-031670, 2001-011067, 2001-011066, 2000-347346, 2000-344762, 2000-344761, 2000-327676, 2000-327675, 2000-256347, 2000-229976, 2000-229975, 2000-229974, 2000-229973, 2000-229972, 2000-219687, 2000-219686, 2000-219685, 11-322.739, 11-286.484, 11-279171, 10-298176, 09-218301, 09-124.645, 08-295.690, 08-176139 y 08-157467 se pueden utilizar asimismo convenientemente.

25 De entre dichos compuestos fotocromicos, los compuestos fotocromicos basados en el cromeno resultan particularmente preferidos puesto que presentan una durabilidad del fotocromismo superior a otros compuestos fotocromicos y una intensidad de desarrollo del color y una velocidad de decoloración muy superiores a otros compuestos fotocromicos. Cuando un compuesto de cromeno se utiliza como compuesto fotocromico adicional, se debe utilizar en un estado que no forme un compuesto molecular con un compuesto aromático. Por lo tanto, un compuesto de cromeno que no se utiliza en forma de compuesto molecular se encuentra comprendido en el compuesto fotocromico adicional aunque sea un compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (1).

30 Los ejemplos de compuesto de cromeno utilizado adecuadamente como compuesto fotocromico adicional son compuestos de cromeno que presentan las estructuras siguientes.





En la composición fotocromática de la presente invención, la cantidad de compuesto fotocromático adicional que se puede añadir además del compuesto molecular anterior se puede determinar convenientemente según un color deseado y no se encuentra particularmente limitada, pero preferentemente está comprendida entre 0,01 y 10 partes en peso, preferentemente entre 0,01 y 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del disolvente para un compuesto molecular. Cuando la cantidad del compuesto fotocromático adicional es inferior a 0,01 partes en peso, disminuye la intensidad de desarrollo del color y no se obtiene una función de control del color satisfactoria, y cuando la cantidad es superior a 10 partes en peso, resulta difícil de disolver uniformemente en el disolvente, por lo que se pueden producir irregularidades en el desarrollo del color.

De entre las composiciones fotocromáticas de la presente invención, se puede utilizar convenientemente como recubrimiento para materiales ópticos una composición fotocromática que comprende una composición polimerizable por radicales como disolvente para un compuesto molecular. En este caso, incluso cuando la capa de recubrimiento obtenida es delgada, se puede obtener una intensidad de desarrollo del color suficientemente elevada aumentando la concentración del compuesto fotocromático. Cuando la capa de recubrimiento es espesa, se puede obtener una intensidad de desarrollo del color apropiada disminuyendo la cantidad de compuesto molecular utilizado (es decir, la cantidad de compuesto de cromeno). Por ejemplo, cuando se utiliza la composición fotocromática como recubrimiento de lentes para gafas y el espesor de la capa de recubrimiento es aproximadamente de 10 μm , el compuesto fotocromático se utiliza en una cantidad comprendida entre 5 y 15 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total de todos los monómeros polimerizables por radicales, y cuando el espesor de la capa de recubrimiento es aproximadamente de 50 μm , el compuesto fotocromático se utiliza en una cantidad comprendida entre 0,1 y 1 parte en peso para obtener la intensidad de desarrollo del color preferida.

Se pueden añadir a la composición fotocromática o composición de recubrimiento de la presente invención aditivos tales como un tensioactivo, un antioxidante, un depurador de radicales, un estabilizador de la luz ultravioleta, un absorbente de la luz ultravioleta, un antiadherente, agente de prevención de la decoloración, un antiestático, un colorante fluorescente, un colorante, un pigmento, un perfume y plastificante para mejorar la durabilidad, la velocidad de desarrollo del color, la velocidad de decoloración y la moldeabilidad del compuesto fotocromático. Cuando el disolvente para un compuesto molecular es un monómero polimerizable por radicales, se prefiere mucho añadir un iniciador de polimerización que se describirá posteriormente, para endurecer la composición. Se puede utilizar cualquiera de los compuestos conocidos como los aditivos anteriores.

Por ejemplo, el tensioactivo puede ser no iónico, aniónico o catiónico y se prefiere un tensioactivo no iónico desde el punto de vista de la solubilidad en monómeros polimerizables. Los ejemplos preferidos de tensioactivo no iónico comprenden éster de ácido graso de sorbitán, éster de ácido graso de glicerina, éster de ácido graso de decaglicerina, éster de ácido graso de pentaeritritol - polietilenglicol, éster de ácido graso de sorbitán y polioxietileno, éster de ácido graso de sorbitol y polioxietileno, éster de ácido graso de glicerina polioxietileno, éster de ácido graso de polietilenglicol, alquiléter de polioxietileno, fitosterol-fitostanol de polioxietileno, alquiléter de polioxietileno polioxipropileno, alquilfeniléter de polioxietileno, aceite de ricino de polioxietileno - aceite de ricino endurecido, lanolina de polioxietileno - alcohol de lanolina - derivado de cera de abejas, amida de ácido graso - alquilamina de polioxietileno, condensado de formaldehído alquilfenilpolioxietileno y alquiléter de polioxietileno de cadena simple. Se pueden utilizar los tensioactivos anteriores en combinación de dos o más. La cantidad de tensioactivo se encuentra preferentemente comprendida entre 0,1 y 20 partes en peso basadas en 100 partes en peso del disolvente para un compuesto molecular.

Como antioxidante, depurador de radicales, estabilizador de la luz ultravioleta y absorbente de luz ultravioleta se pueden utilizar preferentemente un estabilizador óptico de amina trabada, un antioxidante de fenol trabado, un depurador de radicales basado en el fenol, un antioxidante basado en el azufre, un compuesto basado en el benzotriazol, un compuesto basado en la benzofenona y similares. Dichos antioxidantes, depuradores de radicales, estabilizadores de luz ultravioleta y absorbentes de la luz ultravioleta se pueden utilizar en combinación de dos o más. En lo que se refiere a la utilización de dichos compuestos no polimerizables, se pueden utilizar un tensioactivo y un antioxidante, un depurador de radicales, un estabilizador de la luz ultravioleta o un absorbente de la luz ultravioleta en combinación. La cantidad de antioxidante, depurador de radicales, estabilizador de la luz ultravioleta o

absorbente de la luz ultravioleta está preferentemente comprendida entre 0,001 y 20 partes en peso basándose 100 partes en peso del disolvente para un compuesto molecular.

5 De entre los estabilizadores anteriores, se utiliza particularmente preferentemente un estabilizador óptico de amina trabada para evitar el deterioro del compuesto fotocromático cuando se utiliza la composición de la presente invención para recubrir y endurecer, o para mejorar la durabilidad de un producto endurecido del mismo. Los compuestos anteriores de amina trabada mencionados anteriormente, tal como el compuesto de amina que no desempeña función catalítica alguna se utiliza como estabilizador óptico de amina trabada. De entre ellos, se prefieren particularmente bis (1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo) y Adecastab LA-52, LA-62, LA-77 y LA-82 de Asahi Denka Kogyo KK puesto que tienen un gran efecto en la prevención del deterioro del compuesto fotocromático. La cantidad de amina trabada se encuentra preferentemente comprendida entre 0,001 y 20 partes en peso, particularmente preferentemente entre 0,1 y 10 partes en peso, más preferentemente entre 1 y 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total de todos los monómeros polimerizables por radicales.

15 El procedimiento para preparar la composición fotocromática de la presente invención no se encuentra particularmente limitado. Se pesan y se mezclan entre sí unas cantidades predeterminadas de los componentes para obtener la composición fotocromática de la presente invención. El orden de adición de los componentes no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, para preparar la composición anterior apta para utilizar como recubrimiento, se pueden añadir todos los componentes al mismo tiempo o únicamente se mezclan entre sí los componentes monoméricos y un compuesto fotocromático, y se pueden añadir otros aditivos y un iniciador de la fotopolimerización adicional y mezclarse con la mezcla anterior justo antes de la polimerización tal como se describirá posteriormente en la presente memoria.

25 Cuando se obtiene la composición fotocromática de la presente invención mezclando los monómeros polimerizables por radicales y el compuesto molecular anterior, la viscosidad a 25 °C de la misma está comprendida preferentemente entre 20 y 500 cp. Cuando se utiliza como recubrimiento para un producto óptico tal como una lente para gafas, la viscosidad a 25 °C de la misma está preferentemente comprendida entre 50 y 300 cp, en particular preferentemente entre 60 y 200 cp. Dentro del intervalo de viscosidad anterior, se puede ajustar fácilmente el espesor de la capa de recubrimiento a un intervalo de 10 a 100 µm y se puede desarrollar al máximo el fotocromismo.

30 Cuando el disolvente de la composición fotocromática de la presente invención es un monómero polimerizable por radicales y el monómero polimerizable por radicales comprende tanto un monómero basado en epoxi como un compuesto amina, el monómero basado en epoxi y el compuesto amina se empaquetan preferentemente por separado y se mezclan entre sí antes de utilizarlos para mantener su estabilidad. En este caso, se pueden separar convenientemente otros componentes y disponerlos en los dos paquetes anteriores.

35 El método de endurecimiento del compuesto fotocromático de la presente invención difiere según el tipo del disolvente para un compuesto molecular de la composición. Cuando el disolvente para un compuesto molecular es un monómero polimerizable por radicales, se añade un iniciador de la polimerización para endurecer el monómero polimerizable por radicales mediante polimerización. Cuando el disolvente para un compuesto molecular es un compuesto polimérico en un estado fundido, el compuesto fotocromático se endurece por enfriamiento. Cuando el disolvente para un compuesto molecular es una disolución de un compuesto polimérico, se elimina el disolvente de la disolución por vaporización.

40 No se encuentra particularmente limitado el método de endurecimiento del compuesto fotocromático de la presente invención por polimerización cuando el disolvente para un compuesto molecular es un monómero polimerizable por radicales y se utilizar emplear un método de polimerización conocido según el tipo de monómero polimerizable por radicales utilizado. Los medios de iniciación de la polimerización comprenden la utilización de un iniciador de la polimerización por radicales tal como un peróxido o un compuesto azo, la exposición a radiaciones tales como la radiación ultravioleta, rayos α , rayos β o rayos γ , o a ambos.

45 El iniciador de la polimerización por radicales no se encuentra particularmente limitado y se puede utilizar cualquier iniciador de la polimerización por radicales conocido. Los ejemplos habituales de iniciador de la termopolimerización comprenden los peróxidos de diacilo tales como peróxido de benzoílo, peróxido de p-clorobenzoílo, peróxido de decanoílo, peróxido de lauroílo y peróxido de acetilo; peroxiésteres tales como hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo, dicarbonato de t-butilperoxi, neodecanato de cumilperoxi y benzoato de t-butilperoxi; percarbonatos tales como dicarbonato de diisopropilperoxi, dicarbonato de di-2-etilhexilperoxi y carbonato de di-sec-butiloxi; y compuestos azo tales como 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo) y 1,1'-azobis (ciclohexano-1-carbonitrilo).

50 La cantidad de iniciador de la termopolimerización difiere según las condiciones de polimerización, el tipo de iniciador y los tipos y la proporción de los monómeros polimerizables, y no se puede limitar incondicionalmente. En general, se prefieren entre 0,01 y 10 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total de todos los

monómeros polimerizables por radicales. Se pueden utilizar los iniciadores de la termopolimerización anteriores solos o en combinación de dos o más.

5 Para la polimerización mediante exposición a la luz tal como la radiación ultravioleta, se prefiere utilizar un iniciador de la fotopolimerización tal como benzoína, éter metílico de benzoína, éter butílico de benzoína, benzofenol, acetofenona, 4,4'-diclorobenzofenona, dietoxiacetofenona, 2-hidroxi-2-metil-1-fenilpropan-1-ona, bencilmetilcetal, 1-(4-isopropilfenil)-2-hidroxi-2-metil-1-ona, 1-hidroxiciclohexilfenil cetona, 2-isopropiltioxantona, óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfamina, óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoil)fenilfosfamina, óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfamina o 2-bencil-2-dimetilamino-1-(4-morfolinofenil)butanona-1.

10 Los iniciadores de la fotopolimerización anteriores pueden utilizarse solos o en combinación de dos o más. Los iniciadores de la termopolimerización y los iniciadores de fotopolimerización anteriores pueden utilizarse juntos.

15 El iniciador de la fotopolimerización se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,001 y 10 partes en peso, más preferentemente entre 0,001 y 5 partes en peso basándose en 100 partes en peso del total de todos los monómeros.

20 El método de polimerización particularmente preferido comprende que la composición endurecible de la presente invención, que comprende el iniciador de la fotopolimerización anterior, se exponga a la radiación ultravioleta para endurecerse y se caliente adicionalmente para completar la polimerización.

25 Cuando se realiza la polimerización mediante la exposición a la radiación ultravioleta o similar, se puede utilizar cualquier fuente luminosa conocida. Los ejemplos de fuente luminosa comprenden una lámpara de mercurio de hiperpresión, una lámpara de mercurio de alta presión, una lámpara de mercurio de baja presión, una lámpara de xenón, un arco voltaico con electrodos de carbón, una lámpara bactericida, una lámpara de haluro metálico y una lámpara sin electrodos. El período de exposición cuando se utiliza la fuente luminosa anterior se puede determinar convenientemente según el tipo, la longitud de onda de absorción y la sensibilidad del iniciador de la fotopolimerización anterior, el espesor de la capa fotocromica y similares. Cuando se utiliza un haz de electrones como fuente luminosa, la capa fotocromica se puede endurecer sin añadir un iniciador de la fotopolimerización.

30 Aunque la composición fotocromica de la presente invención puede utilizarse sola como material fotocromico cuando se endurece, puesto que el compuesto fotocromico se dispersa uniformemente en una concentración elevada, se puede utilizar particularmente convenientemente como composición peliculígena o recubrimiento para un sustrato, por ejemplo, un material óptico tal como una lente para gafas, aprovechando el hecho de que se puede obtener un producto endurecido que presente una intensidad elevada de desarrollo del color a pesar de que el espesor del mismo sea pequeño.

35 Cuando se utiliza la composición fotocromica de la presente invención como recubrimiento, el material óptico como sustrato para la misma no se encuentra particularmente limitado y puede ser un material óptico conocido, tal como una lente para gafas o un cristal para ventanas de casas y automóviles.

40 Los ejemplos de lentes para gafas conocidos comprenden lentes para gafas basadas en el plástico, tales como resina (met)acrílica, resina basada en el policarbonato, resina basada en alilo, resina basada en tiouretano, resina basada en uretano y resina basada en tioepoxi, lentes para gafas basadas en el vidrio. Se puede utilizar la composición fotocromica (como recubrimiento) de la presente invención en todas las lentes para gafas anteriores pero se utiliza preferentemente en lentes para gafas basadas en el plástico ya que presentan una adherencia excelente a los plásticos. En particular, se utiliza preferentemente como composición de recubrimiento para lentes para gafas de resina (met)acrílica, resina basada en policarbonato, resina basada en alilo, resina basada en tiouretano, resina basada en uretano y resina basada en tioepoxi.

45 Cuando se utiliza la composición de la presente invención como composición de recubrimiento para un material óptico tal como una lente para gafas, se prefiere que la composición de la presente invención (recubrimiento de la presente invención) se aplique al material óptico mediante recubrimiento por centrifugación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento por inmersión, recubrimiento por inmersión y centrifugación o procedimiento similar y endurecido mediante la exposición a la luz o al calor. Más preferentemente, se endurece mediante la exposición a la luz y a continuación se calienta para completar la polimerización.

50 Cuando la composición de recubrimiento de la presente invención se va a aplicar a por lo menos un lado del sustrato de anterior y endurecerse, tal como se ha descrito anteriormente, se puede endurecer ópticamente y/o térmicamente utilizando iniciador(es) de la polimerización por radicales ópticamente y/o térmicamente (s). Desde el punto de vista de la homogeneidad de la película obtenida, el endurecimiento se realiza preferentemente bajo la condición que el oxígeno molecular sea sustancialmente inexistente (la expresión "sustancialmente inexistente" significa que la concentración de oxígeno molecular es de 10.000 ppm o inferior, preferentemente 1.000 ppm o inferior). En lo que se refiere al método de endurecimiento, la composición de recubrimiento de la presente invención se inyecta en un

- espacio formado por el sustrato y un molde de vidrio a través de un material de soporte de resina a endurecer, o la composición de recubrimiento se polimeriza una vez la atmósfera de endurecimiento se sustituye con un gas inerte. Se puede utilizar cualquier gas inerte si está inactivo sin que el radical contenga oxígeno. Se pueden utilizar nitrógeno o argón, que resultan económicos y desempeñan un elevado efecto sustitutivo. Aunque la concentración de oxígeno es preferentemente tan baja como sea posible, ya que apenas se evita la polimerización, puesto que el oxígeno no se puede eliminar completamente cuando se sustituye la atmósfera, existe inevitablemente una pequeña cantidad de oxígeno molecular. Por lo tanto, la concentración de oxígeno en el gas es preferentemente de 10.000 ppm o inferior, más preferentemente 1.000 ppm o inferior, porque se puede eliminar el efecto nocivo anterior.
- Para recubrir el sustrato tal como una lente para gafas con la composición de recubrimiento de la presente invención, antes de la aplicación de la composición de recubrimiento, el sustrato se somete preferentemente a un tratamiento con plasma a presión atmosférica. En general, el término "tratamiento con plasma a presión atmosférica" significa un tratamiento a una presión superior a un tratamiento con plasma a baja presión. La presión del tratamiento es superior a aproximadamente 1 torr, que es la presión de un tratamiento con plasma a baja presión. Cuando se realiza un tratamiento con plasma a presión atmosférica, se puede tratar la superficie de un sustrato de resina más uniformemente que cuando se realiza el tratamiento a una presión distinta de la presión atmosférica, por ejemplo, un tratamiento con plasma al vacío y la estructura de un aparato se puede simplificar puesto que no requiere una estanqueidad al aire intensa.
- Se utiliza un gas conocido como gas de introducción para el tratamiento con plasma a presión atmosférica. Los ejemplos de gas de introducción comprenden aire, nitrógeno, oxígeno, hidrógeno, dióxido de carbono, monóxido de carbono, dióxido de azufre, argón, helio, neón, amoníaco, cloro, monóxido de nitrógeno, dióxido de nitrógeno y un gas basado en el freón tal como CF_4 o C_2F_6 . Se utilizan preferentemente aire o nitrógeno desde los puntos de vista de facilidad de manejo y del coste.
- El gas de introducción utilizado en el tratamiento con plasma a presión atmosférica que depende de otras condiciones presenta preferentemente una humedad relativa (HR) del 80 % o inferior, más preferentemente una HR del 40 % o inferior a 24 °C. La temperatura para limitar la humedad relativa es 24 °C, pero la temperatura del gas de introducción utilizado para el plasma a presión atmosférica no se encuentra limitado. La humedad relativa anterior del gas de introducción es un valor anterior a la introducción en una unidad de exposición de plasma a presión atmosférica. Al ajustar la humedad relativa al valor anterior, aumenta mucho el efecto de mejorar la adherencia mediante el tratamiento con plasma a presión atmosférica.
- El método para producir el gas de introducción que presenta la humedad relativa anterior no se encuentra particularmente limitado. Cuando se utiliza un gas distinto al aire del ambiente, un gas extraído a partir de una botella de gas disponible en el mercado presenta generalmente una humedad relativa inferior al valor anterior. Cuando se utiliza aire del ambiente, se utiliza el aire sin tratar en un sitio en el que se instala la unidad de exposición de plasma a presión atmosférica o aire obtenido al pasar el aire sin tratar a través de un tubo de absorción de agua lleno de una cantidad apta de un absorbente de la humedad, tal como cloruro de calcio o gel de sílice para ajustar su humedad relativa tras comprimirse con un compresor. Normalmente, si la humedad relativa del aire en el ambiente es suficientemente baja, no es necesario que pase a través del tubo de absorción de agua.
- La temperatura del gas de introducción utilizado en el tratamiento con plasma a presión atmosférica no se encuentra particularmente limitada, pero preferentemente está comprendida entre -5 y 100 °C, más preferentemente entre 5 y 60 °C.
- El método de exposición del plasma en el tratamiento con plasma a presión atmosférica no se encuentra particularmente limitado, pero se utilizan preferentemente los métodos siguientes.
- Es decir, (1) se dispone el sustrato de resina en un dispositivo de recubrimiento por centrifugación y se expone al plasma mientras gira, (2) se dispone el sustrato de resina debajo de una zona fija de exposición al plasma y se desplaza automática o manualmente en direcciones longitudinales y transversales de tal modo que la superficie del sustrato de resina se trata uniformemente con el plasma, o (3) se fija el sustrato de resina y se desplaza automática o manualmente la zona de exposición al plasma en direcciones longitudinales y transversales de tal modo que la superficie del sustrato de resina se trata uniformemente con plasma.
- En el tratamiento con plasma a presión atmosférica, se puede introducir una lámina en forma de malla realizada de metal (que comprende una aleación), tal como hierro, cobre, aluminio, acero inoxidable o SUS, entre el sustrato de resina y la zona de exposición al plasma. Al utilizar la lámina en forma de malla, se puede reducir el deterioro debido a la descarga o al calor de la superficie del sustrato de resina utilizado en el tratamiento con plasma a presión atmosférica y se puede realizar el tratamiento con plasma a presión atmosférica de un modo eficiente sin deteriorar la superficie del sustrato de resina. Además, cuando se utiliza la lámina en forma de malla, se puede obtener una adherencia relativamente elevada sin necesidad de realizar la etapa de limpieza con agua o un disolvente orgánico después del tratamiento con plasma a presión atmosférica que se describirá posteriormente.

- La superficie del sustrato de resina se puede recubrir con una composición de recubrimiento que comprende un compuesto molecular una vez se ha sometido al tratamiento con plasma a presión atmosférica anterior. Preferentemente, la superficie sometida al tratamiento con plasma a presión atmosférica anterior se limpia con un disolvente (al que de ahora en adelante se hará referencia como "disolvente detergente") antes del recubrimiento. Dicha limpieza facilita garantizar la adherencia entre la superficie del sustrato de resina y un producto endurecido. La limpieza con dicho disolvente detergente resulta particularmente efectiva cuando no se utiliza la lámina en forma de malla de metal anterior en el tratamiento con plasma a presión atmosférica.
- Los ejemplos de disolvente detergente comprenden agua; alcoholes tales como metanol, etanol e isopropanol; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; disolventes orgánicos que son hidromiscibles en cualquier proporción a temperatura normal, tal como acetonitrilo y acetona; y otros disolventes orgánicos tales como alcohol 1-butílico, alcohol 2-butílico, acetato de metilo, acetato de etilo, éter dietílico, hexano y tolueno.
- Dichos disolventes de limpieza se pueden utilizar solos o como mezcla. Se prefiere mucho desde el punto de vista de un efecto de mejorar la adherencia que el agua continúe siendo uno de los componentes. El caso más preferido comprende utilizar agua debido a que se obtiene el efecto de mejorar la adherencia con muy una reproducibilidad muy elevada y resulta muy sencilla la eliminación de las aguas residuales.
- Cuando se utiliza un disolvente mixto de agua y un disolvente orgánico, se prefiere particularmente que el disolvente orgánico se mezcle uniformemente con el agua. Para preparar dicho disolvente mixto uniforme de agua y un disolvente orgánico, se utiliza preferentemente como disolvente orgánico un disolvente orgánico hidrosoluble que es miscible con agua en cualquier proporción a la temperatura normal. El disolvente orgánico hidrosoluble es preferentemente metanol, etanol o acetona, puesto que se manejan fácilmente y son inofensivos para el cuerpo humano.
- Cuando el disolvente detergente es agua o un disolvente mixto uniforme de agua y un disolvente orgánico, la relación de masa entre el agua y el disolvente orgánico se encuentra preferentemente comprendida entre 100/0 y 1/99, más preferentemente entre 100/0 y 15/85.
- Se pueden utilizar disolventes disponibles en el mercado para aplicaciones industriales sin purificación como disolvente detergente orgánica, y como agua se puede utilizar agua corriente, agua de intercambio iónico, agua destilada, agua pura y similares.
- La temperatura del disolvente detergente, que difiere según el tipo de sustrato de resina utilizado y los tipos y la proporción de la mezcla de agua y el disolvente orgánico utilizado en la limpieza, se encuentra preferentemente comprendida entre -5 y 100 °C, más preferentemente entre 5 y 80 °C.
- Se puede utilizar cualquier método conocido para limpiar la superficie del sustrato de resina con el disolvente detergente después del tratamiento con plasma a presión atmosférica. Los métodos preferidos comprenden (1) uno en el que la superficie se limpia con un paño impregnado con el disolvente detergente, (2) la limpieza ultrasónica, y (3) uno en el que la superficie se limpia con un dispositivo de recubrimiento por centrifugación. Más específicamente, en el método (1), se impregna un paño con una cantidad apta de un disolvente detergente y se utiliza para limpiar la superficie del sustrato de resina sometido inmediatamente al tratamiento con plasma a presión atmosférica. En el método (2), el disolvente detergente se vierte en un vaso y el sustrato de resina sometido al tratamiento de plasma a presión atmosférica se sumerge en el disolvente detergente. En el método (3), el sustrato de resina sometido al tratamiento con plasma a presión atmosférica se dispone en un dispositivo de recubrimiento por centrifugación, se aplica una cantidad apta de disolvente detergente (gota a gota) sobre la superficie del sustrato de resina y a continuación se limpia el sustrato de resina mientras gira.
- El número de veces que se debe realizar el procedimiento de limpieza anterior no se encuentra particularmente limitado, pero preferentemente está comprendido entre 0 y 10, más preferentemente entre 1 y 5 desde el punto de vista de la productividad. Se pueden aplicar dos o más de los métodos de limpieza (1) a (3) a un sustrato de resina sometido al tratamiento con plasma a presión atmosférica. Cuando el sustrato se va a limpiar una pluralidad de veces, se puede utilizar un disolvente detergente distinto cada vez que se limpia.
- El tiempo de limpieza, que difiere según los tipos, las cantidades y las temperaturas del sustrato de resina utilizado y el disolvente detergente, además del método de limpieza, está preferentemente comprendido entre 1 segundo y 30 minutos, más preferentemente entre 3 segundos y 10 minutos.
- En los métodos anteriores, se obtiene una adherencia suficiente aplicando una composición de recubrimiento endurecible que comprende un compuesto fotocromico sobre la superficie del sustrato de resina sometido al tratamiento de plasma a presión atmosférica después que se haya limpiado con un disolvente detergente según se necesite y endureciendo la composición de recubrimiento endurecible. Puesto que se continúa mejorando la

adherencia al tratar el sustrato de resina con una disolución alcalina antes o después del tratamiento con plasma del sustrato de resina, se puede utilizar preferentemente el método anterior. La disolución alcalina es preferentemente una disolución acuosa de hidróxido sódico o una disolución acuosa de hidróxido potásico. La concentración del hidróxido está preferentemente comprendida entre 5 y 30 partes en masa. La temperatura no se encuentra particularmente limitada y se puede determinar adecuadamente teniendo en cuenta la resistencia al calor del sustrato utilizado. Está preferentemente comprendida entre 20 y 60 °C. En lo que se refiere al método de tratamiento, el sustrato de resina se impregna con la disolución alcalina o se limpia ultrasónicamente al mismo tiempo que se impregna. El tiempo de tratamiento, que difiere según las condiciones de tratamiento, está preferentemente comprendido entre 1 minuto y 1 hora, más preferentemente entre 5 y 15 minutos. La disolución alcalina puede ser una disolución mixta de agua y un disolvente de alcohol o una disolución de alcohol, además de una disolución acuosa. El alcohol a utilizar es un alcohol inferior tal como metanol, etanol o alcohol isopropílico. Se puede añadir además una base orgánica tal como 1-metil-2-pirrolidona como aditivo en una cantidad comprendida entre 1 y 10 partes en masa basándose en 100 partes en masa de la disolución alcalina.

El espesor de la capa de recubrimiento obtenido mediante el endurecimiento según el método anterior no se encuentra particularmente limitado, pero es preferentemente relativamente grande puesto que se obtiene una intensidad de desarrollo de color suficiente y la durabilidad del fotocromismo es satisfactoria incluso cuando la concentración del compuesto fotocromático es baja. Sin embargo, puesto que el espesor de la capa de recubrimiento se hace más grande, aumenta la amarillez inicial. Por lo tanto, el espesor de la capa de recubrimiento está preferentemente comprendido entre 10 y 100 pm, más preferentemente entre 20 a 50 µm. Se puede obtener fácilmente este espesor de recubrimiento ajustando la viscosidad a 25 °C de la composición endurecible hasta preferentemente de 20 a 500 cp, más preferentemente de 50 a 300 cp, mucho más preferentemente de 60 a 200 cp. Las composiciones de recubrimiento convencionalmente conocidas (que no comprenden un monómero de sililo, material fotocromático, etc.) contienen un disolvente para obtener una película uniforme y, por consiguiente, presentan una viscosidad de 5 cp o inferior, y el espesor de una capa de recubrimiento obtenida a partir de las mismas es de diversos pm o inferior.

Cuando se utiliza la composición de la presente invención como composición de recubrimiento de una lente para gafas, la proporción entre los componentes de la composición, se ajusta preferentemente en particular el monómero polimerizable por radicales para garantizar que el índice de refracción de un producto endurecido de la misma sea casi igual al de la lente para gafas. En términos generales, el índice de refracción se ajusta a aproximadamente entre 1,48 y 1,75.

Cuando la composición de la presente invención comprende el monómero de sililo y/o monómero de isocianato y el compuesto de amina anteriores y se utiliza como composición de recubrimiento para un material óptico tal como una lente para gafas, en particular una lente para gafas basada en el plástico, presenta una adherencia extremadamente elevada al material óptico.

Aunque el material óptico recubierto de este modo se puede utilizar directamente como material óptico fotocromático, se recubre más preferentemente con un material de recubrimiento duro. Cuando se recubre con un material de recubrimiento duro, se puede mejorar la resistencia al rayado del material óptico fotocromático.

Se puede utilizar cualquier material de recubrimiento duro conocido, por ejemplo agentes de adherencia de silano, recubrimientos duros compuestos sustancialmente de un sol de un óxido de silicio, circonio, antimonio o aluminio, y recubrimientos duros compuestos sustancialmente de un polímero orgánico. La composición endurecible de la presente invención presenta una adherencia elevada a un recubrimiento duro al que composiciones convencionalmente conocidas presentan poca adherencia y, por lo tanto, resulta difícil utilizarlos para ello, y que se endurece por un método de condensación y, por lo tanto, resulta muy útil. Además, se pueden realizar un procesamiento y un tratamiento secundario tal como un tratamiento antirreflectante y un tratamiento antiestático en la superficie de un único producto endurecido de la composición endurecible de la presente invención, la superficie endurecida de un material de recubrimiento para un material óptico o la superficie de recubrimiento duro de la capa de recubrimiento depositando una película delgada de un óxido metálico tal como SiO₂, TiO₂ o ZrO₂ o aplicando un polímero orgánico para formar una película delgada.

Puesto que el compuesto molecular de la presente invención muestra el mismo fotocromismo excelente que el compuesto de cromeno que constituye el compuesto molecular, se puede utilizar como material de grabación tal como un material de grabación sustituyendo un material fotosensible de sal de plata, material para copias, material fotosensible de impresión, material de grabación para tubos de rayos catódicos, material fotosensible láser o material fotosensible para holografía.

El compuesto molecular de la presente invención es soluble en disolventes orgánicos generales tales como tolueno, cloroformo y tetrahidrofurano, monómeros y polímeros fundidos, y se disuelve rápidamente. Por ejemplo, el tiempo de disolución del compuesto molecular cuando se disuelve en una concentración elevada es mucho más corto que el tiempo de disolución de únicamente un compuesto de cromeno que no se encuentra en forma de compuesto

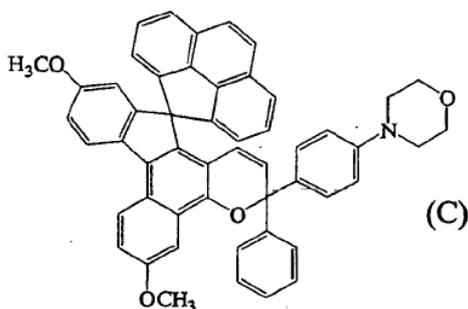
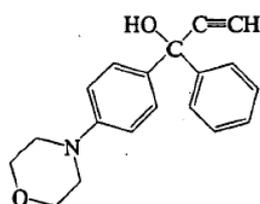
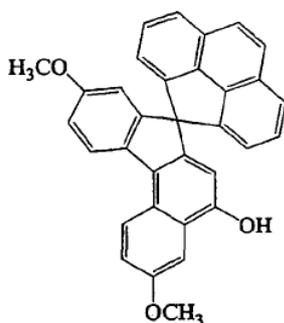
molecular. Una disolución o dispersión en una matriz polimérica sólida del compuesto molecular presenta una función fotocromática reversible excelente ya que es sustancialmente acromático y transparente cuando no se expone a la luz, desarrolla rápidamente un color tras la exposición a la luz solar o a la radiación ultravioleta y vuelve rápidamente a su estado original decolorado cuando cesa la exposición a la luz. Puesto que un compuesto fotocromático se puede dispersar uniformemente en una matriz polimérica en una concentración elevada disolviendo el compuesto molecular de la presente invención en un monómero o un polímero fundido para preparar la composición fotocromática de la presente invención y endurecer la composición, incluso cuando el espesor de la capa de la matriz polimérica es pequeño, se puede obtener una intensidad elevada de desarrollo del color. Por lo tanto, se pueden utilizar diversos métodos para proporcionar fotocromismo a los materiales. Por ejemplo, además de la capa anterior, un método en el que se obtiene una película de polímero que comprende un compuesto fotocromático uniformemente dispersado en una concentración elevada utilizando el compuesto molecular de la presente invención intercalado entre lentes; un método en el que la superficie de una lente está recubierta con la película polimérica y además con una sustancia endurecible; un método en el que se disuelve el compuesto molecular de la presente invención en aceite de silicona, la disolución resultante se impregna en la superficie de una lente calentando a una temperatura comprendida entre 150 y 200 °C durante un período comprendido entre 10 y 60 minutos, y se recubre la superficie de la lente con una sustancia endurecible se emplean para obtener una lente fotocromática que presenta un rendimiento uniforme del control de la luz.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se proporcionan a de ilustrar adicionalmente la presente invención, pero no se deben interpretar en modo alguno como limitativos.

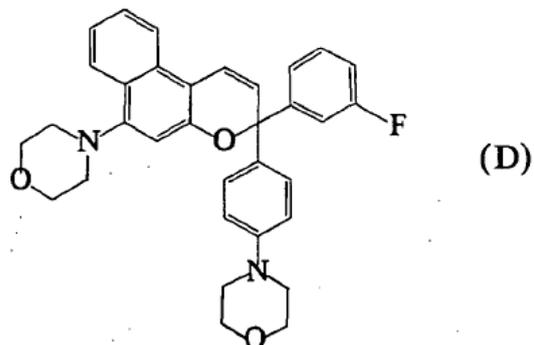
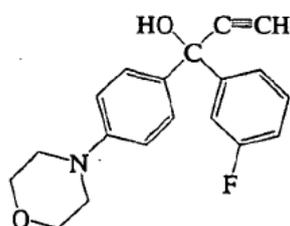
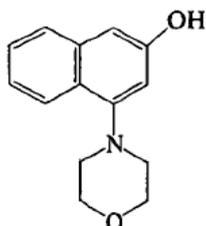
Ejemplo de producción 1

Se añadieron 10 g (21,6 mmol) del siguiente compuesto hidroxilo y 10,1 g (35 mmol) del siguiente derivado del alcohol propargílico se disolvieron en 500 ml de tolueno y, además, se añadieron 0,5 g de ácido p-toluenosulfónico a reflujo a la disolución resultante durante 1 hora. A continuación, el compuesto de cromeno obtenido (C) que se representa a continuación se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para producir 7,2 g de un producto que presentaba una pureza HPLC del 99 % (rendimiento de 45 %).

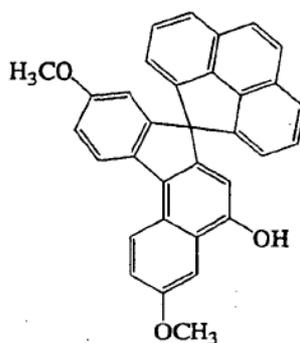


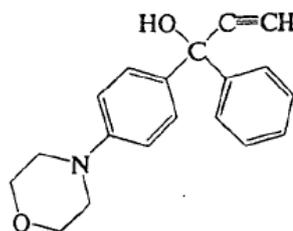
Ejemplo de producción 2

Se añadieron 10 g (43 mmol) del siguiente derivado del naftaleno y 15 g (47 mmol) del siguiente derivado del alcohol propargílico se disolvieron en 500 ml de tolueno y, además, se añadieron 0,5 g de ácido p-toluenosulfónico a reflujo a la disolución resultante durante 1 hora. A continuación, el compuesto de cromeno obtenido (D) que se representa a continuación se purificó por cromatografía en columna de gel de sílice para producir 5,6 g de un producto que presentaba una pureza HPLC del 99 % (rendimiento de 25 %).

**Ejemplo 1**

Se añadieron 10 g (21,6 mmol) del siguiente compuesto hidroxilo y 10,1 g (35 mmol) del siguiente derivado del alcohol propargílico se disolvieron en 500 ml de tolueno y, además, se añadieron 0,5 g de ácido p-toluenosulfónico a reflujo a la disolución resultante durante 1 hora.





La disolución de tolueno obtenida después de la mezcla de la reacción se lavó con agua para eliminar el disolvente de ácido p-toluenosulfónico y se concentró destilando tolueno a una presión reducida. Cuando la disolución se concentró hasta que la cantidad de la disolución restante de la mezcla de la reacción pasó a ser aproximadamente de 100 ml y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas, se precipitó un cristal de color ocre. Cuando se filtró el cristal obtenido, se obtuvieron 8 g de un cristal ocre pulverulento. El cristal se disolvió en 80 ml de tolueno (10 veces el volumen del cristal obtenido) por calentamiento y se agitó a temperatura ambiente durante 24 horas para recristalizarse y filtrarse. Se repitió la misma operación 5 veces para producir aproximadamente 1 g de un cristal pulverulento amarillo. Cuando se secó el producto recogido a 80 °C a una presión reducida hasta que no se observó una reducción del peso, se obtuvieron 0,5 g de un cristal pulverulento amarillo.

Cuando se realizó el análisis elemental del cristal, el cristal contenía un 85,01 % de C, un 5,70 % de H, un 1,59 % de N y un 7,74 % de O que no estaba según los valores calculados del compuesto de cromeno (C) solo, pero concordaba en gran medida con los valores calculados de un compuesto molecular del compuesto de cromeno (C) y tolueno en una proporción de 1:1 (84,97 % de C, 5,68 % de H, 1,68 % de N y 7,67 % de O). Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear protónica del cristal, se confirmaron los picos procedentes del compuesto de cromeno (C), es decir, un pico que correspondía a 25H en δ de 5,0 a 8,6 ppm basándose en un protón aromático y un protón alqueno, un pico que correspondía a 6H en δ de 4,0 ppm y 3,5 ppm basándose en un grupo metoxi, un pico que correspondía a 4 h a δ de 3,8 ppm y 3,1 ppm basándose en un grupo morfolino; y un pico que correspondía a 3 horas a δ de 2,36 ppm basado en un grupo metilo de tolueno, y un pico que correspondía a 5H en δ de 7,2 a 7,3 ppm basándose en el protón aromático de tolueno. Se descubrió a partir de la comparación de los valores integrales que la proporción molar del compuesto de cromeno (C) con respecto al tolueno era de 1:1. El diagrama de NMR del compuesto molecular se muestra en la figura 1. Además, cuando se determinó el punto de fusión del cristal anterior con el analizador térmico diferencial EX-PAR6000 de Seiko Instruments Inc., no se observó pico de absorción de calor alguno excepto a 162 °C, que era el punto de fusión del cristal y no se observó pico absorción de calor pico alguno incluso a 110 °C, que era el punto de ebullición del tolueno. El gráfico del análisis térmico diferencial se muestra en la figura 2. Se confirmó a partir de los resultados anteriores que el tolueno como disolvente no simplemente se adhiere al compuesto de cromeno (C) del cristal anterior sino que el cristal anterior era el compuesto molecular del compuesto de cromeno y tolueno.

Para investigar la velocidad de disolución del compuesto molecular anterior en un monómero, se añadieron 5 partes en peso del compuesto molecular a una disolución de monómero que era una mezcla de 70 partes en peso de dimetacrilato de tetraetilenglicol, 15 partes en peso de dimetacrilato de trietilenglicol, 10 partes en peso de metacrilato de glicidilo y 5 partes en peso de metacrilato de 2-hidroetileno a 25 °C, y se agitó completamente para determinar a simple vista el tiempo transcurrido hasta que se disolvió completamente. Aunque la cantidad de compuesto molecular era grande, 5 partes en peso, el tiempo requerido para alcanzar la disolución completa fue únicamente de 6 minutos, lo que significa que se disuelve rápidamente.

Ejemplo 2

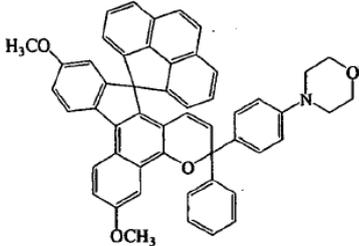
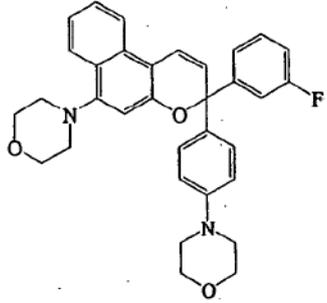
Se añadió 1 g del compuesto de cromeno (D) después de la purificación obtenido en el ejemplo de producción 2 a 5 ml de tolueno, se disolvió por calentamiento, se enfrió de un modo natural a temperatura ambiente y se agitó durante la noche a temperatura ambiente para precipitar un cristal. El polvo del cristal precipitado se recogió por filtración y el producto recogido se secó a 80 °C en presión reducida hasta una que no se observó disminución de peso para producir 0,46 g de un cristal pulverulento amarillo.

Cuando se realizó el análisis elemental del cristal, el cristal presentó un 78,20 % de C, un 6,45 % de H, un 3,11 % de N, un 4,66 % de N y 7,88% de O, lo que no concordaba con los valores calculados para el compuesto de cromeno (D) solo, pero sí concordaba en gran medida con los valores calculados para una mezcla 1:1 del compuesto molecular del compuesto de cromeno (D) y tolueno (78,15 % de C, 6,39 % de H, 4,56 % de N y 7,81 % de O). Cuando se determinó el espectro de resonancia magnética nuclear protónica del cristal, los picos procedían del compuesto de cromeno (D), es decir, un pico correspondiente a 16H en δ de 3,0 a 3,1 ppm y 3,7 a 3,8 ppm basado en un grupo morfolino y un pico correspondiente a 15H en δ de 6,0 a 8,4 ppm basado en un protón aromático y el protón de alqueno; y se confirmó un pico correspondiente a 3H a δ de 2,36 ppm basado en el grupo metilo del tolueno y un pico correspondiente a 5H en δ de 7,2 a 7,3 ppm basado en el protón aromático del tolueno. Se

descubrió comparando los valores integrados que la proporcionan molar entre el compuesto de cromeno (D) y el tolueno era de 1:1. El punto de fusión y la velocidad de disolución se determinaron del mismo modo que en el ejemplo 1. El punto de fusión y la velocidad de disolución se muestran en la tabla 1.

5

Tabla 1

No.	Moléculas constituyentes del compuesto molecular		propiedades del compuesto molecular	
	Compuesto de cromeno	compuesto aromático (peso molecular)	punto de fusión (°C)	cantidad / velocidad de disolución (partes en peso)/(hora)
Ej. 1		Tolueno (92)	162	5/0,1
Ej. 2		Tolueno (92)	113	5/0,05
Ej.: Ejemplo				

Ejemplo comparativo 1

10 Se disolvió 1 g del compuesto de cromeno purificado (C) obtenido en el ejemplo de producción 1 en 20 ml de acetato de etilo por calentamiento y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El polvo precipitado se filtró y se secó a 80 °C a una presión reducida hasta que no se observó una disminución del peso para producir 0,77 g de un cristal de color verde claro. Los valores del análisis elemental del cristal fueron 84,20 % de C, 5,33 % de H, 1,99 % de N y 8,68 % de O que concordaban en gran medida con los valores calculados del compuesto de cromeno (C) (84,19 % de C, 5,30 % de H, 1,89 % de N y 8,63 % de O). Cuando se determinó el espectro de resonancia magnética nuclear

15 protónica del cristal, se confirmó únicamente un pico procedente del compuesto de cromeno (C) mostrado en el ejemplo 1. Se podría confirmar mediante los resultados anteriores que el cristal era el compuesto de cromeno (C) y que no formó un compuesto molecular con el acetato de etilo a diferencia del ejemplo 1. El punto de fusión y la velocidad de disolución del producto se determinaron del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad del producto que se añade a la disolución del monómero para obtener su velocidad de disolución era de 0,5 partes en peso. Los resultados se muestran en la tabla 2. El gráfico del análisis térmico diferencial del producto se muestra en la figura 3 para su comparación con el compuesto molecular del ejemplo 1.

20

Ejemplo Comparativo 2

25 Se disolvió 1 g del compuesto de cromeno purificada (D) obtenido en > ejemplo de producción 2 en 10 ml de acetonitrilo por calentamiento y se agitó durante la noche a temperatura ambiente. El polvo precipitado se filtró y se secó a 80 °C en una presión reducida hasta que no se observó una disminución del peso para producir 0,89 g de un cristal de color naranja.

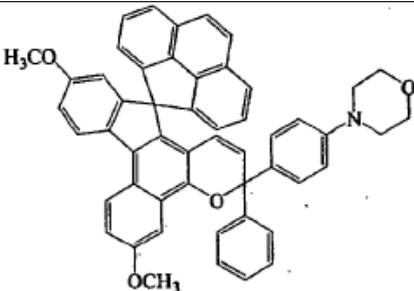
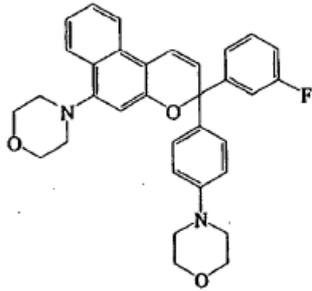
30 Los valores del análisis elemental del cristal fueron un 75,89 % de C, un 5,89 % de H, un 3,76 % de F, un 5,44 % de N y un 9,22 % de O que concordaban en gran medida con los valores calculados para el compuesto de cromeno (D) (75,84 % de C, z de H, 3,64 % de F, 5,36 % de N y 9,18 % de O). Cuando se determinó el espectro de resonancia magnética nuclear protónica del cristal, se confirmó únicamente un pico procedente del compuesto de cromeno (D) que se muestra en el ejemplo 2.

35

Se podría confirmar a partir de los resultados anteriores que el cristal era el compuesto de cromo (D) y que no formaba un compuesto molecular con acetonitrilo A diferencia del ejemplo 2.

5 El punto de fusión y la velocidad de disolución del producto se determinaron del mismo modo que en el ejemplo 1, con la excepción de que la cantidad del producto que se añade a la disolución del monómero para obtener su velocidad de disolución era de 0,5 partes en peso. Los resultados se muestran en la tabla 2.

Tabla. 2

No.	Compuesto de cromo	propiedades del compuesto molecular	
		punto de fusión (°C)	cantidad / velocidad de disolución (partes en peso)/(hora)
Ej. C. 1		273	0,5/84
Ej. C. 2		185	0,5/2
Ej. C.: Ejemplo Comparativo			

10 Cuando se comparan entre sí la tabla 1 y la tabla 2, los ejemplos presentan un punto de fusión inferior a los ejemplos comparativos y una velocidad de disolución 10 veces o más rápida que la de los ejemplos comparativos, aunque la cantidad era 10 veces superior.

15 Ejemplo 3

Se añadieron 0,02 partes en peso de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoildifenilfosfamina como iniciador de la fotopolimerización y 0,5 partes en peso de hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo como iniciador de la termopolimerización a 100 partes en peso de la disolución del monómero que contenía el compuesto molecular utilizado en la determinación de la velocidad de disolución en el ejemplo 1, se mezclaron completamente entre sí y se desairearon a una presión reducida. Dicha disolución mixta se vertió en un molde formado utilizando una placa de vidrio y una junta realizada de copolímero etileno-acetato de vinilo y se expuso a un rayo de energía de activación desde una distancia de 25 cm en ambos lados durante 1 minuto utilizando una lámpara de haluro metálico de 1,5 kW (con un filtro de rayos caloríficos) para realizar la fotopolimerización. Posteriormente, el producto moldeado se endureció a 110 °C en un horno de polimerización durante 1 hora y se separó de un molde de vidrio para obtener un polímero fotocromático de 0,1 mm de espesor.

El polímero fotocromático de 0,1 mm de espesor obtenido se expuso a haces de electrones con una intensidad en la superficie del polímero de 2,4 mW/cm² a 365 nm y de 24 μW/cm² a 245 nm utilizando una lámpara de xenón L-2480 SHL-100 (300 W) de Hamamatsu Photonics Co., Ltd. a través de un filtro de aeromasa (de Corning Co., Ltd.) a 20 °C ± 1 °C durante 120 segundos para desarrollar un color y determinar su fotocromismo. El fotocromismo se expresa del siguiente modo.

35 (1) longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}): λ_{max} una vez se ha obtenido el desarrollo del color de este polímero mediante el espectrómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD1000) de Otsuka Denshi Kogyo Co., Ltd.

(2) intensidad de desarrollo del color $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$: diferencia entre la absorbancia $\epsilon(120)$ tras 120 segundos de exposición a la longitud de onda de absorción máxima anterior y $\epsilon(0)$. Se puede afirmar que cuanto mayor es dicho valor, mejor es el fotocromismo. Un polímero fotocromático presenta preferentemente una intensidad de desarrollo del color de 1,0 o superior cuando se utiliza como un material para gafas con un control ordinario de la luz.

(3) Velocidad de decoloración $[\tau_{1/2} \text{ (min)}]$: tiempo requerido para que la absorbancia de este polímero se reduzca a la mitad de $\{\epsilon(120) - \epsilon(0)\}$ tras 120 segundos de exposición. Se puede afirmar que cuando más corto sea este periodo, mejor será el fotocromismo.

Los resultados se muestran en la tabla 3.

Ejemplo 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 con la excepción de que se utilizaron 100 partes en peso de la disolución de monómero (monómero fotocromático) que contienen el compuesto molecular utilizado para la medición de la velocidad de disolución en el ejemplo 2 como monómero fotocromático. Los resultados se muestran en la tabla 3.

Tabla 3

No.	Compuesto molecular No.	cantidad de compuesto molecular (partes en peso)	
Ej. 3	Ej. 1	5	
Ej. 4	Ej. 2	5	
No.	λ_{\max}	intensidad de desarrollo del color	velocidad de decoloración
	(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$\tau_{1/2}$ (min)
Ej. 3	610	1,15	2.1
Ej. 4	472	1,08	2,8
Ej.: Ejemplo			

Ejemplo Comparativo 3

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 con la excepción de que se utilizó el monómero fotocromático preparado en el ejemplo comparativo 1 como monómero fotocromático. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Ejemplo Comparativo 4

Se repitió el procedimiento del ejemplo 3 con la excepción de que se utilizó el monómero fotocromático preparado en el ejemplo comparativo 2 como monómero fotocromático. Los resultados se muestran en la tabla 4.

Tabla 4

No.	Compuesto de cromeno No.	cantidad de compuesto de cromeno (partes en peso)
Ej. C.: 3	Ej. C.: 1	0,5
Ej. C.: 4	Ej. C.: 2	0,5

No.	λ_{\max}	intensidad de desarrollo del color	velocidad de decoloración
	(nm)	$\epsilon(120) - \epsilon(0)$	$\tau_{1/2}$ (min)
Ej. C.: 3	610	0,42	1,8
Ej. C.: 4	472	0,33	2,5

Ej. C.: Ejemplo Comparativo

Tal como se puede deducir a partir de la tabla 3 y la tabla 4, puesto que el contenido del compuesto de cromo en el polímero fotocromático fue aproximadamente 10 veces superior en los ejemplos que en los ejemplos comparativos, los polímeros de los ejemplos presentaron un fotocromismo excelente con una mayor intensidad de desarrollo del color incluso con un espesor tan reducido como 0,1 mm.

Ejemplo 5

Se añadieron 0,02 partes en peso de óxido de 2,4,6-trimetilbenzoidifenilfosfina como iniciador de la fotopolimerización y 0,5 partes en peso de hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo como iniciador de la termopolimerización a 100 partes en peso de la disolución del monómero fotocromático preparado en el ejemplo 1, como monómero fotocromático, se mezclaron completamente entre sí y se desairearon a una presión reducida. Dicha disolución mixta se vertió en un molde formado utilizando una placa de vidrio, una placa de resina ADC (espesor de 2,0 mm) y una junta realizada de copolímero etileno-acetato de vinilo y se expuso a un rayo de energía de activación desde una distancia de 25 cm en ambos lados durante 1 minuto utilizando una lámpara de haluro metálico de 1,5 kW (con un filtro de rayos caloríficos) para realizar la fotopolimerización. Posteriormente, el producto moldeado se endureció a 110 °C en un horno de polimerización durante 1 hora y se separó de un molde de vidrio para obtener una resina ADC que presentaba un polímero fotocromático de 0,1 mm de espesor en un lado. Cuando se analizó el fotocromismo de dicho material óptico del mismo modo que en el ejemplo 3, resultó aproximadamente equivalente al del ejemplo 3.

Ejemplo 6

Se sometió toda la superficie convexa de una lente de plástico de 2 mm de espesor (sustrato de resina: CR39) a un tratamiento de plasma a presión atmosférica durante 90 segundos utilizando una unidad de exposición al plasma a presión atmosférica (ST-7000 de Keyence Co., Ltd.). La distancia entre la zona de exposición y la lente era de aproximadamente 10 mm y se intercaló una lámina de malla SUS entre la zona de exposición y la lente. Se utilizó nitrógeno obtenido a partir de un cilindro de nitrógeno disponible comercialmente como gas de introducción para el tratamiento con plasma. Cuando se determinó la humedad relativa del aire suministrado desde el cilindro de nitrógeno, fue del 14 % a 24 °C (medidor de temperatura / humedad de Luchi Seieido Co., Ltd.: TR-72S).

Posteriormente, se añadieron 5 partes en peso del compuesto molecular (C), 0,4 partes en peso de CGI184 como iniciador de la fotopolimerización y 0,1 partes en peso de CGI403 (en lo que se refiere a las abreviaturas, véase el ejemplo 7) a 100 partes en peso de monómeros polimerizables que comprendían 50 partes en peso de diacrilato de polietilenglicol con un peso molecular medio de 532 y 50 partes en peso de metacrilato de glicidilo, y se agitó y se mezclaron entre sí a temperatura ambiente durante 12 horas.

Se aplicaron aproximadamente 2 g de la disolución mixta obtenida mediante el método anterior a la superficie de una lente de plástico (CR39) sometida al tratamiento con plasma anterior con el dispositivo de recubrimiento por centrifugación 1H-DX2 de MIKASA Co., Ltd. a una velocidad de rotación de 60 rpm durante 40 segundos, 500 rpm durante 2 segundos y 1000 rpm durante 2 segundos. Dicha lente que presenta la superficie recubierta se expone a la luz utilizando una lámpara de haluro de metal con una salida de 120 mW/cm² en una atmósfera de gas nitrógeno durante 2 minutos para endurecer la película de recubrimiento. A continuación, se continuó calentando la lente a 110 °C durante 2 horas. La composición del compuesto utilizado se muestra en la tabla 5.

Utilizando la lente obtenida que presenta una capa de recubrimiento fotocromático como una muestra, se determinaron la longitud de onda de absorción máxima, la intensidad de desarrollo del color y la velocidad de decoloración de la capa de recubrimiento fotocromático, la adherencia entre la capa de recubrimiento fotocromático y la lente, y el espesor de la capa de recubrimiento mediante los métodos siguientes.

La longitud de onda de absorción máxima (1), la intensidad de desarrollo de color (2) y la velocidad de decoloración (3) se analizaron del mismo modo que en el ejemplo 3.

(4) color desarrollado: el color desarrollado se analiza al aire libre a simple vista.

(5) uniformidad de la capa de recubrimiento fotocromático: se analizó a simple vista si existe el cristal precipitado en la capa de recubrimiento fotocromático tras finalizar la polimerización. Cuando no se produce precipitación de cristales se observa en el compuesto molecular o el compuesto fotocromático y la capa de recubrimiento fotocromático es amorfa, se indica como ○ y cuando se puede observar la precipitación de cristales y la capa de recubrimiento fotocromático se ve turbia, se indica como ×.

(6) irregularidad del desarrollo del color: el color se desarrolló a partir de la muestra de la lente con luz solar al aire libre y se analizó si el desarrollo del color es uniforme o no a simple vista. Cuando el desarrollo de color es uniforme, se indica como ○ y cuando el desarrollo del color no es uniforme, se indica como ×.

(7) adherencia entre la lente y la capa de recubrimiento fotocromático (adherencia 1): se realizaron cien cuadrados de 1 mm x 1 mm cortando la superficie de la capa de recubrimiento de la lente que presenta una capa de recubrimiento fotocromático con un cuchillo de corte afilado. A continuación, se fijó a la superficie

Cellotape, disponible comercialmente, y se retiró rápidamente para comprobar el estado pelado de la capa de recubrimiento (película de recubrimiento) a simple vista. Cuando todos los cuadrados se adhieren todavía a la superficie, la adherencia se indica como \circ , cuando se retiran algunos de los cuadrados, la adherencia se indica como Δ , y cuando se retiran todos los cuadrados, la adherencia se indica como \times .

5 (8) espesor de la capa fotocromica: este se determina utilizando el instrumento de medición de películas delgadas de Filmetrics Co., Ltd.

10 Posteriormente, la lente que presenta una capa de recubrimiento fotocromico obtenida mediante el procedimiento anterior se limpió con acetona, se secó completamente con aire para obtener un estado claro, se sumergió en una disolución acuosa de NaOH al 10 % durante 10 minutos, se enjuagó completamente con agua y se secó de nuevo con aire. Dicha lente se sumergió en la disolución de recubrimiento duro TS56H (material de recubrimiento duro por condensación de Tokuyama Corporation), se detuvo a una velocidad de 30 mm/min, se secó previamente a 60 °C durante 15 minutos y se endureció calentando a 120 °C durante 3 horas para obtener una muestra que presenta una capa de recubrimiento duro. Utilizando este ejemplo, se analizó la adherencia entre la capa de recubrimiento fotocromico y el material de recubrimiento duro.

20 (9) adherencia entre la capa de recubrimiento fotocromico y el material de recubrimiento duro (adherencia 2): se realizaron cien cuadrados de 1 mm² en la superficie (cubierta con una capa de recubrimiento duro) en un lado de la capa fotocromica de la lente con recubrimiento duro mediante un cuchillo de corte afilado y se fijó a la superficie Cellotape, disponible comercialmente, y se retiró rápidamente para comprobar el estado pelado de la capa de recubrimiento duro y la capa de recubrimiento fotocromico a simple vista. Cuando todos los cuadrados se adhieren todavía a la superficie, la adherencia se indica como \circ , cuando se retiran algunos de los cuadrados, la adherencia se indica como Δ , y cuando se retiran todos los cuadrados, la adherencia se indica como \times . Los resultados se muestran en la tabla 7.

25

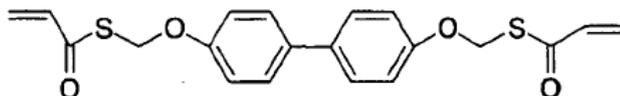
Ejemplos 7 a 15

30 Se repitió el procedimiento del ejemplo 6 para obtener una lente que presenta una capa de recubrimiento fotocromico, con la excepción de que se cambiaron los tipos y las cantidades de monómero polimerizable por radicales, compuesto amina, compuesto molecular, compuesto fotocromico (compuesto de cromeno, compuesto de espirooxazina), iniciador de la polimerización y estabilizador utilizados para preparar un recubrimiento y el tipo de sustrato de resina tal como se muestra en la tabla 5, y se analizó la lente del mismo modo que en el ejemplo 6. Los resultados se muestran en la tabla 7.

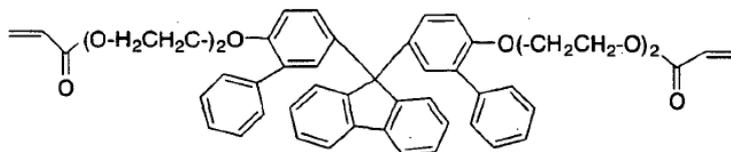
35 En la tabla 5, los compuestos utilizados se expresan mediante abreviaturas. Cada abreviatura representa el compuesto siguiente. En lo que se refiere a los otros monómeros polimerizables por radicales, la escala L de dureza de Rockwell de un producto endurecido obtenido mediante homopolimerización por moldeo de cada compuesto (monómero) (se polimerizó calentando de 30 °C a 90 °C durante 20 horas y se continuó polimerizando calentando a 120 °C durante 2 horas) se proporciona como "homo-HL" entre paréntesis. En lo que se refiere al método de medición de la dureza, la dureza se determinó con un medidor de durezas de Akashi Rockwell (tipo: AR-10) tras mantener un producto endurecido en una cámara a 25 °C durante 1 día. El metacrilato de glicidilo es un monómero basado en epoxi.

45 (1) monómeros polimerizables por radicales
 MPT: trimetacrilato de trimetilolpropano (homo-HL = 122)
 PEHA: hexaacrilato dipentaeritritol (homo-HL = 100)
 6A: hexaacrilato de oligómero de uretano (homo-HL = 100) (Shin-Nakamura Kagakusha: T-6HA)
 B6A: hexaacrilato de oligómero de poliéster (homo-HL = 100) (Daicel UCB: EB1830)
 50 MA: metacrilato de glicidilo (homo-HL = 80)
 BPE: 2,2-bis (4-metacrililoiloxietoxifenil) propano (homo-HL = 110)
 DVB: divinilbenceno (homo-HL = 110)
 BSA: (homo-HL = 105)

55



60 BSA: (homo-HL = 80)



5

BzMA: metacrilato de bencilo (homo-HL = 80)

9GDA: diacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 532 (homo-HL <20)

10 MePEGMA (475): metil éter metacrilato de polietilenglicol que presenta un peso molecular medio de 1000 (homo-HL <20) Oligómero BPE: 2,2-bis(4-acriloiloxipolietilenglicol fenilo) propano que presenta un peso molecular medio de 776 (homo HL <40) · monómero de sililo

TMSiMA: γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano

DMSiMA:

15

monómero de isocianato de γ -metacrililoiloxipropilmetildimetoxisilano

MOI: metacrilato de 2-isocianatoetoxi

(2) compuestos amina

20 NMDEA: N-metildietanolamina

DMEMA: metacrilato de N, N-dimetilaminoetilo

(3) compuestos moleculares

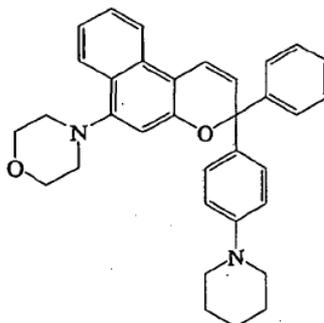
compuesto molecular (C): compuesto molecular de cromeno (C) y tolueno obtenido en el ejemplo 1

compuesto molecular (D): compuesto molecular de cromeno (D) y tolueno obtenido en el ejemplo 2

25

(4) compuestos fotocromicos

cromeno (A)

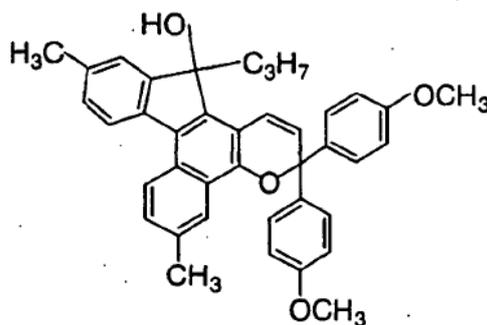


30

35

40

cromeno (B)



50

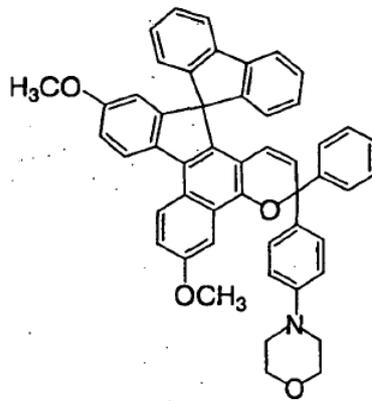
55

60

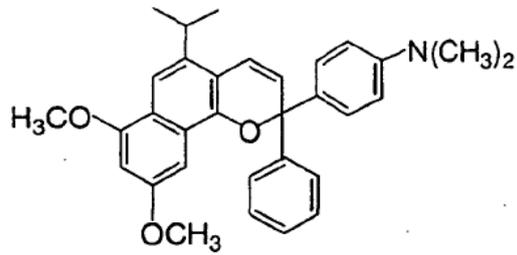
cromeno (C): compuesto de cromeno obtenido en el ejemplo de producción 1

cromeno (D): compuesto de cromeno obtenido en el ejemplo de producción 2

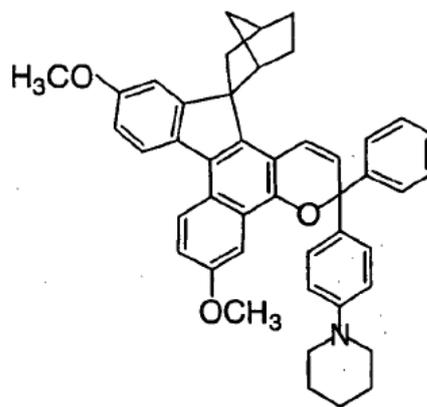
cromeno (E)



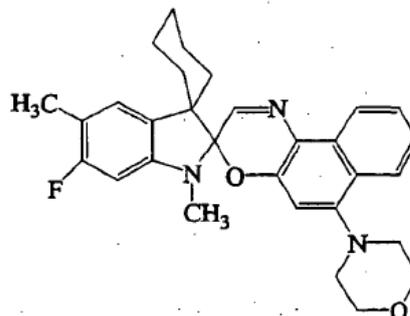
cromeno (F)



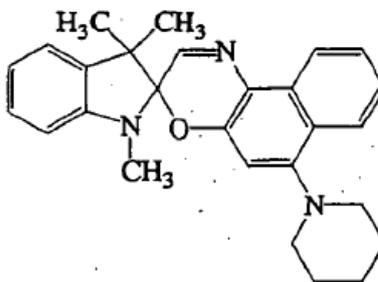
cromeno (G)



espirooxazina (A)



espirooxazina (B)



5

10

15

- (5) iniciadores de la polimerización
- CGI184: 1-hidroxiciclohexilfenil cetona
- CGI403: óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfamina
- Perbutil O: hexanoato de t-butilperoxi-2-etilo

20

- (6) estabilizadores
- LS765: sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidilo)
- (7) materiales ópticos

25

- CR39: (lente de plástico de resina alílica; índice de refracción = 1,50) MR (lentes de plástico de resina basada en el tiouretano; índice de refracción = 1,60)
- TE (lente de plástico de resina basada en tioepoxi; índice de refracción = 1,71)
- SPL (lente de plástico de resina metacrílica; índice de refracción = 1,54) Ejemplos comparativos 3 y 4

30

Se obtuvo una lente que presenta una capa de recubrimiento fotocromático del mismo modo que en el ejemplo 6, con la excepción de que se cambiaron el monómero polimerizable por radicales, el compuesto de amina, el compuesto fotocromático, el iniciador de la polimerización, el estabilizador, el sustrato de resina tal como se muestra en la Tabla 6 y en que no se utilizó un compuesto molecular.

Puesto que no se utilizó el compuesto molecular, no se disolvieron en concentraciones elevadas pero se endureció como disolución en suspensión.

35

Se analizó la lente obtenida mediante los métodos de análisis anteriores y los resultados obtenidos se muestran en la tabla 8.

Tabla 5

Ej. No.	Monómero polimerizable por radicales (partes en peso)	monómero de sililo / monómero de isocianato (partes en peso)	compuesto amina (partes en peso)	iniciador de la polimerización (partes en peso)
6	9GDA/GMA 50/50	—	—	CGI184/CGI403 0,4/0,1
7	9GDA/GMA 50/50	—	—	CGI184/CGI403 0,4/0,1
8	9GDA/GMA 50/50	—	—	CGI184/CGI403 0,4/0,1
9	9GDA/DVB/GMA 40/40/20	—	—	CGI184/CGI403 0,4/0,1
10	TMPT/BPE/U6A/9GDA/GMA 20/39/10/20/10	TMSiMA 1	NMDEA 0,1	CGI184/Perbutil O 0,5/0,1
11	DPEHA/oligómero de BPE/EB6A/9GA/GMA 20/37/10/20/10	DMSiMA 3	NMDEA 3	CGI184/CGI403 1/0,1
12	BBA/BPE/TMPT/MePEGMA/GMA 35/35/10/8/10	MOI 2	DMDEA 2	CGI403/Perbutil O 0,05/1
13	BSA/BzMA/TMPT/9GDA/GMA 35/35/10/7/10	TMSiMA 3	NMDEA 5	CGI403/Perbutil O 0,01/1
14	Oligómero de BPE/TMPT/EB6A/9GDA/GMA 35/15/15/15/10	TMSiMA 7	NMDEA 3	CGI184/CGI403 0,4/0,1
15	Oligómero de BPE/TMPT/EB6A/9GDA/GMA 35/15/15/15/10	TMSiMA 7	NMDEA 3	CGI184/CGI403 0,4/0,1

Ej.: Ejemplo

Tabla 5 (continuación)

Ej. No.	Estabilizador (partes en peso)	materias ópticas	compuesto molecular (partes en peso)	compuesto de cromo (partes en peso)	compuesto de espirooxazina (partes en peso)
6	—	CR39	(C) 5	—	—
7	—	CR39	(D) 5	—	—
8	—	MR	(C) 10	—	—
9	—	MR	(C) 15	—	—
10	LS765 5	TE	(C) 5	—	—
11	LS765 5	SPL	(D) 3	(G) 2	—
12	LS765 5	SPL	(C)/(D) 5/3	(A) 0,5	—
13	LS765 5	CR39	(C)/(D) 5/2	(B)/(E)/(F) 0,5/0,5/0,3	—
14	LS765 5	MR	(C)/(D) 3/0,9	(B) 0,6	(A)/(B) 0,3/0,3
15	LS765 5	MR	(C)/(D) 1,6/2,4	(B) 0,2	(A)/(B) 0,2/0,2

Ej.: Ejemplo

Tabla 6

Ej. C.: No.	Monómero polimerizable por radicales (partes en peso)	monómero de sililo / monómero de isocianato (partes en peso)	compuesto amina (partes en peso)	iniciador de la polimerización (partes en peso)
3	9GDA/GMA 50/50	—	—	CGI184/CGI403 0,4/0,1
4	9GDA/GMA 50/50	—	—	CGI184/CGI403 0,4/0,1

Ej. C.: No.	Estabilizador (partes en peso)	material óptico	compuesto molecular (partes en peso)	compuesto de cromeno (partes en peso)	compuesto de espirooxazina (partes en peso)
3	—	CR39	—	(C) 5	—
4	—	CR39	—	(D) 5	—

Ej. C.: Ejemplo Comparativo

Tabla 7

Ej. No.	λ_{max} (nm)	Intensidad de desarrollo del color	velocidad de decoloración (min)	color desarrollado	uniformidad
6	610	0,66	1,3	Azul	○
7	470	0,60	1,9	Naranja	○
8	610	0,81	1,4	Azul	○
9	610	0,93	1,8	Azul	○
10	610	0,82	1,4	Azul	○
11	470 598	0,77 0,67	1,9 1,3	Ámbar	○
12	476 610	0,65 0,72	1,8 1,4	Gris	○
13	470 610	0,62 0,70	1,9 1,4	Gris	○
14	472 610	0,80 0,83	1,9 1,3	Gris	○
15	470 610	0,90 0,78	1,9 1,3	Marrón	○

5

Ej. No.	irregularidad del desarrollo del color	adherencia 1 (sustrato)	espesor de la película (μm)	adherencia 2 (recubrimiento duro)
6	○	○	15	○
7	○	○	15	○
8	○	○	18	○
9	○	Δ	20	Δ
10	○	○	32	○
11	○	○	40	○
12	○	○	28	○
13	○	○	25	○
14	○	○	40	○
15	○	○	41	○

Ej.: Ejemplo

10

15

20

Tabla 8

Ej. C. No.	λ_{max} (nm)	Intensidad de desarrollo del color	velocidad de decoloración (min)	color desarrollado	uniformidad
3	610	0,2	3,0	Azul	X
4	470	0,11	3,5	Naranja	X

5

Ej. No.	irregularidad del desarrollo del color	adherencia 1 (sustrato)	espesor de la película (μm)	adherencia 2 (recubrimiento duro)
3	X	X	17	X
4	X	X	14	X

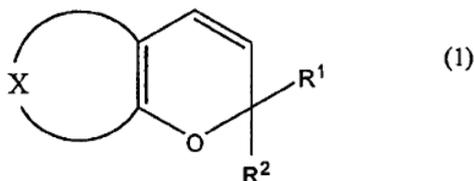
Ej. C.: Ejemplo Comparativo

- 10 La composición endurecible y la composición de recubrimiento que comprende un compuesto molecular de la presente invención presentan una solubilidad muy elevada en monómeros y similares, y se dispersan fácilmente en una matriz polimérica uniformemente en una concentración elevada, aprovechando dicha propiedad. Por lo tanto, en particular en aplicaciones que requieren poco espesor, por ejemplo, cuando se realiza una película delgada de un polímero fotocromático y se utiliza para controlar la luz, se puede aumentar el contenido del compuesto fotocromático,
- 15 con lo que resulta posible obtener una película delgada que presente un fotocromismo excelente.

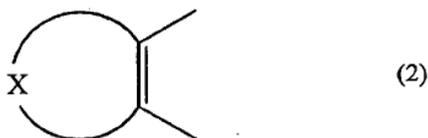
REIVINDICACIONES

1. Composición fotocromática obtenida mezclando entre sí (1) 100 partes en peso de un monómero polimerizable por radicales o un compuesto polimérico y (2) entre 0,01 y 20 partes en peso de un compuesto molecular de:

- un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (1):



en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,



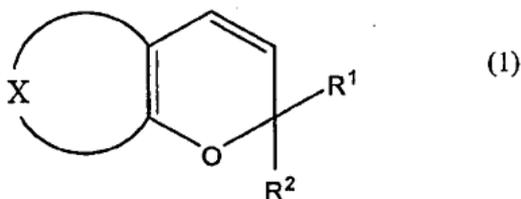
y
- un compuesto aromático con un peso molecular comprendido entre 70 y 150.

2. Composición según la reivindicación 1, que comprende además 10 partes o menos en peso de un compuesto fotocromático.

3. Composición según la reivindicación 1 que se obtiene mezclando entre sí 100 partes en peso del monómero polimerizable por radicales y entre 0,01 y 20 partes en peso del compuesto molecular, y comprende además entre 0,001 y 10 partes en peso de un iniciador de la fotopolimerización.

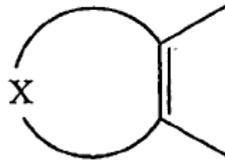
4. Composición de recubrimiento obtenida mezclando entre sí (1) 100 partes en peso de un monómero polimerizable por radicales, (2) entre 1 y 30 partes en peso de un compuesto molecular de un compuesto de cromeno y un compuesto aromático, o una combinación de dicho compuesto molecular y un compuesto fotocromático, y (3) entre 0,01 y 10 partes en peso de un iniciador de la fotopolimerización, siendo el número de partes en peso del componente inferior al número de partes en peso del componente (2); en la que el compuesto molecular es un compuesto molecular de

- un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (1),



en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,

5



(2)

,

10

y

- un compuesto aromático con un peso molecular comprendido entre 70 y 150.

15

5. Composición de recubrimiento según la reivindicación 4, en la que la cantidad de compuesto fotocromático es de 10 partes o menos en peso basándose en de 1 a 30 partes en peso del total del compuesto molecular y el compuesto fotocromático.

20

6. Material óptico fotocromático que es un producto endurecido de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

25

7. Procedimiento para producir un material óptico fotocromático, que comprende endurecer la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

30

8. Material óptico fotocromático que comprende un sustrato y una película de recubrimiento endurecida de la composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5 en por lo menos un lado del sustrato.

35

9. Material óptico fotocromático según la reivindicación 8, que es una lente fotocromática que comprende una lente como sustrato.

40

10. Procedimiento para producir un material óptico fotocromático, que comprende aplicar la composición de recubrimiento según cualquiera de las reivindicaciones 4 o 5 a por lo menos un lado de un sustrato y endurecer la película de recubrimiento mediante la luz, o la luz y el calor.

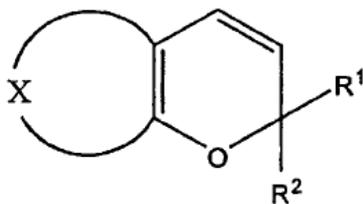
45

11. Procedimiento según la reivindicación 10, en el que se realiza el endurecimiento sin oxígeno molecular.

50

12. Compuesto molecular de:

- un compuesto de cromeno representado por la fórmula siguiente (1),

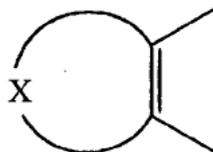


(1)

55

en la que cada uno de R^1 y R^2 son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,

60



(2)

,

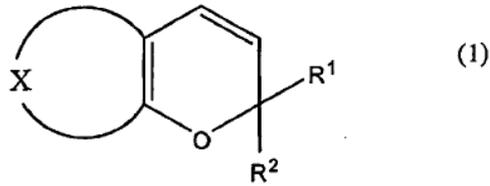
60

y

- un compuesto aromático con un peso molecular comprendido entre 70 y 150.

13. Procedimiento para producir un compuesto molecular, que comprende poner en contacto un compuesto aromático que presenta un peso molecular comprendido entre 70 y 150 con un compuesto de cromeno representado por la fórmula (1) en una disolución para precipitar un compuesto molecular del compuesto de cromeno y el compuesto aromático en forma de cristal,

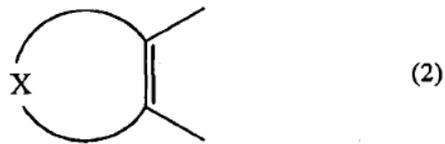
5



10

- 15 en la que cada uno de R¹ y R² son un grupo arilo sustituido o sin sustituir, o un grupo heterocíclico aromático sustituido o sin sustituir, y el grupo divalente representado por la fórmula siguiente (2) es un grupo orgánico policíclico condensado divalente que presenta un anillo de benceno condensado en el anillo de 2H-pirano de la fórmula anterior (1) y puede presentar un sustituyente,

20



25

FIG. 1

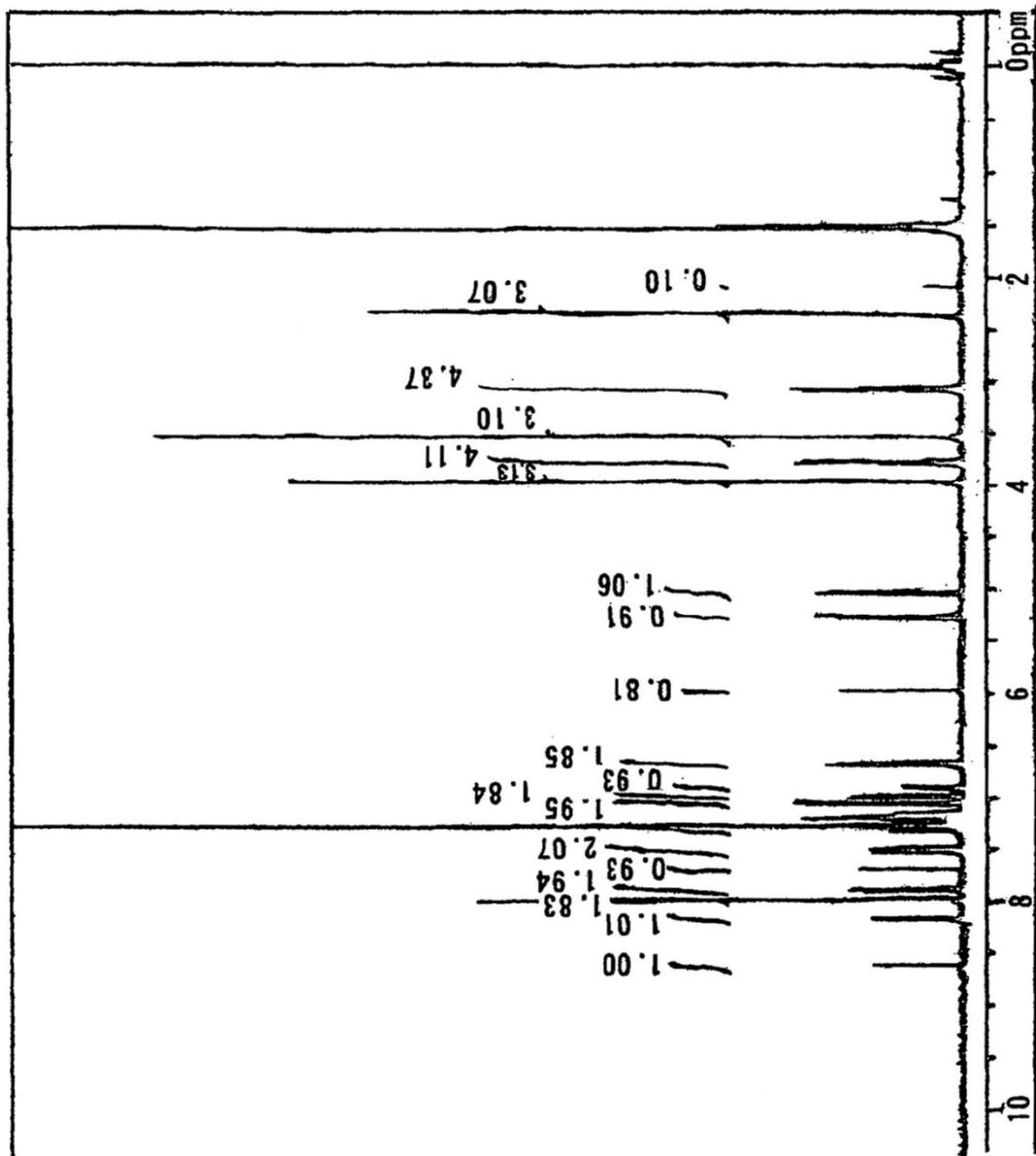


FIG. 2

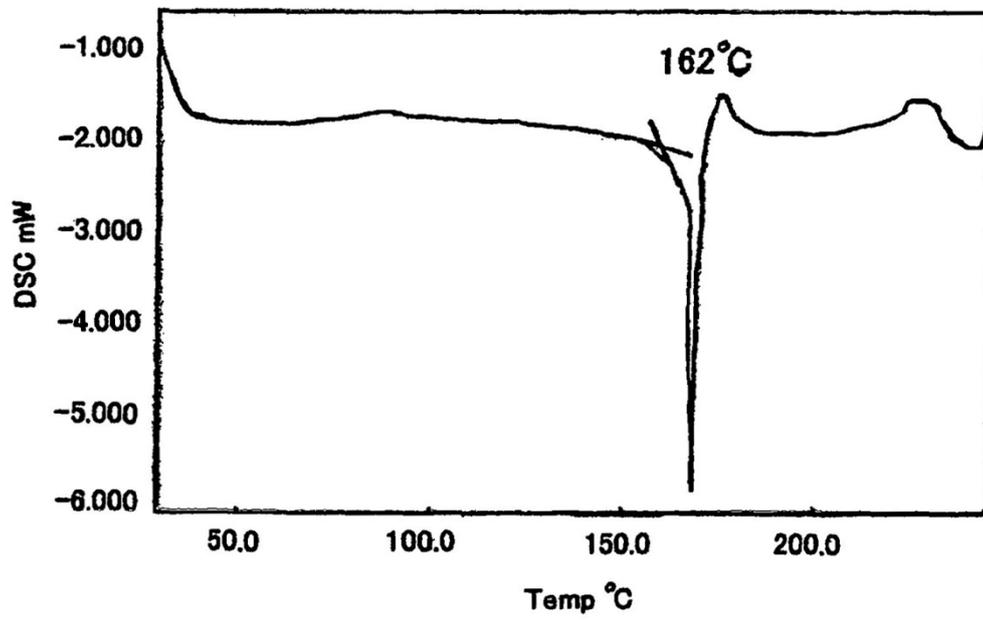


FIG. 3

