

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 541 101**

51 Int. Cl.:

C07D 495/10 (2006.01)

C07D 497/10 (2006.01)

C07D 513/10 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.03.2012 E 12754856 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.06.2015 EP 2684886**

54 Título: **Compuesto de cromeno**

30 Prioridad:

08.03.2011 JP 2011050730

09.06.2011 JP 2011128852

29.09.2011 JP 2011214010

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

16.07.2015

73 Titular/es:

TOKUYAMA CORPORATION (100.0%)

1-1 Mikage-cho

Shunan-shi, Yamaguchi 745-0053, JP

72 Inventor/es:

TAKENAKA, JUNJI;

MOMODA, JUNJI;

TERANISHI, KAZUHIRO;

TAKAHASHI, TOSHIAKI;

SANDO, MITSUYOSHI y

IZUMI, SHINOBU

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 541 101 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuesto de cromeno

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un compuesto novedoso de cromeno que es útil como compuesto fotocromático para lentes de gafas fotocromáticas.

10 **Antecedentes de la técnica**

15 El fotocromismo es la función reversible de un determinado compuesto que cambia de color con rapidez tras la exposición a la luz, que incluye luz ultravioleta, tal como, luz solar o luz de una lámpara de mercurio y vuelve a su color original cuando se pone en la oscuridad deteniendo su exposición a la luz. Un compuesto que tiene esta propiedad se denomina "compuesto fotocromático" y se usa como material para lentes de plástico fotocromáticas.

20 Para el compuesto fotocromático usado para este fin, se requieren las siguientes propiedades: (I) el grado de coloración en un intervalo de luz visible, antes de aplicar luz ultravioleta (que se denominará en lo sucesivo en el presente documento, como "coloración inicial"), debe ser bajo, (II) el grado de coloración tras la exposición a luz ultravioleta (que se denominará, en lo sucesivo en el presente documento, como "densidad óptica del color") debe ser alto, (III) la velocidad desde el momento en el que se inicia la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento en el que la densidad óptica del color alcanza la saturación (denominado, en lo sucesivo en el presente documento, como "sensibilidad de desarrollo del color") debe ser alta; (IV) la velocidad de detención de la aplicación de la luz ultravioleta hasta el momento que se vuelve a su estado original (que se denominará, en lo sucesivo en el presente documento, como "velocidad de decoloración") debe ser alta, (V) la durabilidad de repetición de esta función reversible debe ser alta, y (VI) la solubilidad en una composición de monómero que se convertirá en un material huésped después del curado del compuesto monocromático debe ser alta para que su dispersabilidad en el material huésped que se está usando llegue a ser alta.

30 Según el compuesto fotocromático que puede satisfacer estos requisitos, se conocen compuestos de cromeno que tienen una estructura indeno (2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como el esqueleto básico (hágase referencia a un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO99/15518 y un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO2001/60811).

35 Se prefiere que una lente de plástico fotocromática que comprende el compuesto fotocromático desarrolle un color de un matiz neutro, tal como, gris o pardo. Se obtiene un color de un matiz neutro, mezclando juntas varias clases de compuestos fotocromáticos que desarrollan diferentes colores. Más específicamente, puede obtenerse mezclando juntos un compuesto fotocromático de amarillo a rojo (compuesto amarillo) que tiene un máximo de absorción de 430 a 530 nm y un compuesto fotocromático de morado a azul (compuesto azul) que tiene un máximo de absorción de 550 a 650 nm.

45 Sin embargo, cuando el control de color se realiza por este método, aparecen diversos problemas debido a la diferencia en las propiedades fotocromáticas entre los compuestos que se han mezclado juntos. Por ejemplo, cuando la durabilidad de repetición del compuesto amarillo es menor que la del compuesto azul y la lente de plástico fotocromática se usa durante mucho tiempo, aparece un problema de que el color desarrollado gradualmente cambia a un color de un fuerte matiz azul.

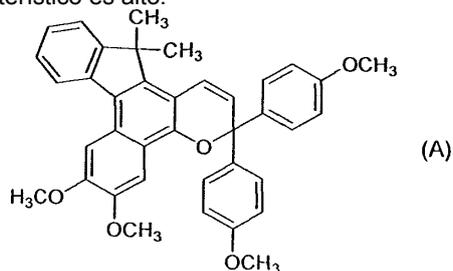
50 Además, cuando la sensibilidad de desarrollo del color y la velocidad de decoloración del compuesto amarillo son inferiores a las del compuesto azul, surge un problema, que el color durante el desarrollo tiene un fuerte matiz azul y el color durante la coloración tiene un fuerte matiz amarillo.

55 Se considera que este problema puede resolverse usando un compuesto individual que tiene dos o más máximos de absorción en el momento de la exposición y desarrolla un color de un matiz neutro (compuesto de doble pico). Se sabe que el compuesto amarillo es generalmente inferior en durabilidad a la del compuesto azul. Por consiguiente, un compuesto que tiene una densidad óptica del color amarillo más alta (que tiene un máximo de absorción de longitud de onda de 430 a 530 nm) que la densidad óptica del color azul (que tiene un máximo de absorción de longitud de onda de 550 a 650 nm) se desea como el compuesto de doble pico (la velocidad de la densidad óptica del color amarillo a la densidad óptica del color azul en el compuesto de doble pico puede denominarse en lo sucesivo en el presente documento, como "doble pico característico").

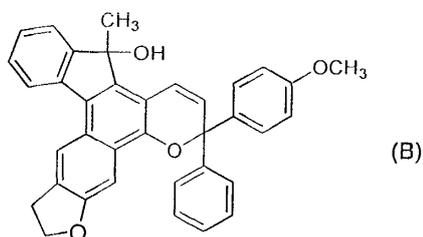
60 Como el compuesto fotocromático que tiene dos o más máximos de absorción en el momento del desarrollo del color (compuesto de doble pico), se conocen compuestos representados por las siguientes fórmulas (A) a (D).

65 Sin embargo, estos compuestos tienen espacio para la mejora de los siguientes puntos. Esto es, un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (A) (se refiere a un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO2001/19813) tiene una velocidad de decoloración inferior y durabilidad de repetición

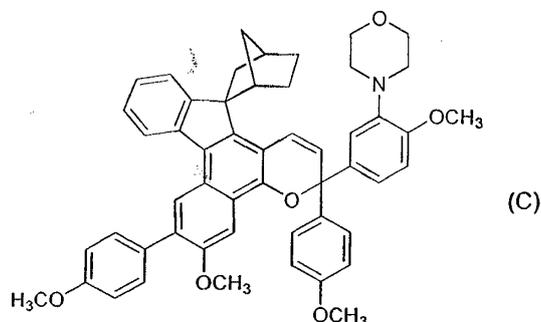
inferior aunque su doble pico característico es alto.



- 5 Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (B) (se refiere a un opúsculo del documento Internacional N° WO2003/044022) tiene un doble pico característico inferior con una absorción menor de 430 a 530 nm que una absorción de 550 a 650 nm.

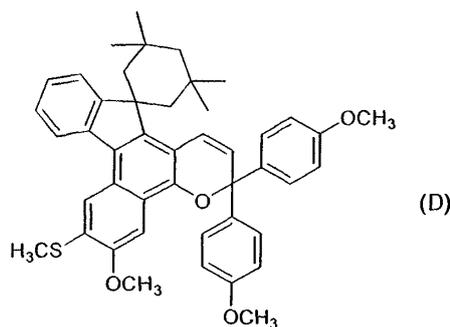


- 10 Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (C) (se refiere a un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO2005/028465) tiene una coloración inicial ligeramente fuerte puesto que el final de su espectro de absorción (denominado en lo sucesivo en el presente documento "final de la absorción") va más allá de 420 nm en el intervalo visible a pesar de que tiene un excelente doble pico característico y niveles prácticos de densidad óptica del color y velocidad de decoloración. Por consiguiente, este compuesto de cromeno tiene espacio para la mejora de este punto.
- 15



- 20 Un compuesto de cromeno representado por la siguiente fórmula (D) (se refiere a un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO2011/016582) tiene un doble pico característico excelente y niveles prácticos de densidad óptica del color y velocidad de decoloración. Sin embargo, las propiedades características requeridas para los compuestos fotocromicos se hacen cada vez más grande.

- 25 Dado que los requisitos para ambos de densidad óptica de color y velocidad de decoloración son particularmente altos, se desea la mejora adicional de los compuestos de cromeno anteriores, el documento N° WO2011/025056 desvela cromenos de fórmula (I) como compuestos fotocromicos para uso en artículos óptimos fotocromicos.



Divulgación de la invención

5 Por consiguiente, es un objeto de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que desarrolla un color de un matiz neutro y tiene propiedades fotocromicas mejoradas adicionales en comparación con los compuestos anteriores.

10 Esto es, es un objeto de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que tiene una coloración inicial pequeña, densidad óptica del color alta, velocidad de decoloración alta, está raras veces coloreada en el momento de la deterioración y raras veces experimenta la reducción de la densidad óptica del color cuando se usa repetidamente, esto es, excelente en la durabilidad de las propiedades fotocromicas. Es otro objeto de la presente invención proporcionar un compuesto de cromeno que pueda disolverse en una composición de monómero que se convertirá en un sustrato para artículos ópticos en una concentración alta.

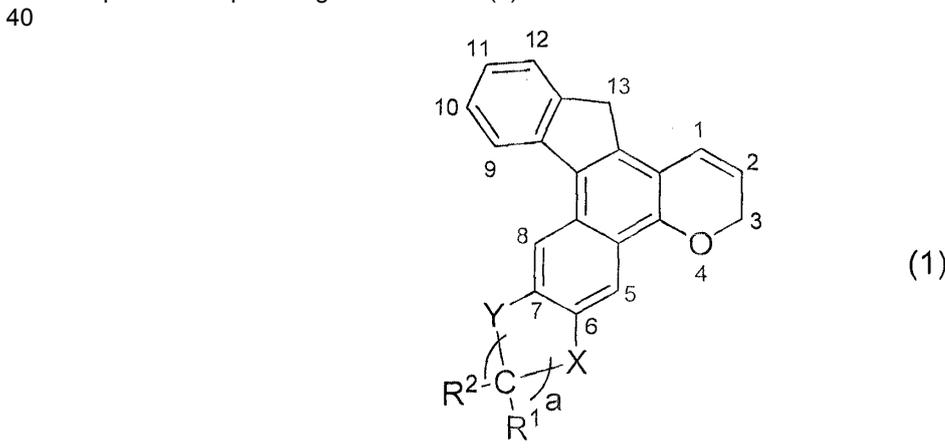
15 Es aun otro objeto de la presente invención proporcionar un compuesto de naftol novedoso para la fabricación de un compuesto de cromeno de la presente invención.

20 Otros objetos y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción.

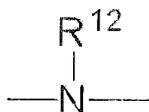
25 Se sabe que el doble pico característico puede mejorarse, el final de la absorción puede posicionarse en un intervalo de longitud de onda corta y la coloración inicial pueden reducirse mediante la mejora de la capacidad de donación de electrones de un sustituyente en la posición β y/o la posición 7 de una estructura de un indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano que se sabe que proporciona excelentes propiedades fotocromicas (introducción de un grupo donador de electrones que tiene una constante de Hammett σ_p de menos de 0). Mientras tanto, se sabe que a medida que la capacidad de donar electrones en la posición 6 y/o la posición 7 se hace más grande, la velocidad de decoloración se hace más pequeña, el desarrollo del color mediante calor a una temperatura ambiente sin exposición (este desarrollo del color se denominará en lo sucesivo en el presente documento, como "coloración inicial por termocromismo") se hace más fuerte y la durabilidad se hace menor.

30 Los inventores de la presente invención realizaron estudios intensivos para resolver los anteriores problemas y encontraron que, cuando un anillo hetero que tiene dos heteroátomos que incluyen al menos un átomo de azufre formado por dos átomos de carbono en la posición β y la posición 7 de la estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano, se obtiene un compuesto de cromeno que tiene una densidad óptica del color alta y una velocidad de decoloración alta mientras que se mantenía un doble pico característico alta y también poca coloración inicial por termocromismo. La presente invención se logró basándose en este hallazgo.

35 Esto es, en primer lugar, la presente invención es un compuesto de cromeno que tiene un esqueleto central representado por la siguiente fórmula (1).



En la fórmula anterior, uno o ambos de X e Y son átomos de azufre, y cuando uno de ellos es un átomo de azufre, el otro es un átomo de oxígeno o un grupo representado por la siguiente fórmula:



5 (R¹² es un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo),

10 R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está enlazado a un átomo de carbono enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi un o grupo arilo, R¹ y R² pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono miembros del anillo junto con un átomo de carbono enlazado al mismo y "a" es un número entero de 1 a 3.

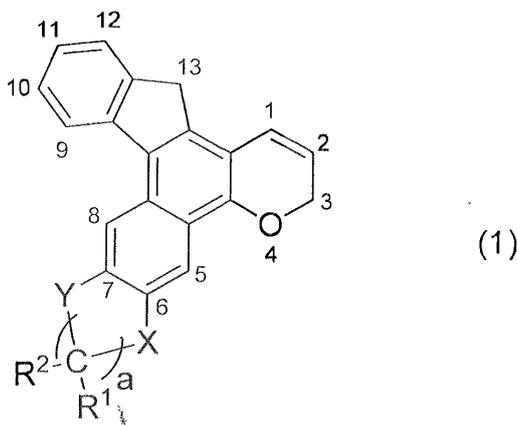
En segundo lugar, la presente invención es una composición curable fotocromática que comprende el compuesto de cromeno y los monómeros polimerizables.

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

25 Finalmente, la presente invención es un compuesto de naftol representado por la fórmula (5) que se da en lo sucesivo en el presente documento.

Mejor modo para llevar a cabo la invención

30 El compuesto de cromeno de la presente invención tiene una estructura indeno(2,1-f) nafto(1,2-b)pirano representada por la siguiente fórmula (1) como el esqueleto central.

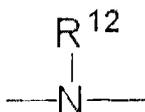


35 En el compuesto de la presente invención, un anillo hetero que tiene dos heteroátomos que incluyen al menos un átomo de azufre está condensado a los átomos de carbono en la posición 6 y la posición 7. Este compuesto era desconocido hasta ahora. El anillo hetero anterior introducido en la posición 6 y la posición 7 se describirá en el presente documento a continuación.

40 <X e Y>

Uno o ambos de X e Y son átomos de azufre. Cuando uno de ellos es un átomo de azufre, el otro es un átomo de oxígeno o un grupo representado por la siguiente fórmula.

45



5 En la fórmula anterior, R^{12} es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.

10 El grupo alquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo *terc*-butilo, grupo pentilo y grupo hexilo.

15 El grupo haloalquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomo de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen, grupo trifluorometilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

El grupo cicloalquilo anterior es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen, grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.

20 El grupo alcoxi anterior es preferentemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo *terc*-butoxi.

25 Son ejemplos del átomo de halógeno anterior, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.

El grupo aralquilo anterior es preferentemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen, grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y grupo naftilmetilo.

30 El grupo aralcoxi anterior es preferentemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen, grupo benciloxi y grupo naftilmetoxi.

35 El grupo ariloxi anterior es preferentemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen, grupo feniloxi y grupo naftiloxi.

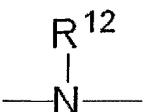
El grupo arilo anterior es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen, grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.

40 De 1 a 7 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo de benceno o naftaleno de cada uno del grupo aralquilo y el grupo arilo pueden estar sustituidos con el grupo hidroxilo anterior, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi o un átomo de halógeno

45 Aparte de estos, R^{12} es preferentemente un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo a medida que se obtiene un doble pico característico alto. Los ejemplos particularmente preferidos de R^{12} incluyen, un átomo de hidrógeno, un grupo metilo y un grupo etilo.

El compuesto de cromeno de la presente invención tiene poca coloración inicial cuando X es un átomo de azufre. El compuesto de cromeno de la presente invención tiene una durabilidad alta cuando Y es un átomo de azufre.

50 Cuando uno de X e Y es un átomo de oxígeno, el compuesto de cromeno de la presente invención tiene una velocidad de decoloración alta. Cuando uno de X e Y es un grupo representado por la siguiente fórmula, el compuesto de cromeno de la presente invención tiene una densidad óptica del color alta.



55 $\langle R^1 \text{ y } R^2 \rangle$

R^1 y R^2 son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo

- haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está enlazado a un átomo de carbono enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.
- 5 El grupo alquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo *terc*-butilo, grupo pentilo y grupo hexilo.
- 10 El grupo haloalquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen, grupo trifluorometilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.
- 15 El grupo cicloalquilo anterior es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen, grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.
- 20 El grupo alcoxi anterior es preferentemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo *terc*-butoxi.
- 25 El grupo amino anterior no se limita a un grupo amino (-NH₂), y uno o dos átomos de hidrógeno del grupo amino pueden estar sustituidos. Los ejemplos del sustituyente del grupo amino incluyen, grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos haloalquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, grupos arilo que tienen de 6 a 14 átomos de carbono y grupos heteroarilo que tienen de 4 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo amino incluyen, grupo amino, grupo monometilamino, grupo dimetilamino, grupo monoetilamino, grupo dietilamino, grupo monofenilamino y grupo difenilamino.
- 30 Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico anterior que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está enlazado a un átomo de carbono enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno incluyen grupos heterocíclicos alifáticos, tales como, grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino y grupo N-metilpiperazino, y grupos heterocíclicos aromáticos, tal como, grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un sustituyente. Un ejemplo preferido del sustituyente es un grupo alquilo. Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un sustituyente incluyen, el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo 2,6-dimetilpiperidino y el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.
- 35 El grupo alquilcarbonilo anterior es preferentemente un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxicarbonilo incluyen, grupo acetilo y grupo etilcarbonilo.
- 40 El grupo alcoxicarbonilo anterior es preferentemente un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxicarbonilo incluyen, grupo metoxicarbonilo y grupo etoxicarbonilo.
- 45 Son ejemplos del átomo de halógeno anterior, átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.
- 50 El grupo aralquilo anterior es preferentemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen, grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutilo y grupo naftilmetilo.
- 55 El grupo aralcoxi anterior es preferentemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen, grupo benciloxi y grupo naftilmetoxi.
- 60 El grupo ariloxi anterior es preferentemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen, grupo feniloxi y grupo naftiloxi.
- 65 El grupo arilo anterior es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen, grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.
- De 1 a 7 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo benceno o naftaleno de cada uno del grupo aralquilo, el grupo aralcoxi, el grupo ariloxi y el grupo arilo pueden estar sustituidos con el grupo hidroxilo anterior, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo o átomo de halógeno
- R¹ y R² pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono miembros del anillo junto con el

átomo de carbono enlazado al mismo. Los ejemplos del anillo alifático incluyen, anillo de ciclopentano, anillo de ciclohexano, anillo de cicloheptano y anillo de ciclooctano. El anillo alifático es de manera particular, a parte de estos, preferentemente un anillo de ciclohexano. De 1 a 6 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Para mejorar la resistencia al calor, el anillo alifático está preferentemente sustituido con un grupo alquilo, y ejemplos preferidos de los mismos anillo de 2,2-dimetilciclopentano, anillo de 2,2-dimetilciclohexano y anillo de 2,2,6,6-tetrametilciclohexano.

<R¹ y R² preferidos>

R¹ y R² en la presente invención son cada uno preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo arilo o grupo que forma un anillo junto con el átomo de carbono enlazado a R¹ y R². R¹ y R² son de manera particular, preferentemente lo mismo desde el punto de vista de la facilidad de síntesis.

Para lograr propiedades fotocromáticas excelentes, se prefiere que el compuesto de cromo de la presente invención debiera tener los R¹ y R² preferidos anteriores, como sustituyentes. R¹ y R² son de manera particular, preferentemente grupos voluminosos estéricos para mejorar la resistencia al calor de un artículo óptico que contiene el compuesto de cromo de la presente invención. La resistencia al calor de un artículo óptico se detallará a continuación en el presente documento.

Cuando un artículo óptico que contiene un compuesto orgánico, tal como, un compuesto de cromo (por ejemplo, una lente de plástico fotocromática) se mantiene a una temperatura alta de 100 °C o más alta durante mucho tiempo, se colorea gradualmente de amarillo o puede cambiar su color desarrollado (discolor) de acuerdo con las circunstancias. Se considera que esto es debido a que el compuesto orgánico contenido en el artículo óptico se deteriora por oxidación. Particularmente en un compuesto orgánico que contiene un átomo de azufre, se considera que el átomo de azufre es fácilmente oxidable para formar un sulfóxido (-SO-) o una sulfona (-SO₂-). Por consiguiente, la resistencia al calor usada en el presente documento puede denominarse también "resistencia a la oxidación". Cuando los inventores de la presente invención realizaron estudios intensivos para mejorar esta resistencia a la oxidación, encontraron que cuando el sustituyente voluminoso estérico o un sustituyente que reduce la densidad de los electrones en un átomo de azufre, tal como, un grupo arilo se usa como R¹ y R² en la presente invención, se mejora la resistencia a la oxidación del artículo óptico que contiene el compuesto de cromo de la presente invención y la estabilidad a una temperatura alta está enormemente mejorada. Se considera que a medida que el sustituyente es más voluminoso, el impedimento estérico se hace más grande con el resultado de que difícilmente sucede la reacción de degradación de un átomo de azufre, mejorando de ese modo la resistencia a la oxidación.

La voluminosidad del sustituyente puede estimarse obteniendo el área superficial de un átomo de azufre que puede comprobarse a partir de una posición en la que un átomo de oxígeno está enlazado a un átomo de azufre por medio de un software de dibujo de moléculas disponible en el mercado. Aunque el área superficial cambie en cada sustituyente, un sustituyente que reduce el área superficial puede mejorar eficazmente la resistencia al calor (resistencia a la oxidación). Por ejemplo, el área superficial de un átomo de azufre puede calcularse usando el ChemPropStd de ChemBio3D (Versión 11.0) de Cambridge Software Co., Ltd.

Además, cuando R¹ y R² son sustituyentes voluminosos, el doble pico característico también puede mejorarse además de la resistencia al calor anterior. Aunque la razón para esto es desconocida, cuando un sustituyente voluminoso, tal como, un grupo alquilo secundario o un grupo alquilo terciario se usa como R¹ y R², como se muestra en los Ejemplos, se obtienen también el efecto de mejorar el doble pico característico.

Para la razón anterior, R¹ y R² son preferentemente grupos voluminosos estéricamente para mejorar la resistencia al calor de un artículo óptico que contiene el compuesto de cromo de la presente invención.

El grupo alquilo es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo ramificado que tiene de 3 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos particularmente preferidos del grupo alquilo incluyen, grupo isopropilo, grupo isobutilo y grupo *tert*-butilo.

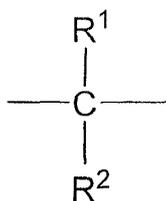
El grupo cicloalquilo es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, de manera particular, preferentemente grupo ciclopentilo o grupo ciclohexilo.

El grupo arilo es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 20 átomos de carbono. Este grupo arilo puede tener un sustituyente, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Más específicamente, el grupo arilo es preferentemente un grupo naftilo o un grupo fenilo y puede ser un grupo naftilo que tiene un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo fenilo que tiene un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono como sustituyente. Es de manera particular, preferentemente un grupo que tiene un grupo alquilo con 1 a 6 átomos de carbono en la posición *orto* de un grupo fenilo, más preferentemente un grupo 2-metilfenilo que tiene un grupo metilo en la posición *orto* de un grupo fenilo.

5 Cuando R¹ y R² forman un anillo junto con el átomo de carbono enlazado al mismo, el anillo formado es preferentemente un anillo alifático que tiene de 3 a 6 átomos de carbono Este anillo alifático puede tener un sustituyente, preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono Los ejemplos específicos de los mismos incluyen, anillo de ciclopentano, anillo de ciclohexano, anillo de ciclopentano que tiene un sustituyente con 1 a 6 átomos de carbono y anillo de ciclohexano que tiene un sustituyente con 1 a 6 átomos de carbono En el anillo de ciclohexano o en el anillo de ciclopentano, un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono puede estar enlazado a un átomo de carbono adyacente al átomo de carbono enlazado a R¹ y R². Es de manera particular, preferentemente un anillo que tiene dos grupos alquilo con 1 a 6 átomos de carbono enlazados al átomo de carbono El grupo alquilo como sustituyente es preferentemente un grupo metilo. Los ejemplos específicos del anillo alifático incluyen, anillo de 2,2-dimetilciclohexano, anillo de 2,2,6,6-tetrametilciclohexano, anillo de 2,2-dipietilciclopentano y anillo de 2,2,6,6-tetrametilciclopentano.

<"a">

15 "a" es un número entero de 1 a 3. Cuando "a" es 2 o más, una pluralidad de grupos representados por la siguiente fórmula pueden ser iguales o diferentes, "a" es preferentemente 1 o 2, de manera particular, preferentemente 1, como densidad óptica del color alta y velocidad de decoloración alta pueden obtenerse al mismo tiempo.

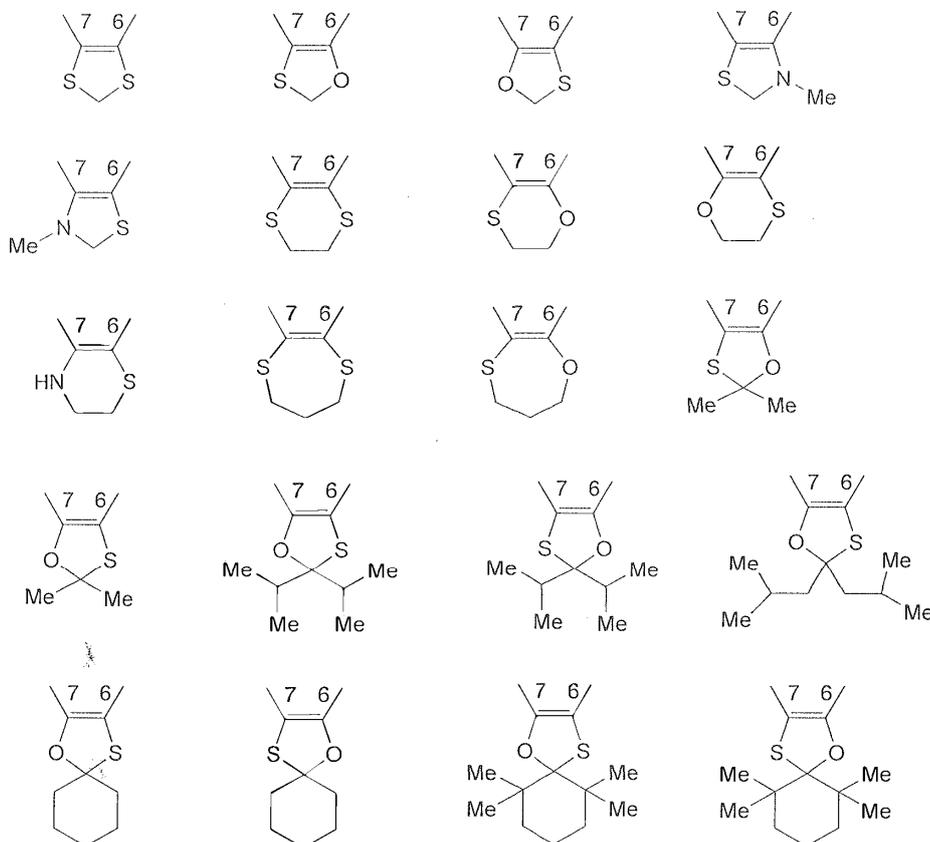


20

<anillo hetero preferido >

Los anillos de hetero particularmente preferidos se enumeran a continuación. En las siguientes fórmulas, los átomos de carbono en las posiciones representadas por 6 y 7 son los átomos de carbono en la posición 6 y la posición 7 en la fórmula anterior (1).

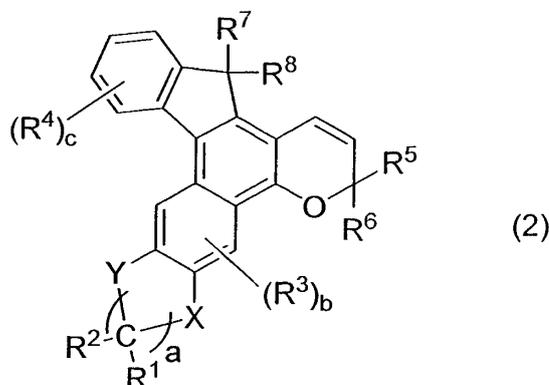
25



En las fórmulas químicas en este texto, de manera rutinaria, Me significa un grupo metilo.

<compuesto de cromo preferido>

5 Aparte de los compuestos de cromo de la presente invención, se prefiere un compuesto de cromo representado por la siguiente fórmula (2) puesto que desarrolla un color de un matiz neutro y tiene una densidad óptica de color alta, velocidad de decoloración alta y excelente durabilidad de las propiedades fotocromicas.



10 Los sustituyentes del compuesto de cromo representados por la fórmula anterior (2) se explicarán en el presente documento a continuación.

<X, Y, R¹, R² y "a">

15 X, Y, R¹, R² y "a" son como se definen en la fórmula (1) y se explican anteriormente.

<R³ y R⁴>

20 R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y está enlazado a un anillo de benceno (átomo de carbono) enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcocarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi, un grupo arilo, un grupo alquilitio, un grupo cicloalquilitio, un grupo arilitio o un grupo que tiene un enlace siloxano.

25 El grupo alquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo sec-butilo, grupo *terc*-butilo, grupo pentilo y grupo hexilo.

30 El grupo haloalquilo anterior es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y está sustituido con un átomo de flúor, un átomo de cloro o un átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen, grupo trifluorometilo, grupo tetrafluoroetilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

35 El grupo cicloalquilo anterior es preferentemente un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquilo incluyen, grupo ciclopropilo, grupo ciclobutilo, grupo ciclopentilo y grupo ciclohexilo.

40 El grupo alcoxi anterior es preferentemente un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxi incluyen, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n-propoxi, grupo isopropoxi, grupo n-butoxi, grupo sec-butoxi y grupo *terc*-butoxi.

45 El grupo amino anterior no se limita a un grupo amino (-NH₂), y uno o dos átomos de hidrógeno del grupo amino pueden estar sustituidos. Los ejemplos del sustituyente del grupo amino incluyen, grupos alquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos haloalquilo que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos alcoxi que tienen de 1 a 6 átomos de carbono, grupos cicloalquilo que tienen de 3 a 7 átomos de carbono, grupos arilo que tienen de 6 a 14 átomos de carbono y grupos heteroarilo que tienen de 4 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo amino incluyen, grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino

50 Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico anterior, que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlazado a un anillo de benceno enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, incluyen grupos heterocíclicos alifáticos, tales como, grupo morfolino, grupo piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino y grupo

N-metilpiperazino, y grupos heterocíclicos aromáticos, tal como, grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un sustituyente. Un ejemplo preferido del sustituyente es un grupo alquilo. Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un sustituyente incluyen, el grupo 2,6-dimetilmorfolino, el grupo 2,6-dimetilpiperidino y el grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino

5 El grupo alquilcarbonilo anterior es preferentemente un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilcarbonilo incluyen, grupo acetilo y grupo etilcarbonilo.

10 El grupo alcoxicarbonilo anterior es preferentemente un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxicarbonilo incluyen, grupo metoxicarbonilo y grupo etoxicarbonilo.

Son ejemplos del átomo de halógeno anterior, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

15 El grupo aralquilo anterior es preferentemente un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralquilo incluyen, grupo bencilo, grupo feniletilo, grupo fenilpropilo, grupo fenilbutiilo y grupo naftilmetilo.

20 El grupo aralcoxi anterior es preferentemente un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen, grupo benciloxi y grupo naftilmetoxi.

El grupo ariloxi anterior es preferentemente un grupo ariloxi que tiene de 6 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen, grupo feniloxi y grupo naftiloxi.

25 El grupo arilo anterior es preferentemente un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen, grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.

30 De 1 a 7 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del anillo de benceno o naftaleno de cada uno del grupo aralquilo, el grupo aralcoxi, el grupo ariloxi y el grupo arilo pueden estar sustituidos con el grupo hidroxilo anterior, el grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo heterocíclico, el grupo ciano, el grupo nitro, el grupo formilo, el grupo hidroxilcarbonilo, el grupo alquilcarbonilo, el grupo alcoxicarbonilo o un átomo de halógeno

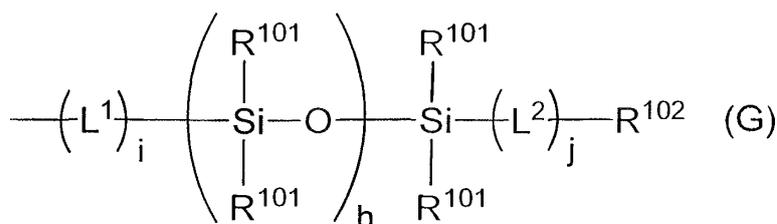
35 El grupo alquiltio anterior es preferentemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquiltio incluyen, grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo isopropiltio, grupo n-butiltio, grupo sec-butiltio y grupo t-butiltio.

40 El grupo cicloalquiltio anterior es preferentemente un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquiltio incluyen, grupo ciclopropiltio, grupo ciclobutiltio, grupo ciclopentiltio y grupo ciclohexiltio.

El grupo ariltio anterior es preferentemente un grupo ariltio que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariltio incluyen, grupo feniltio, grupo 1-naftiltio y grupo 2-naftiltio.

45 De 1 a 9 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno de cada uno del grupo ariltio y el grupo heteroariltio pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono o un átomo de halógeno

50 El grupo anterior que tiene un enlace siloxano debería tener un enlace Si-O y es preferentemente un grupo representado por la siguiente fórmula (G).



55 (en la que, los R¹⁰¹ son cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo arilo, R¹⁰² es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un grupo acrilóilo, un grupo metacrilóilo o un grupo vinilo, L¹ y L² son cada uno independientemente un grupo divalente, "h" es un número entero de 2 a 100, "i" es un número entero de 1 a 10, y "j" es un número entero de 1 a 10.)

En la fórmula anterior (G), el grupo alquilo, el grupo arilo, el grupo hidroxicarbonilo y el grupo haloalquilo son los mismos que los explicados anteriormente.

5 En la fórmula anterior (G), L¹ y L² son cada uno, un grupo divalente seleccionado entre el grupo alquileo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo fenileno (-O-), un átomo de oxígeno (-O-), un átomo de azufre (-S-) y un grupo carbonilo (-C(=O)-).

"h" es un número entero de 2 a 100, indicativo del número de unidades de siloxano en la fórmula anterior (G).

10 "i" y "j" son cada uno un número entero de 1 a 10, indicativo de los números de grupos divalentes L¹ y L² respectivamente. Cuando "i" o "j" es un número entero de 2 o más, una pluralidad de L¹ o una pluralidad de L² pueden ser iguales o diferentes.

15 "b" es un número entero de 0 a 2, indicativo del número de R³. Cuando "b" es 2, dos R³ pueden ser iguales o diferentes, "c" es un número entero de 0 a 4, indicativo del número de R⁴. Cuando "c" es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R⁴ puede ser igual o diferente.

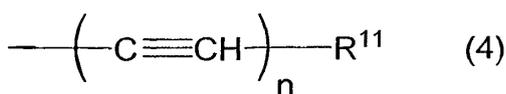
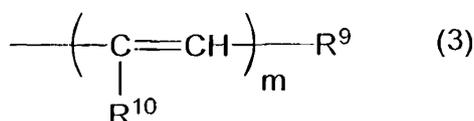
20 Aparte de los grupos anteriores, R³ es preferentemente un sustituyente pequeño estéricamente, a medida que se obtiene una velocidad de decoloración alta. Particularmente preferido, R³ es un átomo de hidrógeno ("b" = 0).

25 Mientras tanto, R⁴ es preferentemente un átomo de hidrógeno ("c" = 0), un grupo haloalquilo o un grupo ciano a medida que se obtiene una velocidad de decoloración alta. Los ejemplos preferidos de R⁴ incluyen, un átomo de hidrógeno, un grupo trifluorometilo y un grupo ciano. Para obtener una velocidad de decoloración más alta, R⁴ está preferentemente enlazado al átomo de carbono en la posición 11.

30 Incluso cuando existan una pluralidad de R³ y una pluralidad de R⁴, los R³ y R⁴ preferidos son los mismos que los explicados anteriormente.

<R⁵ y R⁶>

30 R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (3), un grupo representado por la siguiente fórmula (4), un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo alquilo.



35 R⁹ en la fórmula anterior (3) es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. El grupo arilo es el mismo que el explicado para R³ y R⁴.

40 El grupo heteroarilo anterior no está particularmente limitado, pero es preferentemente un grupo heteroarilo que comprende un anillo aromático que tiene de 5 a 7 miembros del anillo y que contiene de 1 a 2 átomos de oxígeno, átomos de nitrógeno o átomos de azufre o un anillo condensado del mismo con un anillo de benceno. El grupo heteroarilo está enlazado al anillo de benceno del esqueleto básico por medio de un átomo de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen, grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofuranilo y grupo benzopirrolinilo.

45 De 1 a 7 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno del grupo heteroarilo pueden estar sustituidos con el grupo hidroxilo anterior, el grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno y enlazado a un grupo heteroarilo por medio del átomo de nitrógeno, el grupo ciano, el grupo nitro, el grupo formilo, el grupo hidroxicarbonilo, el grupo alquilcarbonilo, el grupo alcoxicarbonilo o un átomo de halógeno

50 R¹⁰ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno. Los ejemplos preferidos del grupo alquilo incluyen, grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo. Son ejemplos del átomo de halógeno, un átomo de flúor, un átomo de cloro, un átomo de bromo y un átomo de yodo.

55 "m" es un número entero de 1 a 3. "m" es preferentemente 1, desde el punto de vista de la adquisición de los

materiales de partida.

Los ejemplos preferidos del grupo representado por la fórmula anterior (3) incluyen, grupo fenil-etenoilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etenoilo, grupo (4-morfolinofenil)-etenoilo, grupo (4-piperidinofenil)-etenoilo, grupo (4-metoxifenil)-etenoilo, grupo (2-metoxifenil)-etenoilo, grupo fenil-1-metiletenoilo, grupo (4-metoxifenil)-1-metiletenoilo, grupo fenil-1-fluoroetenoilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetenoilo, grupo 2-tienil-etenoilo, grupo 2-furil-etenoilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etenoilo, grupo 2-benzotienil-etenoilo, grupo 2-benzofuranil-etenoilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etenoilo.

En la fórmula anterior (4), R^{11} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Se entiende que estos grupos son los mismos que los explicados para R^9 . "n" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de la facilidad adquisición de los materiales de partida, "n" es preferentemente 1.

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

Ejemplos del grupo arilo o del grupo alquilo representado por R^5 y R^6 son los mismos que los explicados para R^3 y R^4 .

Ejemplos del grupo heteroarilo representado por R^5 y R^6 son los mismos que los explicados para R^9 .

R^5 y R^6 pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono enlazado al mismo. Los ejemplos preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen, anillo de adamantano, anillo de bicliclononano, anillo de norbornano y anillo de fluoreno.

Para el compuesto de cromeno de la fórmula anterior (2), para exhibir particularmente propiedades fotocromicas excelentes (doble pico característico y velocidad de decoloración), al menos uno, preferentemente ambos de R^5 y R^6 son grupos arilo o grupos heteroarilo. Además, al menos uno, preferentemente ambos de R^5 y R^6 son cada uno, cualquiera de los siguientes grupos (i) a (iii):

- (i) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o un grupo alcoxi como sustituyente;
- (ii) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como sustituyente;
- (iii) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como un átomo de hetero miembro del anillo y está enlazada a un grupo arilo o un grupo heteroarilo por medio del átomo de nitrógeno como sustituyente; y
- (iv) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo con un enlace siloxano como sustituyente.

Las posiciones y el número total de sustituyentes sustituidos el grupo arilo o el grupo heteroarilo de (i) a (iv) no están particularmente limitados. Para exhibir propiedades fotocromicas excelentes, cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, preferentemente, la posición de sustitución es la posición 3 o la posición 4, y el número de sustituyentes es 1. Un grupo que tiene un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlazado a un anillo de benceno enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno o un grupo arilo sustituido en la posición 3 o la posición 4 del grupo fenilo es particularmente preferido.

Los ejemplos preferidos de este grupo arilo incluyen, grupo 4-metilfenilo, grupo 4-metoxifenilo, grupo 3,4-dimetoxifenilo, grupo 4-n-propoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)fenilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)fenilo, grupo 4-morfolinofenilo, grupo 4-piperidinofenilo, grupo 3-(N,N-dimetilamino)fenilo y grupo 4-(2,6-dimetilpiperidino)fenilo.

Las posiciones y el número total de sustituyentes sustituidos del grupo heteroarilo de (i) a (iv) no están particularmente limitados. El número de los sustituyentes es preferentemente 1. Los ejemplos preferidos del grupo heteroarilo incluyen, grupo 4-metoxitienilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)tienilo, grupo 4-metilfurilo, grupo 4-(N,N-dietilamino)furilo, grupo 4-(N,N-difenilamino)tienilo, grupo 4-morfolinopirrolinilo, grupo 6-piperidinobenzotienilo y grupo 6-(N,N-dimetilamino)benzofuranilo.

(R^7 y R^8)

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

El grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo alquilcarbonilo, el grupo alcoxicarbonilo, el átomo de halógeno, el grupo aralquilo, el grupo aralcoxi, el grupo ariloxi y el grupo arilo son los

mismos que los explicados para R³ y R⁴.

El grupo alcoxilquilo anterior es preferentemente un grupo alcoxilquilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos de los mismos incluyen, grupo metoximetilo, grupo metoxietilo, grupo metoxi-n-propilo, grupo metoxi-n-butilo, grupo etoxietilo y grupo n-propoxipropilo.

R⁷ y R⁸ puede formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono miembros del anillo, un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo alifático anterior, un anillo hetero que tiene de 3 a 20 átomos miembros del anillo o un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo hetero anterior, junto con el átomo de carbono enlazado al mismo en la posición 13.

Los ejemplos del anillo alifático anterior incluyen, anillo de ciclopentano, anillo de ciclohexano, anillo de ciclooctano, anillo de cicloheptano, anillo de norbornano, anillo de biclonoanano y anillo de adamantano.

Los ejemplos de los anillos policíclicos condensados anteriores que tienen un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo alifático anterior incluyen anillo de fenantreno.

Los ejemplos de los anillos hetero anteriores incluyen, anillo de tiofeno, anillo de furano y anillo de piridina.

Los ejemplos de los anillos policíclicos condensados que tienen un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo hetero anterior incluyen, anillo de fenilfurano y anillo de bifeniltiofeno.

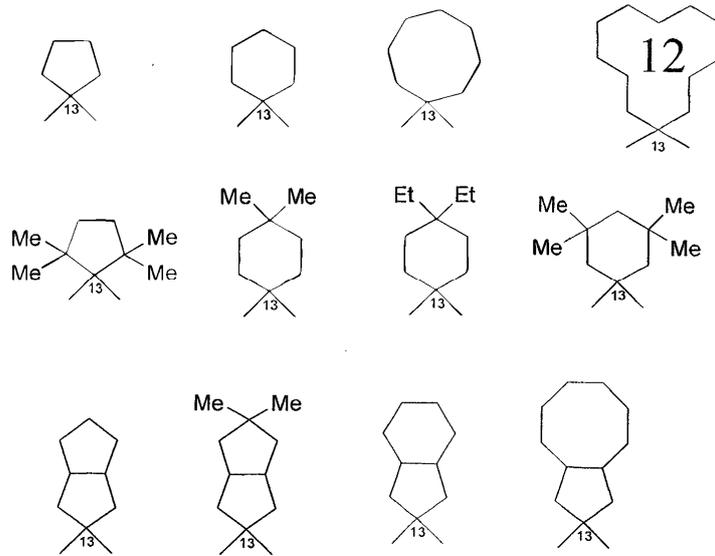
<R⁷ y R⁸ particularmente preferidos>

En la presente invención, los sustituyentes preferidos de R⁷ y R⁸ son cada uno un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo alcoxi o un grupo que forma un anillo junto con el átomo de carbono enlazado al mismo en la posición 13. Un ejemplo del grupo alquilo es un grupo metilo y un ejemplo del grupo alcoxi es un grupo metoxi. Para reducir la coloración inicial mediante termocromismo e incrementar la velocidad de decoloración mientras que se retenía la característica de doble pico, a partir de los sustituyentes preferidos anteriores, R⁷ y R⁸ son preferentemente sustituyentes que forman un anillo junto con el átomo de carbono enlazado al mismo en la posición 13. Son más preferentemente sustituyentes que forman el anillo alifático anterior o el anillo policíclico condensado anterior que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo alifático anterior en la medida que, en particular, la velocidad de decoloración llegue a ser alta. Son de manera particular, preferentemente sustituyentes que forman el anillo alifático anterior en la medida que se reduzca la coloración inicial por termocromismo.

El anillo alifático formado por R⁷ y R⁸ es de manera particular, preferentemente un anillo de hidrocarburo alifático sin sustituir o un anillo de hidrocarburo alifático que tiene al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en el grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo aralquilo, el grupo arilo y un átomo de halógeno. El grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo aralquilo, el grupo arilo y el átomo de halógeno son los mismos que los que se explican para R³ y R⁴.

Los ejemplos más preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen, anillos monocíclicos, tales como, anillo de ciclohexano, anillo de ciclooctano y anillo de cicloheptano, anillos bicíclicos, tales como, anillo de norbornano, anillo de biciclo[3,2,1]octano, anillo de biciclo[4,2,0]octano, anillo de biciclo[3,3,0]octano, anillo de biciclo[3,3,1]nonano, anillo de biciclo[4,3,0]nonano y anillo de biciclo[6,3,0]undecano, anillos tricíclicos, tal como, anillo de adamantano y anillos obtenidos por sustitución de estos anillos con al menos un grupo alquilo inferior que tiene 4 o menos átomos de carbono, tal como, grupo metilo. Aparte de estos, los anillos monocíclicos o anillos bicíclicos exhiben particularmente un efecto excelente en la medida que se reduzca la coloración inicial por termocromismo mientras que se conserva el doble pico característico alto y la velocidad de decoloración alta.

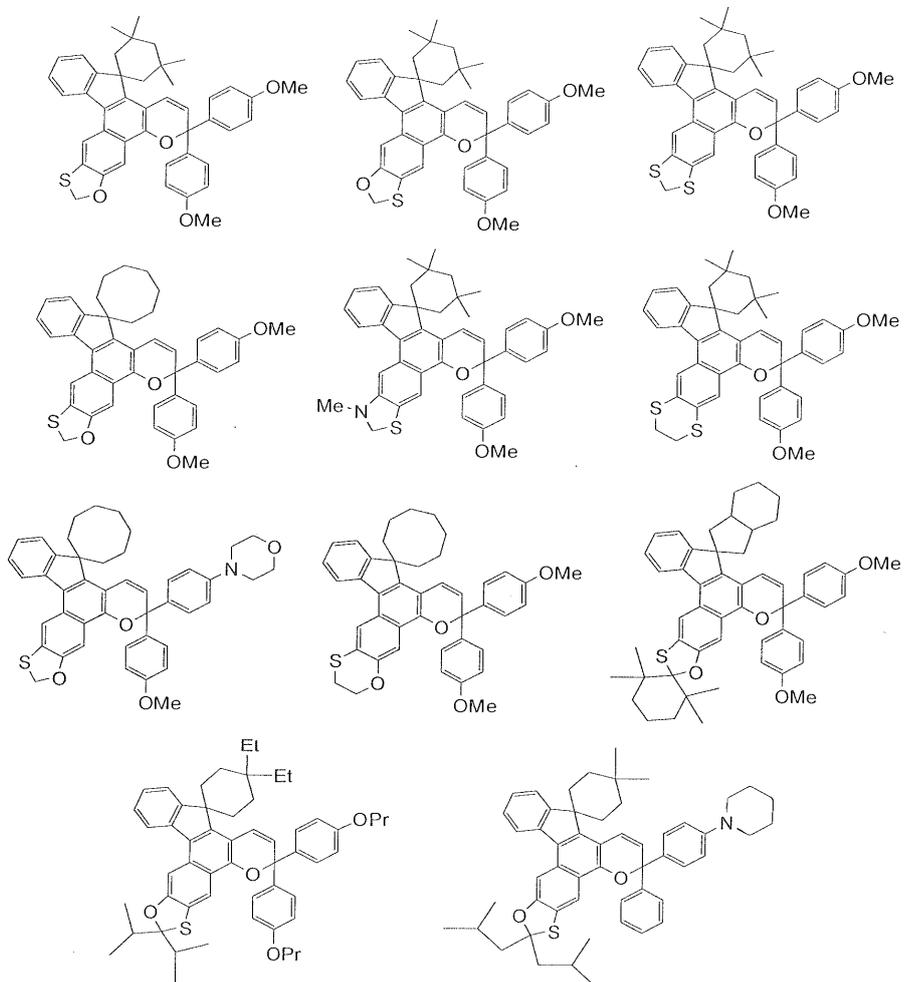
En la presente invención, los ejemplos típicos más preferidos del anillo monocíclico formados por la unión de R⁷ y R⁸ incluyen, anillos representados por las siguientes fórmulas. En las siguientes fórmulas, el átomo de carbono representado por 13 es el átomo de carbono en la posición 13.



5 Aparte de los anillos monocíclicos anteriores, un anillo de ciclooctano, un anillo de 3,3,5,5-tetrametilciclohexano, un anillo de 4,4-dietilciclohexano, un anillo de 4,4-dimetilciclohexano y un anillo de biciclo[4,3,0]nonano son los más preferidos.

<compuesto de cromeno particularmente preferido>

10 Los ejemplos de cromeno particularmente preferidos del compuesto de cromeno en la presente invención incluyen los siguientes compuestos.



En las fórmulas químicas de este texto que incluyen las fórmulas anteriores, Me representa un grupo metilo, Et representa un grupo etilo, y Pr representa un grupo propilo.

(identificación del compuesto de cromeno>

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

10 (1) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN ¹H) del compuesto de cromeno, aparecen picos basados en un protón aromático y un protón de alqueno a una δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm y aparecen picos basados en los protones de un grupo alquilo y un grupo alquileo a una δ de aproximadamente 0,5 a 4,9 ppm. Mediante la comparación de estas intensidades espectrales relativamente, puede conocerse el número de los protones de los enlaces. En la fórmula anterior (1), cuando un anillo hetero que contiene X e Y es un anillo de 5 miembros (es decir, a = 1) y R¹ y/o R² son/es un átomo de hidrógeno, el pico del átomo de hidrógeno cambia a un campo magnético inferior del habitual y aparecen a una δ de aproximadamente 5,0 a 6,0 ppm.

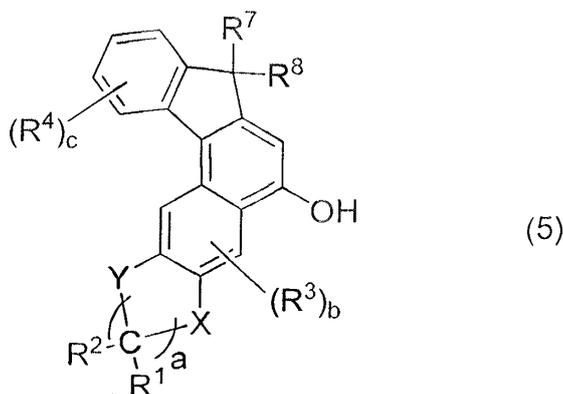
20 (2) La composición de un producto correspondiente puede determinarse por análisis elemental.

25 (3) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de ¹³C (RMN ¹³C) del compuesto de cromeno, aparece un pico basándose en el carbono de un grupo de hidrocarburo aromático a una δ de aproximadamente 110 a 160 ppm, aparecen picos basados en los carbonos de un alqueno y un alquino a una δ de aproximadamente 80 a 140 ppm, y aparecen picos basados en los carbonos de un grupo alquilo y un grupo alquileo a una δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

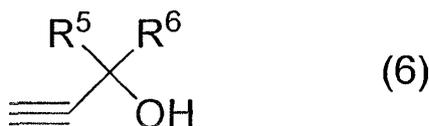
<producción del compuesto de cromeno>

30 El proceso para producir el compuesto de cromeno de la presente invención no está limitado particularmente y puede ser cualquier proceso sintético. Por ejemplo, el compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (2) puede producirse ventajosamente por el siguiente proceso.

35 Esto es, el compuesto de cromeno puede producirse ventajosamente haciendo reaccionar un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (5) con un compuesto de alcohol propargílico representado por la siguiente fórmula (6) en presencia de un catalizador ácido.



40 (En la fórmula anterior, X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, "a", "b" y "c" son como se definen en la fórmula anterior (2).)



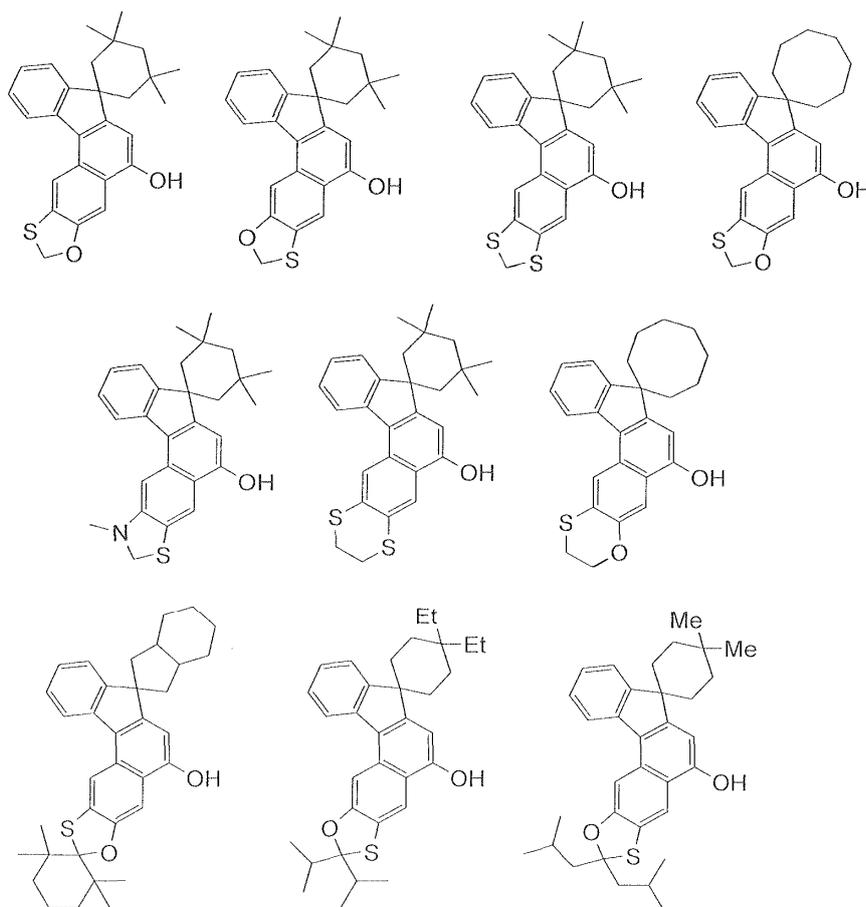
(En la fórmula anterior, R⁵ y R⁶ son como se definen en la fórmula anterior (2).)

45 La relación de reacción del compuesto de naftol al compuesto de alcohol propargílico se selecciona entre un amplio intervalo, preferentemente un intervalo de 1:10 a 10:1 (relación molar). Se usa ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida como el catalizador de ácido en una cantidad de 0,1 a 10 partes por peso basándose en 100 partes por peso del total del compuesto de naftol y el compuesto de alcohol propargílico. La temperatura de reacción es preferentemente de 0 a 200 °C. Un disolvente orgánico aprótico, tal

como, N-metilpirrolidona, dimetil formamida, tetrahidrofurano, benceno o tolueno se usa preferentemente como disolvente. El método de purificación del producto obtenido a través de la reacción anterior no está particularmente limitado. Por ejemplo, el producto obtenido puede purificarse llevando a cabo purificación en columna sobre gel de sílice y recristalización adicional.

5 El compuesto de naftol representado por la fórmula anterior (5) se proporciona como un compuesto novedoso mediante la presente invención. En la fórmula (5), X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, "a", "b" y "c" son como se definen en la fórmula anterior (2). Por consiguiente, debe entenderse que la explicación anterior de la fórmula (2) se aplica directamente a estos grupos y partes.

10 En la presente invención, los ejemplos preferidos del compuesto de naftol representado por la fórmula (5) incluyen los siguientes compuestos.

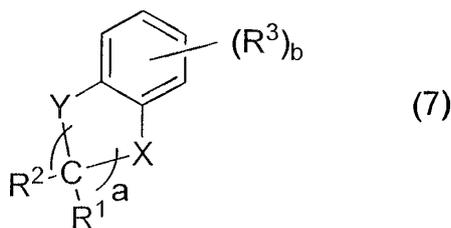


15 Los compuestos de naftol habituales pueden sintetizarse de acuerdo con métodos de reacción descritos en, por ejemplo, trabajos de investigación, tales como, Journal of Organic Chemistry 69(10)3282-3293; 2004, Synthetic Communications 23(16)2241-2249(1993) y el documento N° WO02/60881.

20 <método de síntesis del compuesto de naftol>

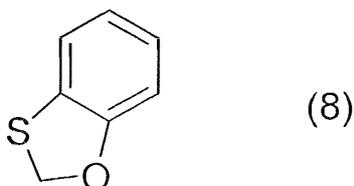
Aunque el método de síntesis del compuesto de naftol representado por la fórmula anterior (5) no está limitado particularmente, el compuesto de naftol puede sintetizarse de la siguiente manera, por ejemplo.

25 Para empezar, un compuesto de benceno representado por la siguiente fórmula (7) puede adquirirse como un producto comercial o puede sintetizarse basándose en el siguiente documento.

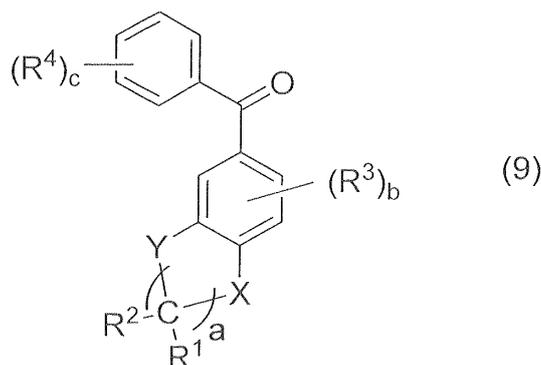


En la fórmula anterior (7), X, Y, R¹, R², R³, "a" y "b" son como se definen en la fórmula anterior (2).

- 5 Por ejemplo, un compuesto de benceno representado por la siguiente fórmula (8) puede sintetizarse de acuerdo con un método de reacción descrito en trabajos de investigación, tal como, Tetrahedron 59(24). 4383-4388 (2003).

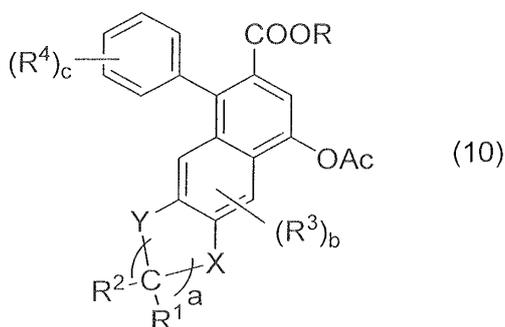


- 10 Posteriormente, se hace reaccionar al compuesto (7) como material de partida con cloruro de ácido para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (9).

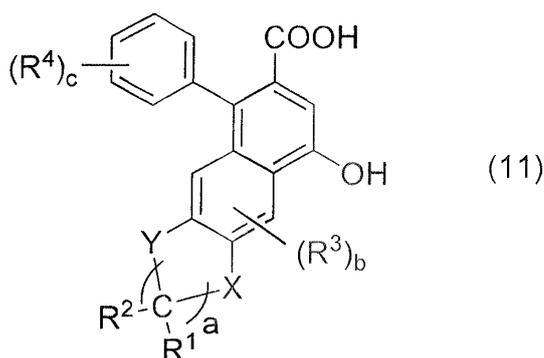


- 15 En la fórmula anterior (9), R⁴ y "c" son como se definen en la fórmula anterior (2).

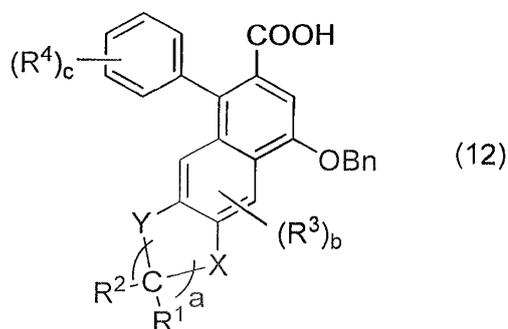
Además, el compuesto anterior (9) se somete a una reacción de Stobbe y una reacción de ciclación para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (10).



- 20 En el compuesto de la fórmula (10), R es un grupo obtenido a partir de un compuesto diéster usado en la reacción de Stobbe. Después, el compuesto (10) se hidroliza usando un álcali o un ácido para obtener un ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (11).



5 Este ácido carboxílico representado por la fórmula (11) se bencila usando una base tal como carbonato potásico y cloruro de bencilo y después se hidroliza usando un álcali o un ácido para obtener un ácido carboxílico que está representado por la siguiente fórmula (12) y cuyo grupo hidroxilo es bencilo (Bn) protegido.



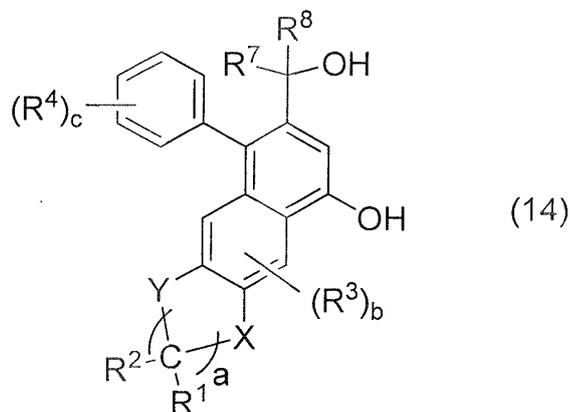
10 Este ácido carboxílico protegido por bencilo, representado por la fórmula anterior (12) se convierte en una amina mediante un método, tal como, transposición de Curtius, transposición de Hofmann o transposición de Lossen y se prepara una sal de diazonio a partir de la amina. Esta sal de diazonio se convierte en un bromuro a través de una reacción de Sandmeyer o similar, y el bromuro obtenido se hace reaccionar con magnesio o litio para preparar un reactivo de metal orgánico. Este reactivo de metal orgánico se hace reaccionar con una cetona representada por la siguiente fórmula (13) de -10 a 70 °C en un disolvente orgánico durante 10 minutos a 4 horas para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (14).

15



(En la fórmula anterior, R⁷ y R⁸ son como se definen en la fórmula anterior (2).)

20



25 El compuesto de naftol de la fórmula (5) anterior de interés, puede sintetizarse haciendo reaccionar este compuesto (14) de 10 a 120 °C durante 10 minutos a 2 horas en una condición neutra a ácida para espironizar el alcohol. En esta reacción, la relación de reacción del reactivo de metal orgánico anterior a la cetona representada por la fórmula

anterior (13) se selecciona entre un amplio intervalo, preferentemente un intervalo de 1:10 a 10:1 (relación molar). La temperatura de reacción es preferentemente de -10 a 70 °C. Un disolvente orgánico aprótico, tal como, éter dietílico, tetrahidrofurano, benceno o tolueno se usa preferentemente como disolvente. La espiroización del alcohol en una condición neutra a ácida se lleva a cabo preferentemente usando un catalizador ácido, tal como, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluenosulfónico o alúmina ácida. El catalizador ácido se usa preferentemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes por peso, basándose en 100 partes por peso del alcohol. Para esta espiroización, se usa un disolvente, tal como, tetrahidrofurano, benceno o tolueno.

(compuesto de alcohol propargílico)

El compuesto de alcohol propargílico representado por la fórmula (6) anterior puede sintetizarse por diversos métodos. Por ejemplo, puede sintetizarse fácilmente haciendo reaccionar un compuesto de cetona con un compuesto de acetileno metal, tal como, acetiluro de litio.

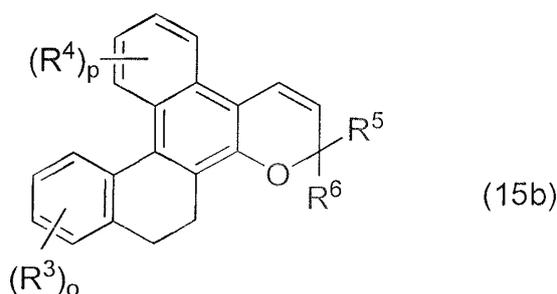
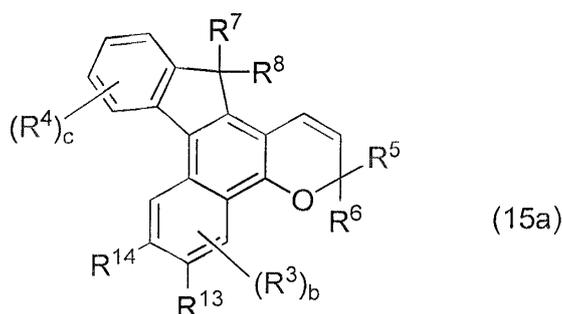
El compuesto de cromeno de la presente invención se obtiene haciendo reaccionar el compuesto de naftol anterior con el compuesto de alcohol propargílico. El compuesto de cromeno obtenido se disuelve bien en un disolvente orgánico para propósito general, tal como, tolueno, cloroformo o tetrahidrofurano. Cuando el compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (1) se disuelve en tal disolvente, la solución obtenida es casi acromática y transparente y exhibe una excelente función fotocromica que desarrolla rápidamente un color tras la exposición a la luz solar o la radiación ultravioleta y reversiblemente vuelve a su estado acromático original por el bloqueo de la luz.

(combinación con otro compuesto fotocromico>

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de un matiz neutro por sí mismo, puede usarse junto con otro compuesto fotocromico para obtener diversos colores requeridos como lente fotocromica. El compuesto de cromeno de la presente invención exhibe un excelente efecto. Por consiguiente, incluso cuando el compuesto de cromeno se mezcla con otro compuesto fotocromico para llevar a cabo el control del color, la composición fotocromica obtenida exhibe un excelente efecto de lente. Por consiguiente, cualquier compuesto conocido puede usarse como el compuesto fotocromico para su combinación. Los ejemplos del compuesto fotocromico incluyen, fulgida, fulgimida, espirooxazina y cromeno. Aparte de este, se prefiere particularmente un compuesto de cromeno porque puede mantener un color uniformemente en el momento de desarrollo de color y decoloración, puede suprimir una deriva del color en el momento del desarrollo del color debido al deterioro de las propiedades fotocromicas y puede reducir adicionalmente la coloración inicial.

Esto es, combinando el compuesto de cromeno de la presente invención con otro compuesto de cromeno que tiene una sensibilidad de desarrollo del color alta, velocidad de decoloración alta y poca coloración inicial como el compuesto de cromeno anterior, puede obtenerse una composición fotocromica que mantiene un color uniformemente en el momento del desarrollo del color y decoloración y proporciona una transparencia alta.

Los ejemplos preferidos del compuesto de cromeno para su combinación, incluyen compuestos de cromeno representados por las siguientes fórmulas (15a) y (15b).



En la fórmula anterior (15a), R³, R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ y R⁸ son como se definen en la fórmula anterior (2).

R¹³ y R¹⁴ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlazado a un anillo de benceno enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcóxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi, un grupo arilo, un grupo alquiltio, un grupo cicloalquiltio o un grupo ariltio.

El grupo alquilo, el grupo haloalquilo, el grupo cicloalquilo, el grupo alcoxi, el grupo amino, el grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlazado a un anillo de benceno enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, el grupo ciano, el grupo nitro, el grupo formilo, el grupo hidroxicarbonilo, el grupo alquilcarbonilo, el grupo alcóxicarbonilo, el átomo de halógeno, el grupo aralquilo, el grupo aralcoxi, el grupo ariloxi y el grupo arilo representado por R¹³ y R¹⁴ son los mismos que los que se explican para R¹ y R².

El grupo alquiltio anterior representado por R¹³ y R¹⁴ es preferentemente un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquiltio incluyen, grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo isopropiltio, grupo n-butiltio, grupo sec-butiltio y grupo *terc*-butiltio.

El grupo cicloalquiltio anterior es preferentemente un grupo cicloalquiltio que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquiltio incluyen, grupo ciclopropiltio, grupo ciclobutiltio, grupo ciclopentiltio y grupo ciclohexiltio.

El grupo ariltio anterior es preferentemente un grupo ariltio que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariltio incluyen, grupo feniltio, grupo 1-naftiltio y grupo 2-naftiltio.

De 1 a 9 átomos de hidrógeno, de manera particular, preferentemente de 1 a 4 átomos de hidrógeno de cada uno del grupo ariltio anterior y el grupo heteroariltio anterior pueden estar sustituidos con un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, o un átomo de halógeno.

R¹³ es de manera particular, preferentemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlazado a un anillo de benceno enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcóxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo. R¹⁴ es preferentemente un átomo de hidrógeno. Los ejemplos específicos de estos compuestos incluyen compuestos descritos en un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO2001/60811.

En la fórmula anterior (15b), R³, R⁴, R⁵ y R⁶ son como se definen en la fórmula anterior (2) y "o" y "p" son cada uno independientemente un número entero de 0 a 4. Los ejemplos específicos del compuesto de cromeno de la fórmula anterior (15b) incluyen compuestos descritos en un opúsculo del documento Internacional abierto a inspección pública N° WO2009/136668.

Aparte de los compuestos de cromeno representados por las fórmulas (15a) y (15b) anteriores, un compuesto de cromeno para su combinación para proporcionar transparencia alta, tiene preferentemente una transmitancia por termocromismo del 75 % o más y el final de la absorción de su curva de absorción ultravioleta de 380 a 430 nm. Además, se prefiere particularmente un compuesto de cromeno que tiene una transmitancia por termocromismo del 85 % o más y el final de la absorción de su curva de absorción ultravioleta de 380 a 420 nm, y es más preferido un compuesto de cromeno que tiene una transmitancia por termocromismo del 88 % o más y el final de su absorción de su curva de absorción ultravioleta de 380 a 410 nm. La transmitancia por termocromismo y el final de la absorción de la curva de absorción ultravioleta son valores medidos por métodos descritos en los siguientes ejemplos.

Para obtener una composición fotocromica que comprenda el compuesto de cromeno de la presente invención y otro compuesto de cromeno, la proporción de estos compuestos de cromeno puede determinarse adecuadamente de acuerdo con un color deseado. Para obtener una composición curable fotocromica que comprenda esta composición fotocromica y los monómeros polimerizables, la cantidad del compuesto de cromeno de la presente invención u otro compuesto de cromeno es preferentemente 0,001 a 10 partes por masa basándose en 100 partes por masa del total de todos los monómeros polimerizables. Dicho más específicamente, en el caso de una película delgada, tal como, una película de recubrimiento (por ejemplo, una película delgada que tiene un espesor de aproximadamente 100 μm), el control del color debe llevarse a cabo usando 0,001 a 5.0 partes por masa del compuesto de cromeno de la presente invención y 0,001 a 5.0 partes por masa de otro compuesto de cromeno basándose en 100 partes por masa de la película de recubrimiento o el total de todos los monómeros polimerizables que proporcionan la película de recubrimiento. En el caso de un material curado espeso (por ejemplo, un material curado que tiene un espesor de 1 mm o más), el control del color debe llevarse a cabo usando 0,001 a 0,5 partes por masa del compuesto de

cromeno de la presente invención y 0,001 a 0,5 partes por masa de otro compuesto de cromeno basándose 100 partes por masa del material curado espeso o el total de todos los monómeros polimerizables que proporcionan el material curado espeso.

5 (estabilizador para su combinación)

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención tiene una alta durabilidad tal cual, su durabilidad puede mejorarse adicionalmente usando el siguiente absorbente ultravioleta, un estabilizador óptico o un antioxidante. Como absorbente ultravioleta pueden usarse absorbentes ultravioletas conocidos, tales como, compuestos basados en benzofenona, compuestos basados en benzotriazol, compuestos basados en cianoacrilato, compuestos basados en triazina compuestos y compuestos basados en benzoato. Son particularmente preferidos los compuestos basados en cianoacrilato y los compuestos basados en benzofenona. Cuando se añade el absorbente ultravioleta anterior a una composición curable fotocromática, se usa en una cantidad de 0,001 a 5 partes por masa basándose en 100 partes por masa del total de todos los monómeros polimerizables de manera que muestren un efecto. Las aminas impedidas conocidas pueden usarse como el estabilizador óptico, y los fenoles impedidos conocidos pueden usarse como el antioxidante. Cuando el estabilizador óptico y el antioxidante anterior, se añaden cada uno a la composición curable fotocromática, cada uno se usa en una cantidad de 0,01 a 10 partes por masa basándose en 100 partes por masa del total de todos los monómeros polimerizables de manera que muestren un efecto.

20 (uso del compuesto de cromeno)

El compuesto de cromeno de la presente invención exhibe las mismas propiedades fotocromáticas incluso en una matriz sólida polimérica. La matriz sólida polimérica no está particularmente limitada si el compuesto de cromeno de la presente invención puede dispersarse uniformemente en el mismo, y ejemplos de la matriz del polímero ópticamente preferidos incluyen, resinas termoplásticas, tales como, poliácilato de metilo, poliácilato de etilo, polimetacrilato de metilo, polimetacrilato de etilo, poliestireno, poliácilonitrilo, alcohol polivinílico, poliácilamida, poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano y policarbonato.

Una resina termoendurecible obtenida polimerizando un monómero polifuncional radicalmente polimerizable, también puede usarse como la matriz del polímero anterior. Los ejemplos del monómero polifuncional radicalmente polimerizable incluyen, compuestos de poliácilato y polimetacrilato, tales como, diácilato de etilenglicol, dimetacrilato de dietilenglicol, dimetacrilato de trietilenglicol, dimetacrilato de tetraetilenglicol, metacrilato de bisglicidil etilenglicol, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacrilóiloxi-etoxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacrilóiloxi-etoxifenil)propano; compuestos de polialilo, tales como, ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartarato de dialilo, epoxisuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, clorodato de dialilo, hexaftalato de dialilo, carbonato de dialilo, carbonato de alil diglicol y carbonato de trialil trimetilopropano; compuestos de polioácilato y polioacetato, tales como, 1,2-bis(metacrilóiloxi)etano, bis(2-acrilóiloxi)éter y 1,4-bis(metacrilóiloxi)benzeno; compuestos de acrilato y metacrilato, tales como, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de β -metilglicidilo, éter-metacrilato de bisfenol A-monoglicidilo, metacrilato de 4-glicidiloxi, metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxi-propilo, acrilato 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxi-propilo y acrilato de 3-glicidiloxi-2-hidroxi-propiloxi)-2-hidroxi-propilo; y divinil benzeno.

Los copolímeros obtenidos copolimerizando los anteriores monómeros polifuncionales radicalmente polimerizables anteriores con monómeros monofuncionales radicalmente polimerizables, también pueden usarse como la matriz del polímero anterior. Los monómeros monofuncionales radicalmente polimerizables incluyen, ácidos carboxílicos sin saturar, tales como, ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico; compuestos de acrilato y metacrilato, tales como, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, metacrilato de bencilo, metacrilato de fenilo y metacrilato de 2-hidroxietilo; compuestos de fumarato, tales como, fumarato de dietilo y fumarato de difenilo; compuestos de tioacrilato y tiometacrilato, tales como, tioacrilato de metilo, tioacrilato de bencilo y tiometacrilato de bencilo; y compuestos de vinilo, tales como, estireno, cloroestireno, estireno de metilo, naftaleno de vinilo, dímero de α -metilestireno y bromoestireno.

Como el método de dispersión del compuesto de cromeno de la presente invención en la matriz sólida polimérica anterior, pueden emplearse métodos usados habitualmente. Los métodos incluyen uno en el que la resina termoplástica anterior y el compuesto de cromeno se amasan juntos mientras que se funden para dispersar el compuesto de cromeno en la resina, uno en el que el compuesto de cromeno se disuelve en los monómeros polimerizables anteriores y después se añade un catalizador de polimerización para polimerizar los monómeros polimerizables por calor o luz para dispersar el compuesto de cromeno en la resina, y uno en el que las superficies de la resina termoplástica anterior y la resina termoendurecible anterior se tiñen con el compuesto de cromeno para dispersar el compuesto de cromeno en las resinas.

El compuesto de cromeno de la presente invención puede usarse ampliamente como material fotocromático para su uso en, por ejemplo, materiales de registro como sustitutos para materiales fotosensibles de haluro de plata, materiales de copia, materiales fotosensibles de impresión, materiales de registro para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para láser y materiales fotosensibles para halografía. Un material fotocromático que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención, también puede usarse como material de lente

fotocrómica, material de filtro óptico, material de pantalla material para actinómetros y ornamentos.

Por ejemplo, cuando el compuesto de cromeno de la presente invención se usa en una lente fotocrómica, su proceso de producción no está particularmente limitado siempre que se obtenga un rendimiento uniforme del control de la luz.

5 Un ejemplo del proceso es tal que, una película de polímero que contiene el material fotocrómico de la presente invención uniformemente dispersado en la misma intercalado entre las lentes. Otro ejemplo, es tal que, el compuesto de cromeno de la presente invención se dispersa en los monómeros polimerizables anteriores y los monómeros polimerizables se polimerizan mediante una técnica predeterminada. Un ejemplo adicional, es tal que, el compuesto de cromeno de la presente invención se disuelve en, por ejemplo, aceite de silicona, la solución resultante se
10 impregna en la superficie de una lente de 150 a 200 °C durante 10 a 60 minutos, y la superficie se recubre adicionalmente con una sustancia curable para obtener una lente fotocrómica. Otro ejemplo adicional, es tal que, la película del polímero anterior se forma en la superficie de una lente y la superficie se recubre con una superficie curable para obtener una lente fotocrómica.

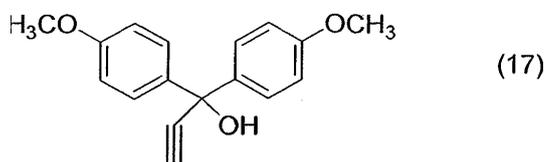
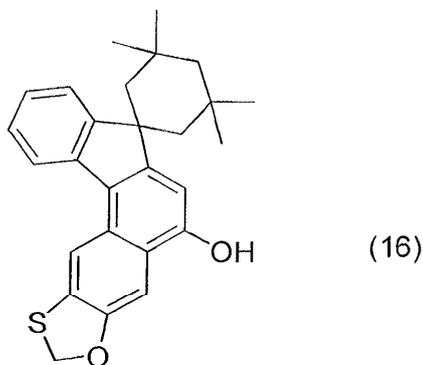
15 Por otra parte, una lente fotocrómica también puede fabricarse aplicando un agente de recubrimiento compuesto de una composición curable fotocrómica que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención a la superficie de un sustrato de lente y el curado de la película de recubrimiento. En este punto, el sustrato de lente puede someterse a un tratamiento de superficie con una solución alcalina o un tratamiento con plasma con antelación, y puede aplicarse adicionalmente un cebador para mejorar la adhesión entre el sustrato y la película de recubrimiento para llevar a cabo o no llevar a cabo el tratamiento de superficie anterior.
20

Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos se proporcionan con el propósito de ilustrar adicionalmente la presente invención pero de ninguna manera deben tomarse como limitantes.

Ejemplo 1 (síntesis del compuesto de cromeno)

30 Se disolvieron 1,0 g (2,4 mmol) del siguiente compuesto de naftol (16) y 0,80 g (3,0 mmol) del siguiente compuesto de alcohol propargílico (17) en 70 ml de tolueno, se añadieron adicionalmente 0,022 g de ácido p-toluenosulfónico a la solución resultante y la mezcla obtenida se agitó a la temperatura de reflujo por calentamiento durante 1 hora.



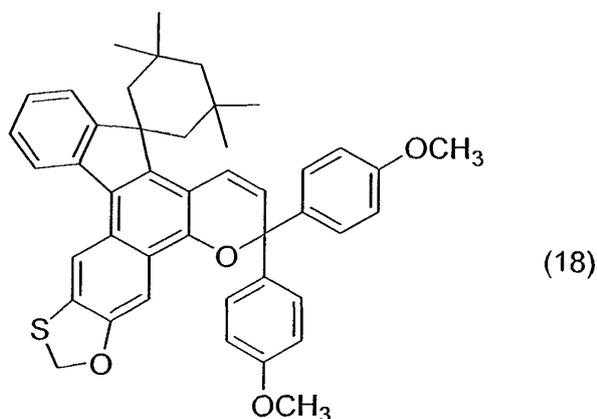
35 Después de una reacción, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó sobre gel de sílice por cromatografía para obtener 1,2 g de un producto en polvo de color blanco. El rendimiento fue del 75 %.

40 Los valores del análisis fundamental de este producto fueron del 79,16 % de C, 6,17 % de H y 4,90 % de S que eran casi iguales a los valores calculados de $C_{44}H_{42}O_4S$ (C: 79,25 %, H: 6,35 %, S: 4,81 %).

45 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, se mostraron picos de 18H basándose en el protón de metilo y el protón de metileno de una anillo de tetrametilciclohexano a una δ de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, picos de 8H basándose en el protón de metileno de una anillo hetero y el protón de metilo de un grupo metoxi a una δ de aproximadamente 2,3 a 6,0 ppm y picos de 16H basándose en un protón aromático y un protón de alqueno a una δ de aproximadamente 5,6 a 9,0 ppm. Además, cuando se midió el espectro

de resonancia magnética nuclear de ^{13}C , se mostró un pico basándose en el carbono de un anillo aromático a una δ de aproximadamente 110 a 160 ppm, un pico basándose en el carbono de un alqueno a una δ de aproximadamente 80 a 140 ppm y un pico basándose en el carbono de un alquilo a una δ de aproximadamente 20 a 60 ppm.

- 5 Se confirmó a partir de los resultados anteriores que el producto aislado era un compuesto representado por la siguiente fórmula (18).



- 10 Ejemplos 2 a 7 (síntesis de los compuestos de cromeno)

Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 1 (Ejemplos 2 a 4) y 2 (Ejemplos 5 a 7) se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 1 y 2. La Tabla 3 muestra los valores de análisis elemental, valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y espectros de RMN ^1H característico de estos compuestos.

Tabla 1

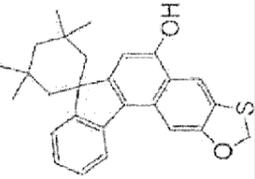
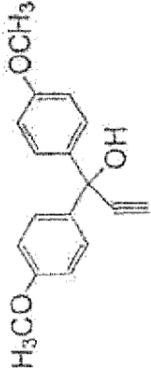
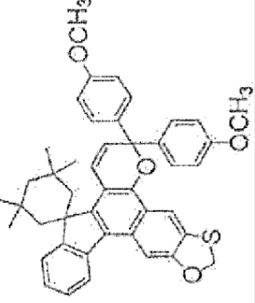
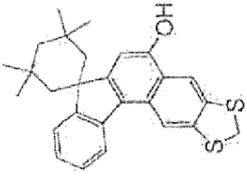
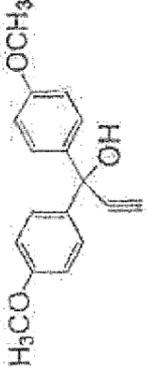
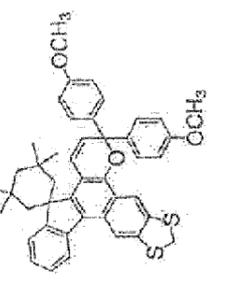
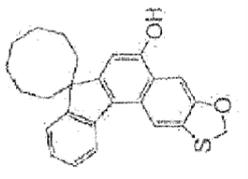
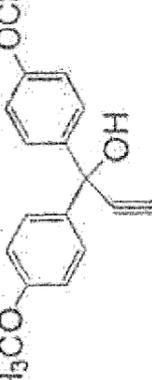
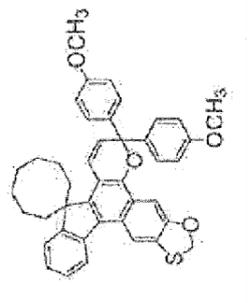
Ejemplo N°	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Nafтол	Compuesto de alcohol propargilico		
2				80
3				78
4				80

Tabla 2

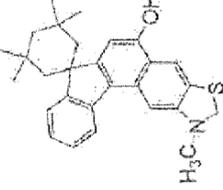
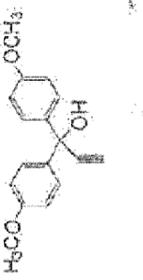
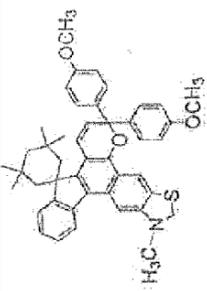
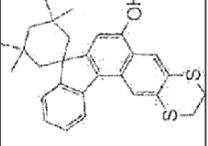
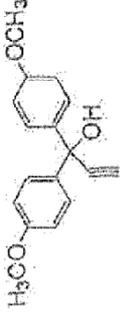
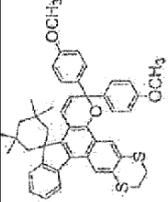
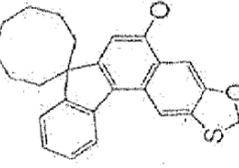
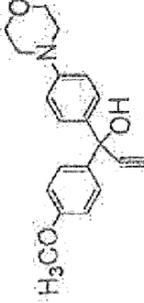
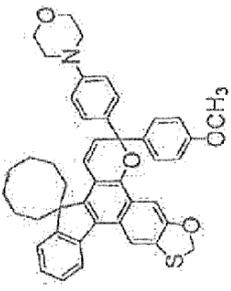
Ejemplo N°	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
5				79
6				78
7				83

Tabla 3

Ejemplo Nº	Valores experimentales			valores estimados			RMN ¹ H (ppm)		
	C	H	N	S	C	H		N	S
2	79,40	6,26		4,77	79,25	6,35		4,81	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,9 24H
3	77,19	6,48		9,18	77,38	6,20		9,39	δ 5,0-9,0 16H δ 0,5-4,9 26H
4	78,80	5,80		4,94	78,97	6,00		5,02	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,9 20H
5	79,60	6,71	2,17	4,85	79,49	6,67	2,06	4,72	δ 5,0-9,0 16H δ 0,5-4,9 29H
6	77,38	6,50		9,37	77,55	6,36		9,20	δ 5,0-9,0 16H δ 0,5-4,9 28H
7	7,86	6,30	2,13	4,62	77,89	6,25	2,02	4,62	δ 5,0-9,0 18H δ 0,5-4,9 25H

Ejemplos 8 a 14

(evaluación de las propiedades físicas de lentes de plástico fotocromicas fabricadas por método de recubrimiento)

- 5 El compuesto de cromeno N° 1 obtenido en el Ejemplo 1 anterior se mezcló con un precursor de fotopolimerización y monómeros polimerizables, la mezcla resultante se aplicó a la superficie de un sustrato de lente y se aplicó luz ultravioleta se aplicó para polimerizar la película de recubrimiento sobre la superficie del sustrato de lente.

10 En cuanto a la composición curable fotocromica, se usó una mezcla de 50 partes por masa de 2,2-bis(4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano, 10 partes por masa de diacrilato de polietilenglicol (peso molecular promedio de 532), 10 partes por masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 10 partes por masa de hexaacrilato de oligómero de poliéster (EB-1830 de Daicel UCB Co., Ltd.) y 10 partes por masa metacrilato de glicidilo como monómeros radicalmente polimerizables. Después de añadir 1 parte por masa del compuesto de cromeno N° 1 obtenido en el
 15 Ejemplo 1 y mezclar completamente con 90 partes por masa de la mezcla de estos monómeros radicalmente polimerizables, 0,3 partes por masa de CGI1800 (una mezcla de 1-hidroxiciclohexilfenilcetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetil-pentilfosfina (relación de peso de 3:1)) como un precursor de fotopolimerización, 5 partes por masa de sebacato de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) y 3 partes por masa de etilenbis(oxietileno)bis[3-(5-*terc*-butil-4-hidroxi-*m*-tolil)propionato] como un estabilizador, se añadieron 7 partes por masa de γ -metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano como un agente de acoplamiento de silano y 3 partes por masa de N-metildietanolamina y se mezclaron completamente con la mezcla anterior para obtener una composición curable fotocromica.

25 Posteriormente, se aplicaron aproximadamente 2 g de la composición curable fotocromica obtenida por el método anterior a la superficie de un sustrato de lente (CR39: lente de plástico de resina de alilo; índice de refracción de 1,50) usando la recubridora por rotación 1H-DX2 de MIKASA Co., Ltd. Esta lente recubierta se irradió con luz de una lámpara de halogenuro metálico que tiene una salida de 120 mW/cm² en una atmósfera de gas nitrógeno durante 3 minutos para curar la composición curable fotocromica para fabricar un artículo óptico (lente de plástico fotocromica) que se cubrió con una película de polímero que contiene el compuesto de cromeno dispersado en él (espesor de la película de polímero: 40 μ m).

30 Se evaluaron las propiedades fotocromicas siguientes de la lente de plástico fotocromica obtenida. Los resultados de evaluación obtenidos usando el compuesto de cromeno del Ejemplo 1 se muestran en la Tabla 4.

35 [1] Longitud de onda de absorción máxima (λ_{max}): Esta es la longitud de onda de absorción máxima después del desarrollo del color obtenido por medio del espectrómetro (fotodetector multicanal instantáneo MCPD3000) de Otsuka Electronics Co., Ltd. y se usa como un índice de color en el momento del desarrollo del color.

40 [2] Densidad óptica del color (A_0): Esta es la diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ después de 120 segundos de exposición en la longitud de onda de absorción máxima anterior y la absorbancia $\epsilon(0)$ sin exposición y se usa como un índice de la densidad óptica del color. Puede decirse que este valor se hace más grande, las propiedades fotocromicas se hacen mejores.

45 [3] Doble pico característico (A_V/A_B): Esta es la proporción de densidad óptica del calor (A_V : valor de λ_{max}) en un intervalo amarillo (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 430 a 530 nm) y una densidad óptica del color (A_B : valor de λ_{max}) en un intervalo azul (que tiene una longitud de onda de absorción máxima de 550 a 650 nm) y se usa como un índice de doble pico característico.

50 [4] Semiperiodo de decoloración [τ 1/2 (s)]: Este es un tiempo requerido para la reducción de la absorbancia en la longitud de onda de absorción máxima anterior de una muestra a 1/2 de $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ cuando la exposición se detiene después de 120 segundos de exposición y se usa como un índice de la velocidad de decoloración. A medida que este tiempo se hace más corto, la velocidad de decoloración se hace mayor.

55 [5] Final de la absorción $\{\lambda_0\}$: Después de usar la lente de plástico fotocromica obtenida en las condiciones anteriores como una muestra y mantener en la oscuridad durante un día, se mide la transmitancia de la luz ultravioleta (T%) de 300 a 800 nm de una muestra con un espectrómetro visible ultravioleta (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Se dibuja una línea tangente en la curva de absorción de luz ultravioleta obtenida para asegurar que la transmitancia (T%) de la curva de absorción de luz ultravioleta pasa por un punto de 50 % para obtener una longitud de onda de absorción en la que la transmitancia (T%) de la línea tangente se hace como el final de la absorción (final de la absorción del espectro de luz ultravioleta) y se usó como un índice de coloración inicial. Por ejemplo, en un artículo óptico, tal como, una lente de gafa, ya que este valor se hace más pequeño, la coloración inicial se hace más débil y la transparencia sin exposición se hace mayor.

60 [6] Termocromismo (T_0): La lente de plástico fotocromica obtenida en las condiciones anteriores se usa como una muestra y se mide la transmitancia (T%) de 300 a 800 nm de la muestra con un espectrómetro visible ultravioleta (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Esta es una transmitancia en una longitud de onda en la que la transmitancia de 430 a 650 nm se hace mínima como un índice de coloración. A medida que este valor se

hace más grande, la coloración inicial se hace más débil y la transparencia sin exposición se hace mayor.

5 [7] Tasa residual ($A_{50}/A_0 \times 100$): Se hace una prueba de estimulación del deterioro sobre la lente de plástico fotocromica usando una estación meteorológica de xenón X25 de Suga Test Instruments Co., Ltd. durante 50 horas. Posteriormente, la densidad óptica del color anterior se evalúa antes y después de la prueba midiendo la densidad óptica del color (A_0) antes de la prueba y la densidad óptica del color (A_{50}) después de la prueba para obtener la proporción (A_{50}/A_0) de estos valores como tasa residual que se usa como un índice de la durabilidad de desarrollo del color. A medida que la tasa residual se hace mayor, la durabilidad del desarrollo del color se hace mayor.

10 (evaluación de la resistencia al calor)

La resistencia al calor de la lente de plástico fotocromica se evaluó mediante la realización de una prueba de calentamiento en el oscuro a 110 °C usando un horno con ventilador durante 12 horas para medir una deriva del color.

15 [8] Deriva del color: La tasa de cambio del doble pico característico descrito anteriormente (A_V/A_B) se define como $(1 - (A_V/A_B \text{ después de la prueba de calentamiento}) / (A_V/A_B \text{ antes de la prueba de calentamiento}))$ y se usó como índice de una deriva de un color desarrollado. Puede decirse que la tasa de cambio del doble pico característico es menor, la resistencia al calor se hace mayor con una deriva del color más pequeña por calentamiento.

20 Los resultados de evaluación de la resistencia al calor de cada una de las lentes de plástico fotocromicas fabricadas usando los compuestos de cromeno de la presente invención se muestran en la Tabla 4.

25 Se obtuvieron lentes de plástico fotocromicas y sus propiedades características se evaluaron de la misma manera que las anteriores excepto que se usaron los compuestos obtenidos en los Ejemplos 2 a 7 (Nº 2 a 7) como el compuesto de cromeno. Los resultados se muestran en la Tabla 4. En la Tabla 4, los compuestos Nº 1 a 7 son los compuestos de cromeno obtenidos en el Ejemplo Nº 1 a 7, respectivamente. Por ejemplo, el compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 se representa como el compuesto Nº 1.

Tabla 4

Ejemplo N°	Compuesto N°	λ_{max} (nm)	Densidad óptica del color		Doble pico característico		Semiperiodo de decoloración $t_{1/2}$ (s)	Coloración inicial (final de la absorción)	
			A_0	A_0	A_V/A_B	(nm)		(nm)	
8	1	460	0.53		1,51		39	413	
		573	0.35	39					
9	2	472	0.57		1,48		47	400	
		579	0.39	47					
10	3	466	0.60		1,44		48	404	
		576	0.42	48					
11	4	460	0.80		1,51		87	413	
		573	0.53	87					
12	r	481	0.86		1,80		76	414	
		582	0.48	76					
13	6	460	0.51		1,50		45	413	
		573	0.34	45					
14	7	480	0.64		1,13		58	412	
		588	0.57	58					

Tabla 4 (continuación)

	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual	Doble pico característico después del calentamiento	Deriva del color
	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)	$A_{Y'} / A_{B'}$	$1 - (A_{Y'}/A_{B'}) / (A_{Y'}/A_{B'})$
8	89	87	1,18	0,22
	90	87		
9	86	86	1,14	0,23
	86	86		
10	89	84	1,12	0,22
	90	84		
11	86	86	1,19	0,21
	87	86		
12	85	83	1,52	0,16
	87	83		
13	88	86	1,18	0,21
	89	86		
14	85	83	0,91	0,19
	85	83		

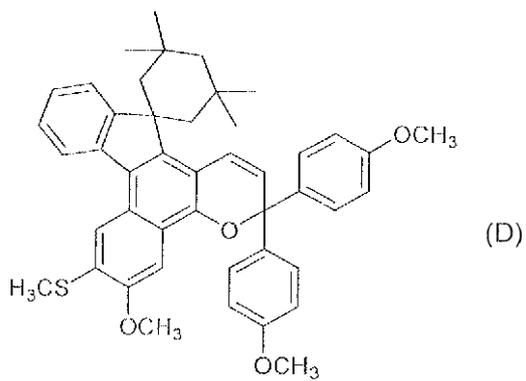
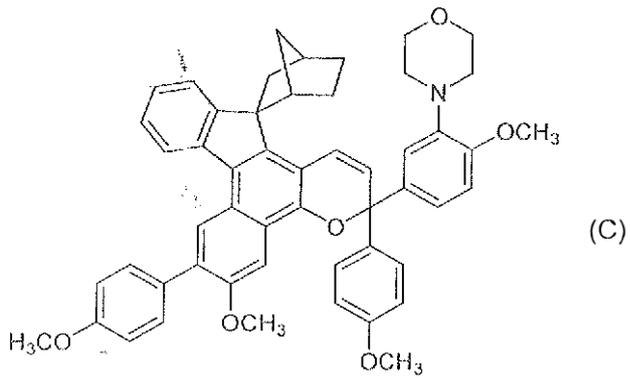
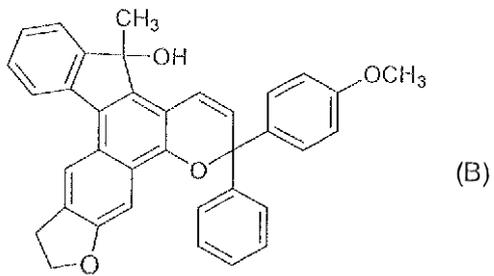
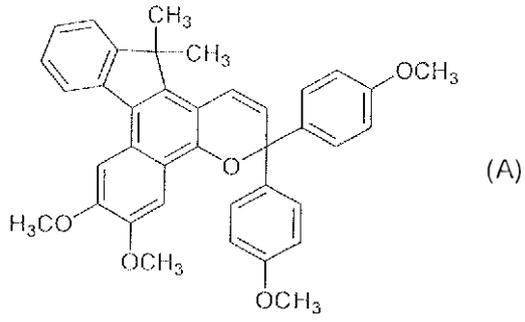
Ejemplos comparativos 1 a 4

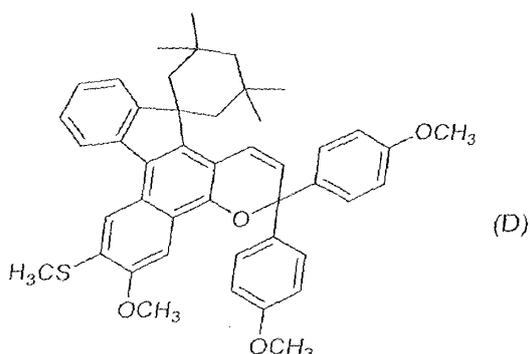
(evaluación de las propiedades físicas de lentes de plástico fotocromicas fabricadas por método de recubrimiento)

- 5 Por comparación, se obtuvieron lentes de plástico fotocromicas y sus propiedades características se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 8, excepto que se usaron los compuestos representados por las fórmulas (A), (B), (C) y (D) siguientes. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5

Ejemplo Comparativo N ^o	Compuesto N ^o	λ_{\max}	Densidad óptica del color	Doble pico característico	Semiperíodo de decoloración	Coloración inicial (final de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual
		(nm)						
1	(A)	457	0,69	1,56	195	397	67	76
		574	0,45		196			
2	(B)	455	0,30	0,94	83	410	77	35
		576	0,32		83			
3	(C)	458	0,44	1,20	68	422	84	85
		568	0,37		68			
4	(D)	464	0,51	1,50	50	411	89	82
		573	0,34		50			





5 Se entiende que las lentes de plástico fotocromicas de los Ejemplos 8 a 14 en los que se usaron los compuestos de
 10 cromeno de la presente invención, tienen propiedades excelentes, tales como, densidad óptica del color, velocidad
 de decoloración y durabilidad mientras que se conservó el doble pico característico alto en comparación con las
 lentes de plástico fotocromicas del Ejemplo Comparativo 1 (compuesto de cromeno representado por la fórmula
 anterior (A)), Ejemplo Comparativo 2 (compuesto de cromeno por la fórmula anterior (B)) y Ejemplo Comparativo 3
 (compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (C)).

10 En cuanto a la coloración inicial, las lentes de plástico fotocromicas de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 tienen una
 coloración inicial fuerte por termocromismo. Desde el final de la absorción de la lente de plástico fotocromica del
 Ejemplo Comparativo 3 va más allá de 420 nm en el intervalo visible, su coloración inicial está marcada. En
 15 contraste a esto, en los Ejemplos de la presente invención, a medida que el termocromismo es bajo y el final de la
 absorción existe en un intervalo de longitud de onda pequeño, la coloración inicial es baja.

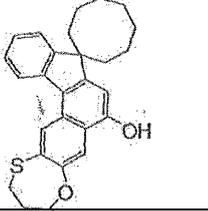
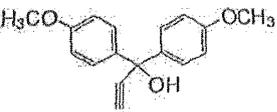
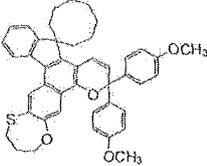
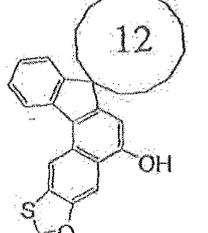
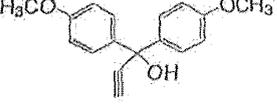
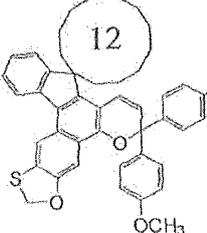
20 Además, se entiende que las lentes de plástico fotocromicas anterior son superiores a la lente de plástico
 fotocromica del Ejemplo Comparativo 4 (compuesto de cromeno representado por la fórmula anterior (D)) en
 densidad óptica del color y velocidad de coloración.

25 Ejemplos 15 a 21 (síntesis de compuesto de cromeno)

Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 6 y 7 se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1.
 Cuando las estructuras de los compuestos de cromeno obtenidas se analizaron de la misma manera que en el
 Ejemplo 1, se confirmó que los compuestos se representaron por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas
 6 y 7. La Tabla 8 muestra los valores de análisis y los valores espectrales de RMN ¹H de los compuestos de
 cromeno obtenido en estos Ejemplos.

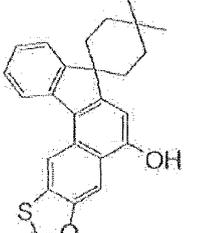
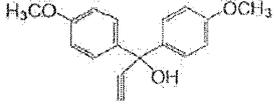
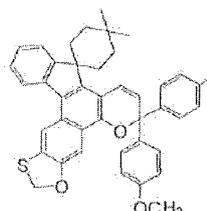
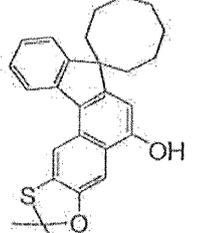
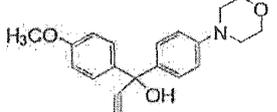
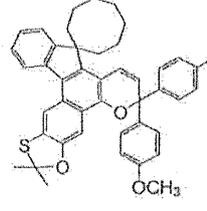
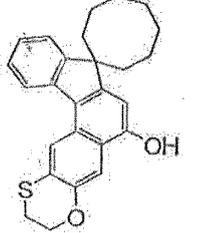
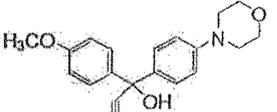
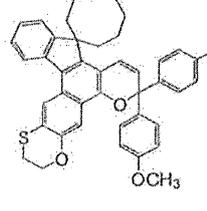
Tabla 6

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
15				79
16				82

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
17				74
18				76

Ej.: Ejemplo

Tabla 7

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
19				81
20				80
21				83

5 Ej.: Ejemplo

Tabla 8

Ejemplo N°	Valores experimentales			Valores calculados			RMN ¹ H (ppm)		
	C	H	N	S	C	H		N	S
15	79,41	6,24		4,91	79,25	6,35		4,81	δ 5,0-9,0 16H 50,5-4,9 26H
16	79,24	6,24		4,98	79,11	6,18		4,91	δ 5,0-9,0 16H 50,5-4,9 24H
17	79,12	6,34		4,76	79,25	6,35		4,81	δ 5,0-9,0 16H 50,5-4,9 26H
18	79,58	6,73		4,58	79,50	6,67		4,61	δ 5,0-9,0 18H 50,5-4,9 28H
19	79,03	5,97		5,11	78,97	6,00		5,02	δ 5,0-9,0 18H 50,5-4,9 20H
20	78,02	6,63	1,89	4,37	78,19	6,56	1,94	4,44	δ 5,0-9,0 18H 50,5-4,9 29H
21	78,26	6,50	2,03	4,69	78,04	6,41	1,98	4,53	δ 5,0-9,0 18H 50,5-4,9 27H

Ejemplos 22 a 28

(evaluación de las propiedades físicas de las lentes de plástico fotocromicas fabricadas por método de recubrimiento)

5 Se obtuvieron lentes de plástico fotocromicas y sus propiedades características se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que se usaron los compuestos obtenidos en los Ejemplos 15 a 21 como el compuesto de cromo. Los resultados se muestran en la Tabla 9. En la Tabla 9, los compuestos N° 15 a 21 son compuestos de cromo obtenidos en los Ejemplos 15 a 21, respectivamente. Por ejemplo, el compuesto de cromo obtenido en el Ejemplo 15 se representa como compuesto N° 15.

10

Tabla 9

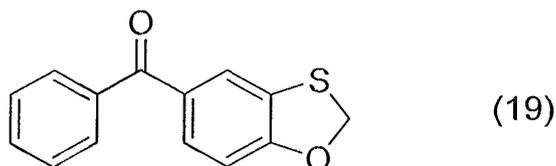
Ejemplo Nº	Compuesto Nº	A _{max} (nm)	Densidad óptica del color		Doble pico característico A _v /A _b	Semiperiodo de decoloración t 1/2 (s)	Coloración inicial (final de la absorción) (nm)																																																
			A ₀	A _v /A _b																																																			
22	15	459	0,81	1,50	90	413																																																	
		572	0,54				23	16	459	0,80	1,51	92	413	573	0,53	24	17	459	0,78	1,47	94	413	573	0,53	25	18	460'	0,94	1,54	128	414	573	0,61	26	19	457	0,89	1,48	80	414	568	0,60	27	20	479	0,64	1,14	61	412	584	0,56	28	21	480	0,64
23	16	459	0,80	1,51	92	413																																																	
		573	0,53				24	17	459	0,78	1,47	94	413	573	0,53	25	18	460'	0,94	1,54	128	414	573	0,61	26	19	457	0,89	1,48	80	414	568	0,60	27	20	479	0,64	1,14	61	412	584	0,56	28	21	480	0,64	1,12	65	414	582	0,57				
24	17	459	0,78	1,47	94	413																																																	
		573	0,53				25	18	460'	0,94	1,54	128	414	573	0,61	26	19	457	0,89	1,48	80	414	568	0,60	27	20	479	0,64	1,14	61	412	584	0,56	28	21	480	0,64	1,12	65	414	582	0,57													
25	18	460'	0,94	1,54	128	414																																																	
		573	0,61				26	19	457	0,89	1,48	80	414	568	0,60	27	20	479	0,64	1,14	61	412	584	0,56	28	21	480	0,64	1,12	65	414	582	0,57																						
26	19	457	0,89	1,48	80	414																																																	
		568	0,60				27	20	479	0,64	1,14	61	412	584	0,56	28	21	480	0,64	1,12	65	414	582	0,57																															
27	20	479	0,64	1,14	61	412																																																	
		584	0,56				28	21	480	0,64	1,12	65	414	582	0,57																																								
28	21	480	0,64	1,12	65	414																																																	
		582	0,57																																																				

Tabla 9 (continuación)

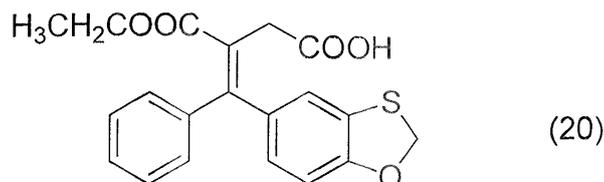
Ejemplo N ^o	Coloración inicial (termocromismo) (%)	Tasa residual (A ₅₀ /A ₀) x 100 (%)	Doble pico característico después del calentamiento A _Y ' / A _B '	Deriva del color 1-(A _Y '/A _B ') / (A _Y '/A _B ')
22	86	85	1,32	0,12
	87	86		
23	86	86	1,19	0,21
	87	86		
24	86	84	1,15	0,22
	87	84		
25	85	83	1,21	0,21
	85	83		
26	85	86	1,19	0,20
	85	86		
27	85	83	1,02	0,11
	85	83		
28	85	82	0,91	0,19
	85	82		

Ejemplo 29 (producción del compuesto de naftol)

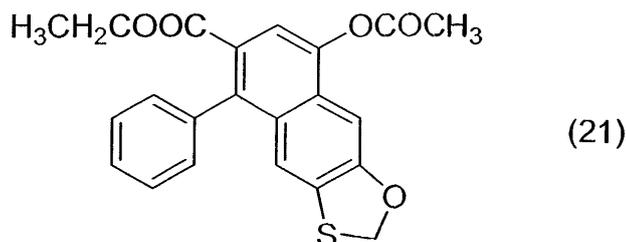
Se añadieron gota a gota 38,3 g (277,4 mmol) del compuesto de benceno representado por la fórmula anterior (8) a una solución de diclorometano (400 ml) que contiene 38,8 g (291,2 mmol) de cloruro de aluminio y 40,9 g (291,2 mmol) de cloruro de benzoilo enfriado a 0 °C. Después de la adición, la mezcla resultante se agitó durante 2 horas. Después de una reacción, el producto de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (19) con 41,0 g (169,2 mmol, rendimiento del 61 %) de un sólido de color blanco.



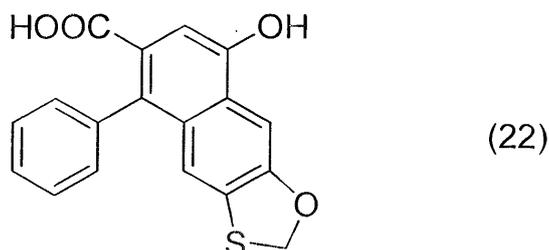
El derivado de benzofenona de la fórmula anterior (19) y 33,9 g (194,6 mmol) de succinato de dietilo se disolvieron en 200 ml de tetrahidrofurano y se calentaron a 55 °C. Se añadió gota a gota una solución de tetrahidrofurano (400 ml) que contenía 21,9 g (194,6 mmol) de t-butoxido potásico a esta solución y se agitó durante 1 hora. Después de una reacción, se añadieron 200 ml de tolueno, la solución de reacción resultante se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (20) como 39,5 g (106,6 mmol, rendimiento del 63 %) de un aceite de color pardo.



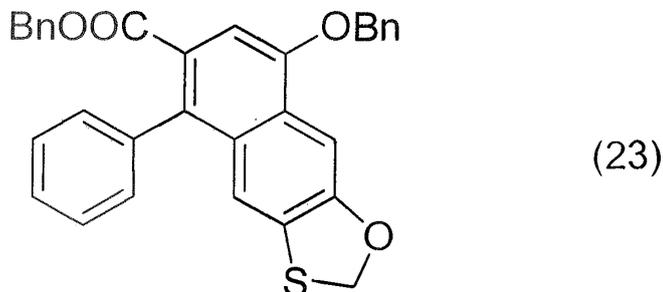
El compuesto de la fórmula (20) anterior, 8,7 g (106,6 mmol) de acetato sódico y 54,4 g (533,0 mmol) de anhídrido acético se disolvieron en 150 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó por recristalización con acetato de etilo y acetonitrilo así como para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (21) como 9,2 g (23,4 mmol, rendimiento del 22 %) de un sólido de color naranja.



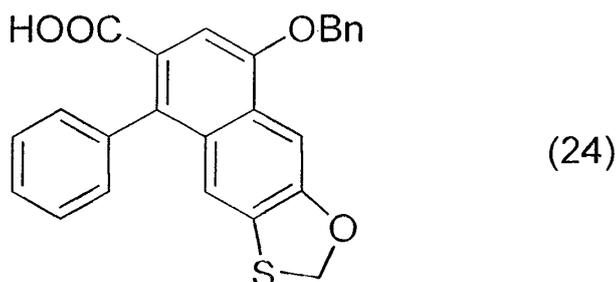
El compuesto de la fórmula (21) anterior, se dispersó en 40 ml de metanol. Se añadieron 56 ml de una solución acuosa que contenía 5,6 g (140,4 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó volviéndose a suspender con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (22) como 7,4 g (22,7 mmol, rendimiento del 97 %) de un sólido de color amarillo.



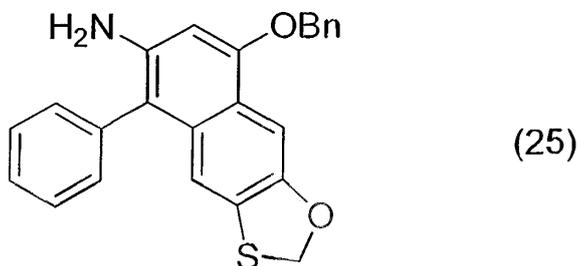
El compuesto de la fórmula (22) anterior y 6,2 g (49,3 mmol) de cloruro de bencilo se disolvieron en 74 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 12,5 g (90,8 mmol) de carbonato potásico a esta solución, y la mezcla resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 4 horas. Después de una reacción, se añadieron 100 ml de tolueno se añadió, la solución de reacción resultante se lavó con agua y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (23) como 11,3 g (22,5 mmol, rendimiento del 99 %) de un sólido de color amarillo.



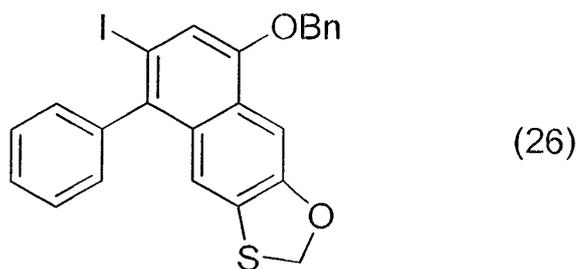
El compuesto de la fórmula (23) anterior, se dispersó en 350 ml de alcohol isopropílico. Se añadieron 405 ml de una solución acuosa que contenía 40,5 g (1012,5 mmol) de hidróxido sódico a esta solución y se calentó a reflujo durante 3 horas. Después de una reacción, se añadieron 300 ml de tolueno y 200 ml de tetrahidrofurano, la solución de reacción resultante se lavó con ácido clorhídrico concentrado y después con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó volviéndose a suspender con tolueno y hexano para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por la siguiente fórmula (24) como 9,0 g (21,6 mmol, rendimiento del 96 %) de un sólido de color amarillo.



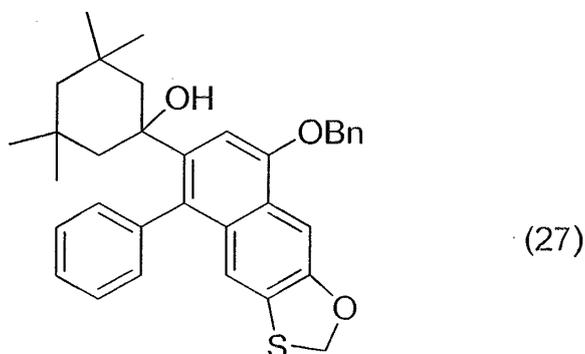
El compuesto de la fórmula (24) anterior, se dispersó en 120 ml de tolueno. Se añadieron 13,1 g (129,6 mmol) de trietilamina y 7,7 g (28,1 mmol) de difenilfosforilazida a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Se añadieron 5,0 g (108,0 mmol) de etanol a esta solución para llevar a cabo una reacción a 70 °C durante 2 horas. Se añadieron 150 ml de etanol a esta solución, y después se añadieron 11,2 g (280,8 mmol) de hidróxido potásico y se calentó a reflujo durante 6 horas. Después de una reacción, se destiló etanol a presión normal, se añadió tetrahidrofurano, la solución de reacción se lavó con agua, y el disolvente se retiró para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (25) como 7,7 g (19,9 mmol, rendimiento del 92 %) de un sólido de color amarillo.



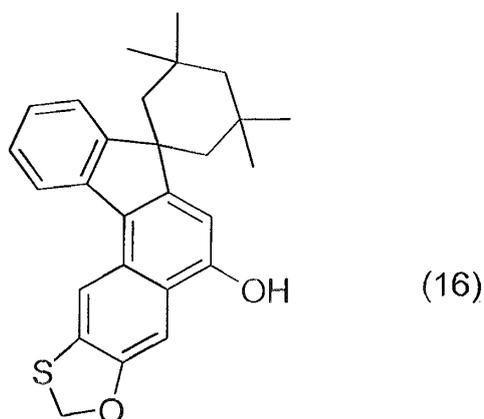
El compuesto de la fórmula (25) anterior, se dispersó en 150 ml de acetonitrilo, y se añadieron 60,0 g (98,5 mmol) de una solución acuosa al 6 % de ácido clorhídrico y se enfrió de 0 a 5 °C. Se añadieron 6,2 g (29,9 mmol) de una solución acuosa al 33 % de nitrito sódico a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 6,5 g (99,5 mmol) de una solución acuosa al 50 % de yoduro potásico a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 3 horas. Después de una reacción, se añadió tolueno, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (26) como 6,9 g (13,9 mmol, rendimiento del 70 %) de un sólido de color amarillo.



El compuesto de la fórmula (26) anterior, se dispersó en 270 ml de tolueno y se enfrió a $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$. Se añadieron gota a gota 17,4 ml (27,8 mmol) de n-butililitio (solución 1,6 M de hexano) a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron gota a gota 10,0 g de una solución de tolueno que contenía 5,0 g (32,0 mmol) de 3,3,5,5-tetrametilciclohexanona a esta solución y se agitó $-15\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante 2 horas. Después de una reacción, se añadieron tolueno y tetrahidrofurano, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró, y el producto obtenido se purificó volviéndose a suspender con tolueno para obtener un compuesto representado por la siguiente fórmula (27) como 7,5 g (9,7 mmol, rendimiento del 70 %) de un sólido de color amarillo.



El compuesto de la fórmula (27) anterior y 122,9 mg (0,5 mmol) de ácido (\pm)-10-alcanforsulfónico se disolvieron en 225 ml de tolueno y se calentaron a reflujo durante 30 minutos. Después de dejar enfriar la solución obtenida a temperatura ambiente, esta solución se añadió a 100 ml de una solución de tolueno que contenía 9,2 g (48,5 mmol) de monohidrato de ácido p-toluenosulfónico monohidrato calentada a $90\text{ }^{\circ}\text{C}$ y se calentó a reflujo durante 4 horas. Después de una reacción, la solución de reacción se lavó con agua, el disolvente se retiró y el producto obtenido se purificó por cromatografía en columna para obtener a naftol compuesto representado por la siguiente fórmula (16) como 1,7 g (4,5 mmol, rendimiento del 46 %) de un sólido de color amarillo.



Los valores del análisis elemental de este producto fueron 77,51 % de C, 6,81 % de H y 7,64 % de S que eran casi iguales a los valores calculados de $\text{C}_{27}\text{H}_{28}\text{O}_2\text{S}$ (C: 77,85 %, H: 6,77 %, S: 7,70 %).

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, se mostraron picos de 18H basándose en el protón de metilo y el protón de metileno de un anillo de tetrametilciclohexano a una δ de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, un pico de 2H basándose en el protón de metileno de un anillo hetero a una δ de aproximadamente 5,0 a 6,0 ppm y picos de 8H basándose en un protón aromático y el protón de un grupo hidroxilo a una δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm. Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear ^{13}C , se

mostró un pico basándose en el carbono de un anillo aromático a una δ de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basándose en el carbono de un grupo alquilo a una δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

5 Se confirmó, a partir de estos resultados que el producto aislado era un compuesto representado por la fórmula anterior (16).

Este compuesto es el compuesto de naftol usado en el Ejemplo 1 anterior.

10 Ejemplos 30 a 42 (síntesis del compuesto de naftol)

Los compuestos de naftol usados en los Ejemplos (Ejemplos 2 a 21) se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 29. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 29, se confirmó que eran los compuestos usados en los Ejemplos mostrados en las Tablas 1, 2, 6 y 7. La Tabla 10 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y el espectro RMN ^1H característicos de estos compuestos.

15

Tabla 10

Ejemplo N°	*Ejemplos N° de los compuestos de cromeno	Valores experimentales				Valores calculados				RMN ¹ H (ppm)
		C	H	N	S	C	H	N	S	
30	2	77,92	6,87		7,82	77,85	6,77		7,70	65,0-9,0 10H 60,5-4,5 18H
31	3	74,82	6,62		14,93	74,96	6,52		14,82	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 20H
32	4	77,14	6,33		8,18	77,28	6,23		8,25	65,0-9,0 10H 60,5-4,5 14 H
33	5	78,42	7,19	3,32	7,32	78,28	7,27	3,26	7,46	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 23H
34	6	75,18	6,82		14,52	75,29	6,77		14,36	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 22H
35	7	77,14	6,33		8,18	77,28	6,23		8,25	65,0-9,0 10H 60,5-4,5 18H
36	15	77,65	6,81		7,62	77,85	6,77		7,70	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 20H
37	16	77,69	6,48		8,06	77,58	6,51		7,97	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 18H
38	17	77,98	6,59		7,72	77,85	6,77		7,70	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 20H
39	18	78,29	7,36		7,32	78,34	7,25		7,21	65,0-9,0 10H 60,5-4,5 22H
40	19	77,17	6,41		8,34	77,28	6,23		8,25	65,0-9,0 10H 60,5-4,5 14 H
41	20	77,65	6,81		7,62	77,85	6,77		7,70	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 20H
42	21	77,69	6,48		8,06	77,58	6,51		7,97	65,0-9,0 8H 60,5-4,5 18H

*Ejemplos N° de los compuestos de cromeno son los Ejemplos N° de los compuestos de cromeno obtenidos usando los compuestos de naftol de los Ejemplos.

Ejemplos 43 a 51 (síntesis de los compuestos de naftol)

5 Los compuestos de naftol se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 29. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos usando el mismo medio que confirma la estructura que en el Ejemplo 29, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostrados en la Tabla 11. La Tabla 12 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y el espectro de RMN ¹H característico de estos compuestos.

Tabla 11

Ejemplo 43	Ejemplo 44	Ejemplo 45
Ejemplo 46'	Ejemplo 47	Ejemplo 48
Ejemplo 49	Ejemplo 50	Ejemplo 51

Tabla 12

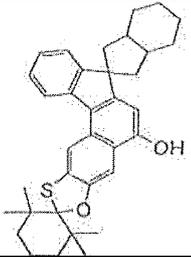
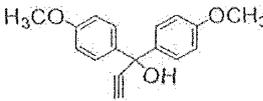
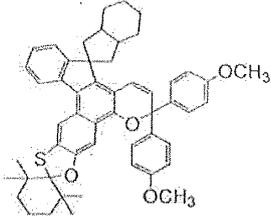
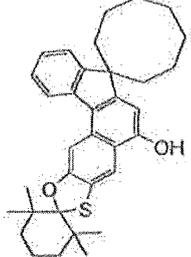
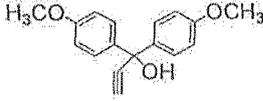
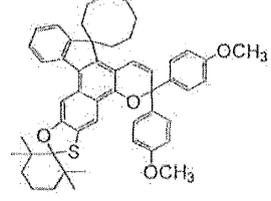
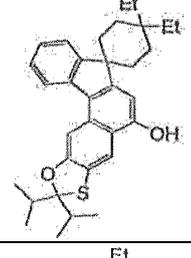
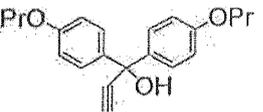
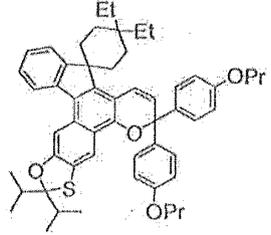
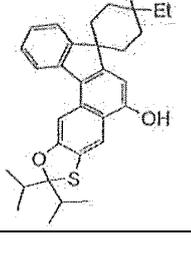
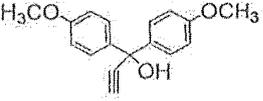
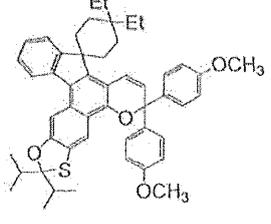
Ejemplo N°	Valores experimentales				Valores calculados				RMN ¹ H (ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
43	80,18	7,78		6,22	80,11	7,68		6,11	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H
44	79,79	7,91		6,14	79,64	7,86		6,25	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H
45	79,28	8,11		6,33	79,15	8,05		6,40,	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H
46	78,64	7,60		6,94	78,77	7,68		6,78	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 26H
47	79,35	7,98		5,30	79,15	8,05		6,40	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H
48	79,44	7,58		6,47	79,30	7,49		6,62	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 26H
49	79,23	8,10		6,58	79,15	8,05		6,40	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H
50	79,76	7,96		6,06	79,64	7,86		6,25	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H
51	79,04	8,09		6,45	79,15	8,05		6,40	55,0-9,0 8H 50,5-4,9 32H

Ejemplos 52 a 63 (síntesis de compuestos de cromeno)

Los compuestos de cromeno, mostrados en las Tablas 13 a 15 se sintetizaron usando los compuestos de naftol obtenidos en los Ejemplos 43 a 51. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos usando el mismo medio que confirma la estructura que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 13 a 15. La Tabla 16 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y el espectro de RMN ^1H característico de estos compuestos.

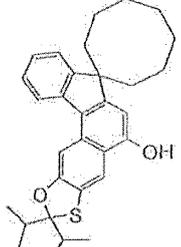
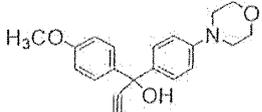
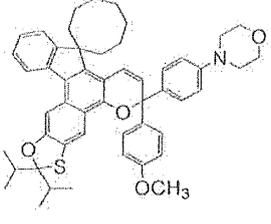
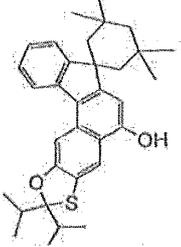
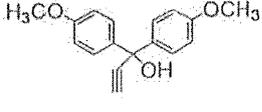
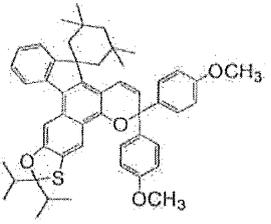
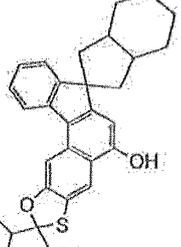
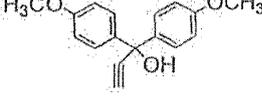
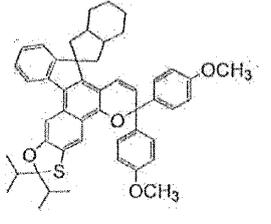
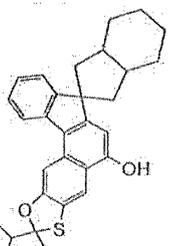
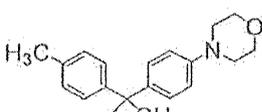
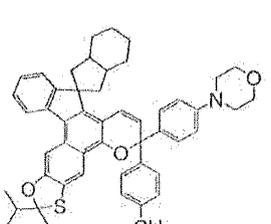
10

Tabla 13

Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
52				72
53				77
54				74
55				73

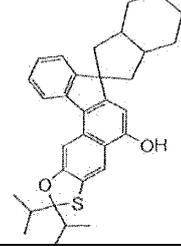
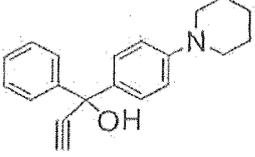
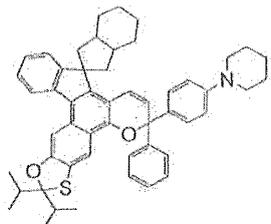
Ej.: Ejemplo

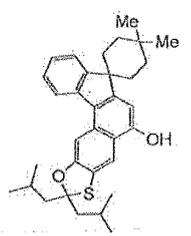
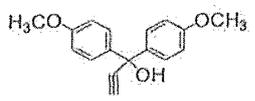
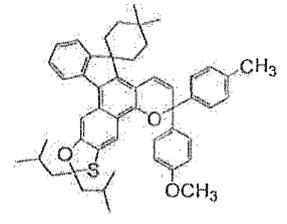
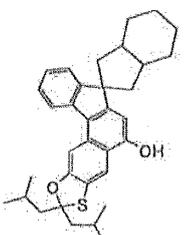
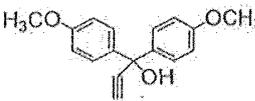
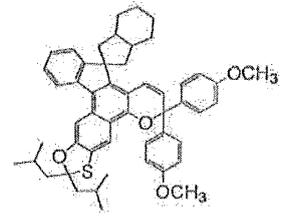
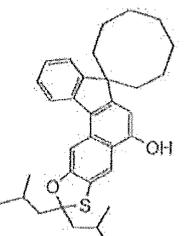
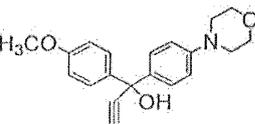
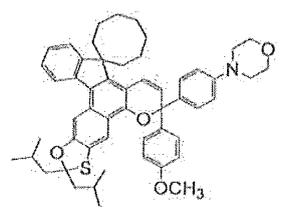
Tabla 14

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
56				69
57				80
58				73
59				70

Ej.: Ejemplo

Tabla 15

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
60				59

Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
61				81
62				77
63				68

Ej.: Ejemplo

Tabla 16

Ejemplo Nº	Valores experimentales			Valores calculados			RMN ¹ H (ppm)		
	C	H	N	S	C	H		N	S
52	80,34	7,19		4,25	80,58	7,02		4,14	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 38H
53	80,26	7,37		4,18	80,28	7,13		4,20	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 38H
54	80,57	7,65		3,82	80,36	7,74		3,97	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 46H
55	79,91	7,36		4,07	79,96	7,25		4,27	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 38H
56	78,83	7,26	1,94	4,34	78,73	7,13	1,80	4,12	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 39H
57	79,79	7,16		4,49	79,96	7,25		4,27	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 38H
58	79,87	6,89		4,41	80,07	6,86		4,36	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 34H
59	80,54	7,11	1,84	4,03	80,69	7,10	1,81	4,14	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 39H
60	82,36	7,43	1,92	4,41	82,39	7,31	1,85	4,23	δ5,0-9,0 17H δ0,5-4,9 38H
61	81,65	7,66		4,21	81,70	7,41		4,36	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 38H
62	80,41	7,03		4,16	80,28	7,13		4,20	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 38H
63	79,06	7,20	1,65	4,17	78,97	7,38	1,74	3,98	δ5,0-9,0 16H 50,5-4,9 40H

Ejemplos 64 a 75

(evaluación de las propiedades físicas de las lentes de plástico fotocromicas fabricadas por método de recubrimiento)

5 Se fabricaron lentes de plástico fotocromicas y sus propiedades características se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que se usaron los compuestos obtenidos en los Ejemplos 52 a 63 como el compuesto de cromeno. Los resultados se muestran en la Tabla 17. En la Tabla 17, los compuestos N° 52 a 63 son los compuestos de cromeno obtenidos en los Ejemplos 52 a 63, respectivamente. Por ejemplo, el compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 52 se representa como el compuesto N° 52.

10

Tabla 17

Ejemplo Nº	Compuesto Nº	A _{max} (nm)	Densidad óptica del color A ₀	Doble pico característico		semiperiodo de decoloración t 1/2 (s)	Coloración inicial (final de la absorción) (nm)
				A _v /A _b	A _v /A _b		
64	52	462	0,83	1,70		93	414
		575	0,49			93	
65	53	464	0,91	1,63		120	400
		573	0,56			120	
66	54	468	0,73	1,48		78	400
		570	0,49			79	
67	55	468	0,74	1,48		78	401
		570	0,49			78	
68	56	482	0,45	1,16		61	400
		586	0,39			61	
69	57	462	0,52	1,49		39	400
		570	0,35			38	
70	58	463	0,81	1,56		93	399
		574	0,52			94	
71	59	480	0,66	1,09		72	400
		580	0,61			72	
72	60	490	0,61	0,96		48	400
		590	0,64			49	
73	61	452	0,89	1,23		110	401
		563	0,72			112	
74	62	464	0,80	1,54		88	400
		570	0,52			88	
75	63	483	0,69	1,52		67	401
		588	0,45			67	

Tabla 17 (continuación)

Ejemplo N°	Coloración inicial (termocromismo)		Tasa residual (A_{50}/A_0) x 100 (%)	Doble pico característico después del calentamiento		Deriva del color $1-(A_V/A_B) / A_V' / A_B'$
	(%)	(%)		A_V' / A_B'	$1-(A_V/A_B) / A_V' / A_B'$	
64	85	88	88	1,69	0,01	
	87	88				
65	84	87	87	1,63	0,00	
	85	87				
66	87	86	86	1,47	0,01	
	87	86				
67	87	86	86	1,47	0,01	
	87	8,6				
68	88	88	88	1,15	0,01	
	88	88				
69	89	85	85	1,46	0,02	
	90	8,5				
70	84	87	87	1,55	0,01	
	85	87				
71	86	88	88	1,07	0,02	
	86	88				
72	87	89	89	0,95	0,01	
	87	89				
73	84	81	81	1,19	0,03	
	85	81				
74	85	86	86	1,48	0,04	
	86	86				
75	86	87	87	1,46	0,04	
	87	87				

Ejemplo 76 (resultados de evaluación de la resistencia al calor)

5 Los resultados de evaluación de las resistencias al calor se recogieron de los compuestos de los Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos anteriores. En el compuesto de cromeno representado por la fórmula (1), las diferencias en la resistencia al calor debido a las diferencias en R^1 y R^2 se muestran en la Tabla 18. En cuanto a la evaluación de la resistencia al calor, se evaluaron una deriva del calor [8] descrita en el Ejemplo 8 y también la amarillez [9]. En comparación, el resultado de la resistencia al calor de la lente obtenida en el Ejemplo Comparativo 4 también se muestra en la Tabla 18. [9] Amarillez: El valor YI después de la prueba de calentamiento y el valor YI antes de la prueba de calentamiento se midieron usando el medidor de diferencia de color (SM-4) de Suga Test Instruments Co., Ltd. para evaluar la diferencia entre ellos como un índice de amarillez. El valor YI es un índice amarillo y a medida que este valor se hace más grande, la amarillez se hace más grande. La amarillez es un cambio en el valor YI. Puede decirse que a medida que este valor se más pequeño, la coloración de una muestra por calentamiento se hace menor lo que significa que la resistencia al calor se hace más grande. La prueba de calentamiento se realizó en la oscuridad a 110 °C durante 12 horas usando un horno de explosión como la deriva del color [8].

15 La Tabla 18 también muestra el área superficial de un átomo de azufre. Como se describe anteriormente, la resistencia al calor está conectada con el volumen de cada uno de los sustituyentes R^1 y R^2 . A medida que el sustituyente se hace más voluminoso, el área superficial de un átomo de azufre que puede confirmarse a partir de una posición en la que un átomo de oxígeno está enlazado al átomo de azufre se hace más pequeño. El área superficial de un átomo de azufre calculado usando el ChemPropStd de ChemBio3D (versión 11.0) de Cambridge Software Co., Ltd. se muestra en la Tabla 18. El área superficial es un valor relativo basándose en 100 cuando ambos R^1 y R^2 son átomos de hidrógeno.

20 En la Tabla 18, compuesto N° corresponde a un compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo N° Por ejemplo, el compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 se representa como el compuesto N° 1.

25

Tabla 18

Compuesto N°	R ¹ y R ²	Área de superficie del átomo de azufre (valor relativo)	Lente	Amarillez	Deriva del color
1	Átomo de hidrógeno	100	Ejemplo 8	2,5	0,22
2	Átomo de hidrógeno	100	Ejemplo 9	1,4	0,23
15	Grupo metilo	78	Ejemplo 22	2,7	0,12
52	2,2,6,6-tetrametil-ciclohexano	40	Ejemplo 64	1,3	0,01
53	2,2,6,6-tetrametil-ciclohexano	40	Ejemplo 65	0,6	0,00
57	Grupo isopropilo	42	Ejemplo 69	0,8	0,02
62	Grupo isobutilo	53	Ejemplo 74	1,1	0,04
(D)'	-	-	Ejemplo Comparativo 4	2,2	0,25

Como es obvio a partir de estos resultados, cuando se usa un compuesto que tiene sustituyentes voluminosos como R¹ y R², se suprimen la amarillez y una deriva del color. En cuanto a una deriva del color en particular, cuando se usan los sustituyentes que tienen un valor relativo del área superficial de un átomo de azufre de 80 o menos, se obtiene sus efecto de mejorar la resistencia al calor y cuando se usan los sustituyentes que tienen un valor relativo del área superficial del átomo de azufre de 60 o menos, su efecto es notable.

Ejemplos 77 a 94 (síntesis compuestos de naftol)

Los compuestos de naftol se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 29. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos usando el mismo medio que confirma la estructura que en el Ejemplo 29, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostrados en las Tablas 19 y 20. La Tabla 21 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y el espectro de RMN ¹H característico de estos compuestos.

Tabla 19

Ejemplo 77	Ejemplo 78	Ejemplo 79
Ejemplo 80	Ejemplo 81	Ejemplo 82
Ejemplo 83	Ejemplo 84	Ejemplo 85

Tabla 20

Ejemplo 86	Ejemplo 87	Ejemplo 88
Ejemplo 89	Ejemplo 90	Ejemplo 91
Ejemplo 92	Ejemplo 93	Ejemplo 94

Tabla 21

Ejemplo N°	Valores experimentales			Valores calculados			RMN ¹ H (ppm)
	C	H	S	C	H	S	
77	78,89	7,54	6,75	78,77	7,68	6,78	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 28H
78	78,52	7,16	6,97	78,34	7,25	7,21	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 24H
79	78,95	8,18	6,38	79,15	8,05	6,40	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 32H
80	79,53	8,57	6,04	79,66	8,54	5,91	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 38H
81	78,60	7,81	6,65	78,77	7,68	6,78	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 28H
82	79,74	7,71	6,18	79,64	7,86	6,25	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 32H
83'	79,43	8,50	6,02	79,50	8,39	6,06	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 36H
84	77,08	8,27	5,99	77,16	8,14	5,89	δ5,0-9,0 7H δ0,5-4,9 37H
85	80,61	8,34	5,73	80,64	8,33	5,52	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 40H
86	80,57	8,28	5,64	80,64	8,33	5,52	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 40H
87	80,32	7,89	5,78	80,39	8,02	5,79	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 36H

Ejemplo N°	Valores experimentales			Valores calculados			RMN ¹ H (ppm)
	C	H	S	C	H	S	
88	80,89	8,18	5,31	80,64	8,33	5,52	δ5,0-9,0 8H δ0,5-4,9 40H
89	84,56	5,99	4,69	84,39	6,03	4,79	δ5,0-9,0 2,2H δ0,5-4,9 18H
90	82,15	6,52	5,78	82,36	6,38	5,64	δ5,0-9,0 18H δ0,5-4,9 18H
91	82,42	6,26	5,60	82,36	6,38	5,64	δ5,0-9,0 18H δ0,5-4,9 18H
92	82,75	6,71	5,27	82,51	6,76	5,37	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 24H
93	82,31	6,40	5,62	82,44	6,57	5,50	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 22H
94	82,86	6,01	5,62	82,72	6,25	5,52	δ5,0-9,0 16H δ0,5-4,9 20H

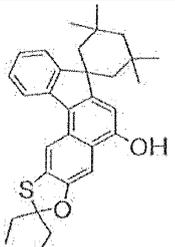
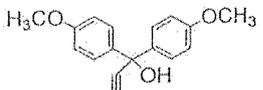
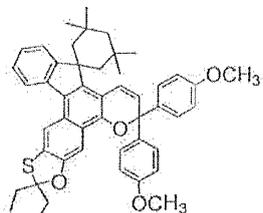
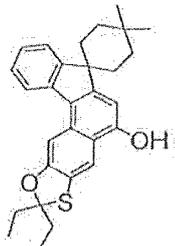
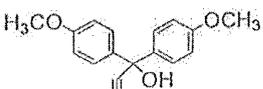
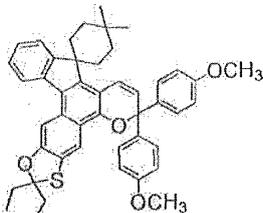
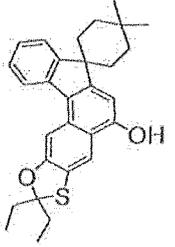
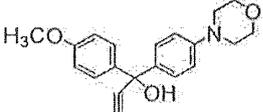
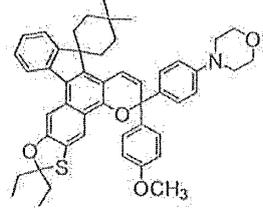
Ejemplos 95 a 118 (síntesis de los compuestos de cromeno)

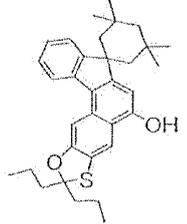
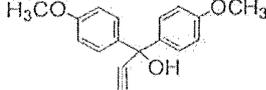
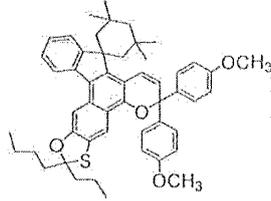
Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 22 a 27 se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron compuestos de naftol obtenidos en los Ejemplos 77 a 95. Cuando las estructuras de los productos obtenidos se analizaron usando el mismo medio que confirma la estructura que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 22 a 27. La Tabla 28 muestra los valores del análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales y el espectro de RMN ¹H característico de estos compuestos.

5

10

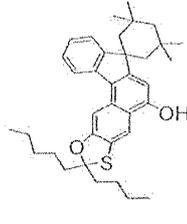
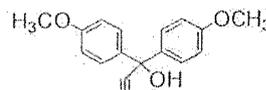
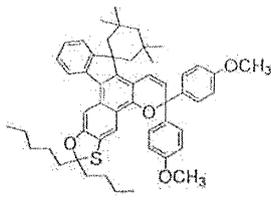
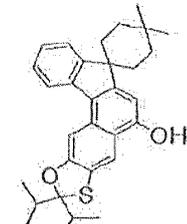
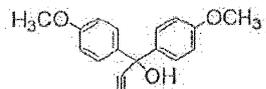
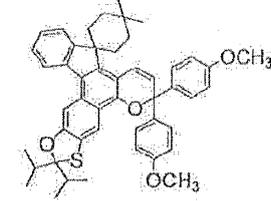
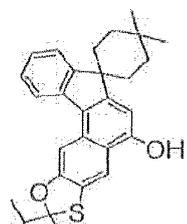
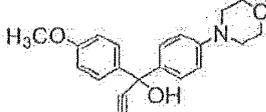
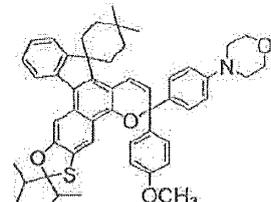
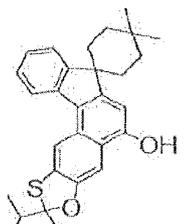
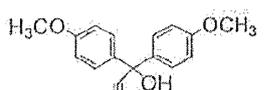
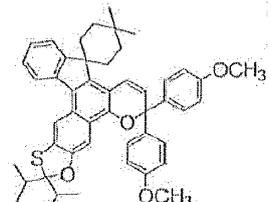
Tabla 22

Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
95				69
96				72
97				57

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
98				80

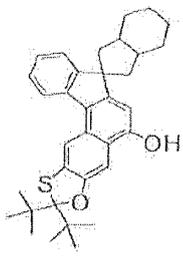
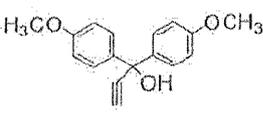
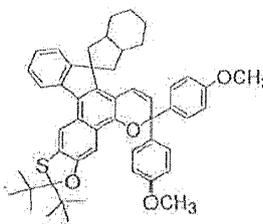
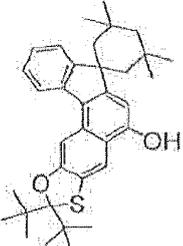
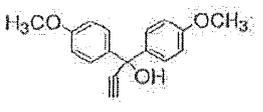
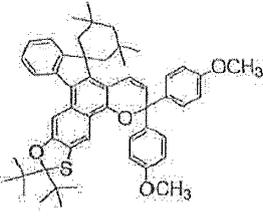
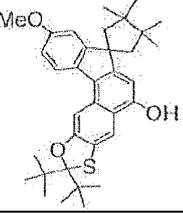
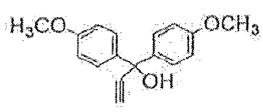
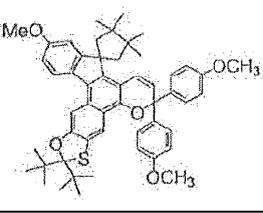
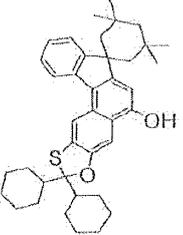
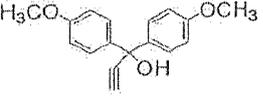
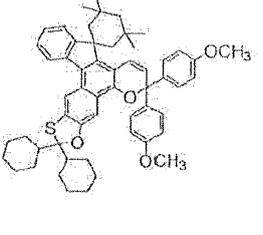
Ej.: Ejemplo

Tabla 23

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
99				74
100				72
101				70
102				67

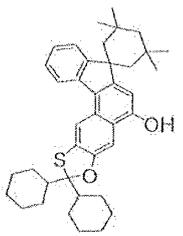
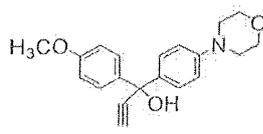
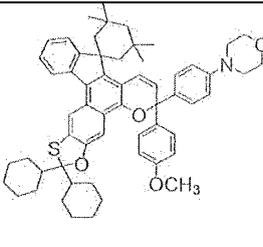
Ej.: Ejemplo

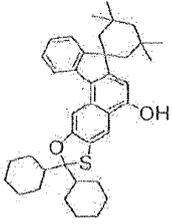
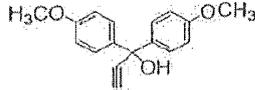
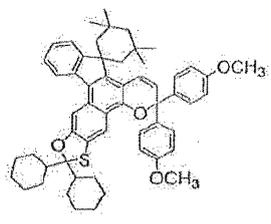
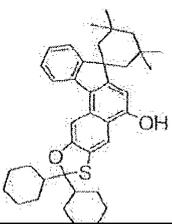
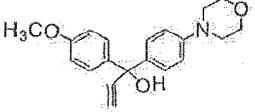
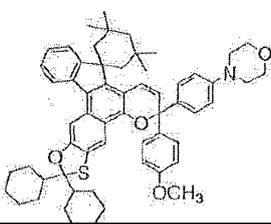
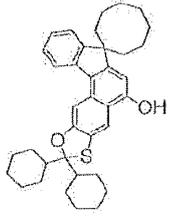
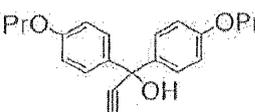
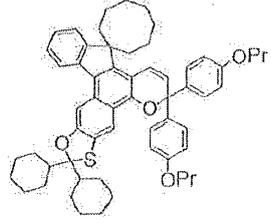
Tabla 24

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
103				68
104				79
105				71
106				74

Ej.: Ejemplo

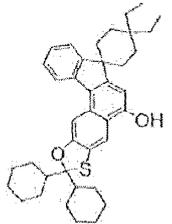
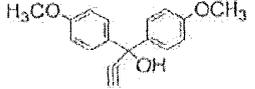
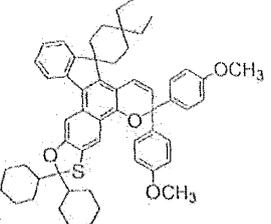
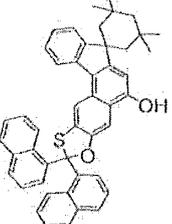
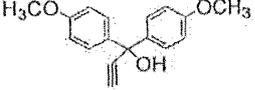
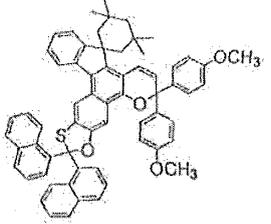
Tabla 25

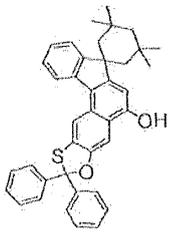
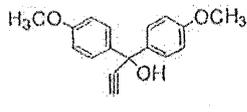
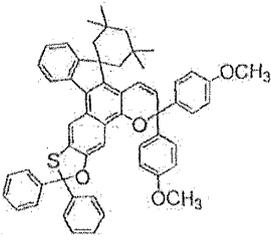
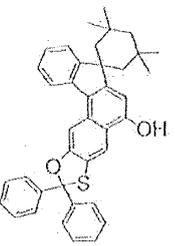
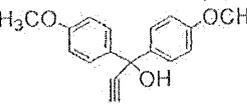
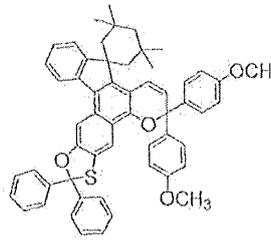
Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
107				62

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
108				80
109				63
110				79

Ej.: Ejemplo

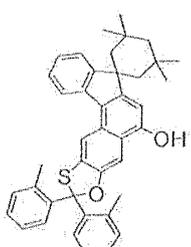
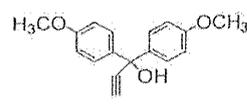
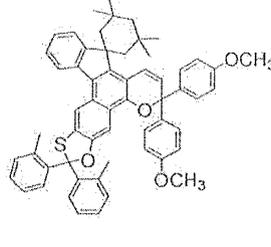
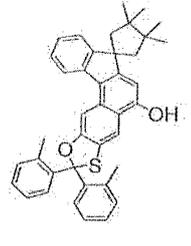
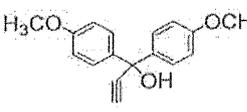
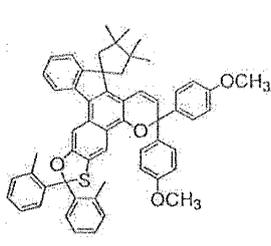
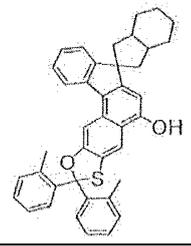
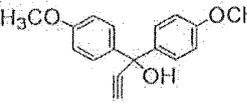
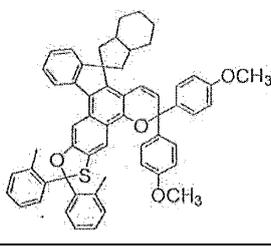
Tabla 26

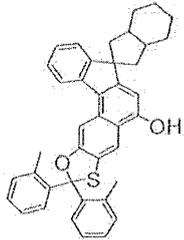
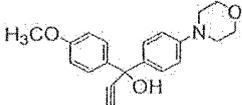
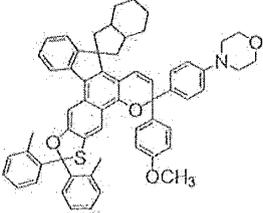
Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
111				80
112				49

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
113				51
114				47

Ej.: Ejemplo

Tabla 27

Ej. Nº	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
115				68
116				70
117				70

Ej. N°	Materiales de partida		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
118				66

Ej.: Ejemplo

Tabla 28

Ej. N°	Valores experimentales				Valores calculados				RMN ¹ H (ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
95	79,59	6,90		4,41	79,74	6,97		4,44	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 32H
96	79,27	6,58		4,78	79,50	6,67		4,61	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 30H
97	78,54	6,82	1,98	4,08	78,47	6,85	1,87	4,28	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 35H
98	80,11	7,20		4,19	80,07	7,38		4,19	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 40H
99	80,21	7,13		4,14	80,28	7,13		4,20	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 38H
100	80,32	7,43		4,08	80,17	7,50		4,12	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 42H
101	78,40	7,39		4,14	78,55	7,35		4,03	55,0-9,0 15H 50,5-4,9 43H
102	80,70	7,68		3,96	80,92	7,52		3,86	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 46H
103	80,19	7,13		4,20	80,28	7,13		4,20	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 38H
104	80,22	7,61		4,08	80,17	7,50		4,12	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 42H
105	78,65	7,42		4,03	78,55	7,35		4,03	55,0-9,0 15H 50,5-4,9 43H
106	80,76	7,66		3,94	80,92	7,52		3,86	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 46H
107	80,01	7,58	1,51	3,71	79,96	7,62	1,58	3,62	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 51H
108	80,92	7,66		3,82	80,92	7,52		3,86	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 46H
109	80,14	7,55	1,48	3,54	79,96	7,62	1,58	3,62	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 51H
110	81,02	7,69		3,73	81,08	7,74		3,73	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 50H
111	80,77	7,57		3,85	80,92	7,52		3,86	55,0-9,0 16H 50,5-4,9 46H
112	83,68	5,82		3,39	83,63	5,92		3,49	55,0-9,0 30H 50,5-4,9 20H
113	82,16	6,26		3,91	82,12	6,15		3,91	55,0-9,0 26H 50,5-4,9 24H
114	82,34	6,23		3,68	82,12	6,15		3,91	55,0-9,0 26H 50,5-4,9 24H
115	82,23	6,28		3,79	82,23	6,43		3,79	55,0-9,0 24H 50,5-4,9 30H
116	82,37	6,06		3,85	82,18	6,29		3,85	55,0-9,0 24H 50,5-4,9 28H
117	82,33	6,15		3,98	82,38	6,06		3,86	55,0-9,0 24H 50,5-4,9 26H

ES 2 541 101 T3

Ej. N°	Valores experimentales				Valores calculados				RMN ¹ H (ppm)
	C	H	N	S	C	H	N	S	
118	81,36	6,40	1,55	3,50	81,32	6,26	1,58	3,62	55,0-9,0 24H 50,5-4,9 31H

Ej.: Ejemplo

Ejemplos 119 a 142 (evaluación de las propiedades físicas de lentes de plástico fotocromicas fabricadas por método de recubrimiento).

5 Se fabricaron lentes de plástico fotocromicas y sus propiedades características se evaluaron de la misma manera que en el Ejemplo 8 excepto que se usaron los compuestos obtenidos en los Ejemplos 95 a 118 como el compuesto de cromo. Los resultados se muestran en la Tabla 29. En la Tabla 29, los compuestos N° 95 a 118 son compuestos de cromo obtenidos en los Ejemplos 95 a 118, respectivamente. Por ejemplo, el compuesto de cromo obtenido en el Ejemplo 95 se representa como el compuesto N° 95.

Tabla 29

Ej. N°	Compuesto N°	λ_{max}	Densidad óptica del color	Doble pico característico	Semiperiodo de decoloración	Coloración inicial (Final de la absorción)
		(nm)	A_0	A_V/A_B	τ 1/2 (s)	(nm)
119	95	466	0,54	1,42	45	412
		569	0,38		45	
120	96	467	0,77	1,38	90	400
		570	0,56		91	
121	97	481	0,58	1,02	77	400
		582	0,57		77	
122	98	462	0,56	1,44	44	400
		570	0,39		44	
123	99	462	0,57	1,43	46	401
		571	0,40		46	
124	100	466	0,76	1,52	85	400
		574	0,50		84	
125	101	484	0,58	1,21	70	400
		585	0,48		70	
126	102	461	0,72	1,47	81	413
		568	0,49		81	
127	103	458	0,83	1,69	98	411
		571	0,49		98	
128	104	460	0,61	1,61	46	399
		571	0,38		46	
129	105	478	0,65	1,71	62	408
		575	0,38		61	
130	106	460	0,53	1,56	41	412
		571	0,34		41	
131	107	479	0,51	1,19	38	411
		584	0,43		38	
132	108	459	0,54	1,54	44	399
		570	0,35		44	
133	109	479	0,50	1,19	40	400
		585	0,42		40	
134	110	464	0,89	1,59	118	400
		572	0,56		117	
135	111	465	0,77	1,51	89	400
		572	0,51		89	
136	112	470	0,66	1,57	58	415
		579	0,42		58	
137	113	462	0,62	1,55	51	413
		578	0,40		51	
138	114	462	0,66	1,50	56	400
		574	0,44		56	
139	115	464	0,61	1,69	50	412
		575	0,36		50	
140	116	466	0,60	1,67	48	399
		568	0,36		48	

ES 2 541 101 T3

Ej. N°	Compuesto N°	λ_{max}	Densidad óptica del color	Doble pico característico	Semiperiodo de decoloración	Coloración inicial (Final de la absorción)
		(nm)	A_0	A_Y/A_B	τ 1/2 (s)	(nm)
141	117	459	0,85	1,70	90	399
		576	0,50		90	
142	118	482	0,64	1,28	81	400
		587	0,50		81	

Ej.: Ejemplo

Tabla 29 (continuación)

Ejemplo N°	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual	Doble pico característico después del calentamiento	Deriva del color
	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)	A_Y' / A_B'	$1 - (A_Y/A_B) / (A_Y' A_B')$
119	88	85	1,25	0,12
	88	85		
120	84	85	1,21	0,12
	85	85		
121	86	87	0,89	0,13
	86	87		
122	89	84	1,26	0,12
	89	85		
123	89	84	1,24	0,13
	89	84		
124	86	86	4,19	0,02
	87	86		
125	87	86	1,19	0,02
	87	86		
126	86	87	1,45	0,01
	86	87		
127	84	84	1,69	0,00
	85	84		
128	89	88	1,61	0,00
	89	88		
129	86	81	1,7	0,01
	87	81		
130	90	87	1,54	0,01
	90	81		
131	90	86	1,16	0,02
	90	86		
132	89	87	1,53	0,01
	89	87		
133	88	85	1,18	0,01
	88	85		
134	84	86	1,57	0,01
	85	86		
135	87	85	1,48	0,02
	87	85		
136	88	85	1,54	0,02
	88	85		
137	88	85	1,42	0,08
	89	86		
138	88	87	1,36	0,09
	88	87		
139	89	84	1,67	0,01
	90	84		
140	88	83	1,64	0,02
	88	83		
141	85	83	1,68	0,01
	86	84		
142	87	86	1,26	0,02
	87	86		

Ejemplos 143 a 157 (evaluación de las resistencias al calor de lentes en serie)

5 Se fabricaron productos curados fotocromicos por la tecnología en serie para evaluar sus resistencias al calor. Esto es, 0,04 partes por masa del compuesto de cromeno de la presente invención, 13 partes por masa de dimetacrilato de tetraetilenglicol, 48 partes por masa de 2,2-bis[4-(metacriloxietoxi)fenil]propano, 2 partes por masa de of polietilenglicol monoalil éter, 20 partes por masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 9 partes por masa de metacrilato de glicidilo y 1 parte por masa de hexanato de t-butilperoxi-2-etilo se mezclaron completamente juntos para preparar una composición curable fotocromica. Después, la composición obtenida se echó en un molde compuesto de una lámina de vidrio y una junta hecha de un copolímero de acetato de etilen-vinilo para llevar a cabo el molde de polimerización. La polimerización se realizó usando un horno de aire, aumentando gradualmente la temperatura de 30 °C a 90 °C durante 18 horas y manteniendo la temperatura a 90 °C durante 2 horas. Después del final de la polimerización, el polímero obtenido se retiró se retiró del molde de vidrio fundido. Se realizó una prueba de calentamiento en el polímero obtenido (espesor de 2 mm) como una muestra a 110 °C durante 12 horas. Se midieron las propiedades fotocromicas antes y después de la prueba de calentamiento para evaluar una deriva de un desarrollo del color para evaluar la resistencia al calor. Los resultados se muestran en la Tabla 30. Los compuestos N° en la Tabla 30 son compuestos de cromeno sintetizados en los Ejemplos 1 a 117, respectivamente. Por ejemplo, 15 el compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 1 se representa como el compuesto N° 1.

Tabla 30

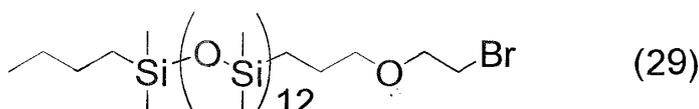
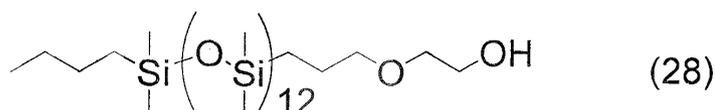
Ejemplo Nº	Compuesto Nº	R ¹ y R ²	Área de superficie del átomo de azufre (valor relativo)	Doble pico característico antes del calentamiento	Doble pico característico después del calentamiento	Deriva del color
143	1	Átomo de hidrógeno	100	1,50	1,17	0,22
144	2	Átomo de hidrógeno	100	1,47	1,11	0,24
145	15	Grupo metilo	78	1,50	1,29	0,14
146	52	2,2,6,6-tetrametil-ciclohexano	40	1,70	1,68	0,01
147	53	2,2,6,6-tetrametil-ciclohexano	40	1,62	1,61	0,01
148	57	Grupo isopropilo	42	1,49	1,48	0,01
149	62	Grupo isobutilo	53	1,53	1,45	0,05
150	95	Grupo etilo	73	1,41	1,23	0,13
151	98	Grupo n-propilo	72	1,44	1,25	0,13
152	99	Grupo n-butilo	70	1,44	1,25	0,13
153	104	Grupo <i>terc</i> -butilo	40	1,60	1,59	0,01
154	108	Grupo ciclohexilo	43	1,54	1,52	0,01
155	112	Grupo 2-naftilo	42	1,58	1,55	0,02
156	114	Grupo fenilo	69	1,49	1,34	0,10
157	117	Grupo 2-metilfenilo	41	1,68	1,64	0,02

Como los resultados del Ejemplo 76, se entiende que cuando se usó un compuesto que tiene sustituyentes voluminosos como R¹ y R² incluso en una lente en masa, la deriva del color era pequeña y la resistencia al calor era alta.

5 Ejemplo 158 (síntesis del compuesto de naftol)

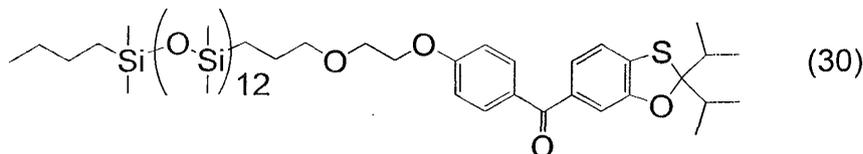
Un compuesto de siloxano (MCR-C12 de Gelest Inc.) representado por la siguiente fórmula (28) se tosiló usando cloruro de tosilo y después se hizo reaccionar con bromuro de litio para obtener un compuesto de bromo representado por la siguiente fórmula (29).

10



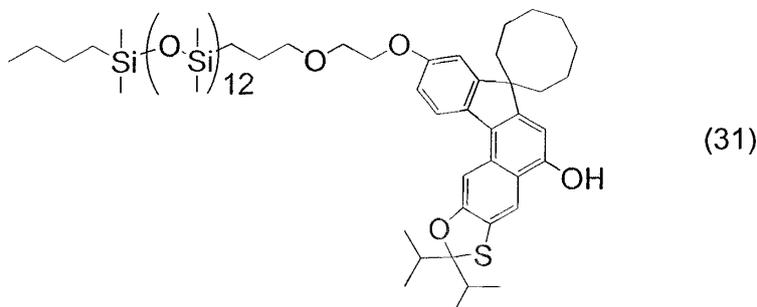
El compuesto de bromo se hizo reaccionar con un derivado de hidroxibenzofenona para obtener un derivado de benzofenona representado por la siguiente fórmula (30).

15



Un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (31) se sintetizó a partir de este derivado de benzofenona de la misma manera que en el Ejemplo 29.

20



Los valores del análisis elemental de este producto fueron 51,56 % de C, 8,38 % de H y 2,10 % de S que eran casi igual a los valores calculados de C₆₄H₁₂₆O₁₅SSi₁₂ (C: 51,08 %, H: 8,44 %, S: 2,13 %).

25

Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, mostró un pico de 80H aproximadamente basado en el metilo (Si-CH₃) del polidimetilsiloxano a una δ de aproximadamente 0 a 0,5 ppm, aproximadamente un pico de 50H basándose en el protón de metilo y un protón de metileno a una δ de aproximadamente 0,5 a 5,0 ppm y picos de 7H basándose en un protón aromático y el protón de un grupo hidroxilo a una δ de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm. Se confirmó que este producto era un compuesto representado por la fórmula anterior (31).

30

Ejemplos 159 a 162 (síntesis de compuestos de cromeno)

Los compuestos de cromeno mostrados en las Tablas 31 y 32 se sintetizaron de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usaron los compuestos de naftol obtenidos en los Ejemplos 45, 46 y 158. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos usando los mismos medios que confirman la estructura que en el Ejemplo 1, se confirmó que eran los compuestos representados por las fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 31 y 32. La Tabla 33 muestra los valores de análisis elemental de estos compuestos.

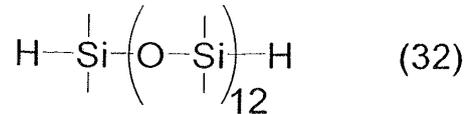
35

El derivado de benzofenona que es el precursor del alcohol propargílico usado en el Ejemplo 160 se obtuvo a través de una reacción de Williamson entre el compuesto de bromo representado por la fórmula anterior (29) y 4-hidroxi-4'-metoxibenzofenona en una condición básica.

40

El derivado de benzofenona que es el precursor del alcohol propargílico usado en el Ejemplo 161 se obtuvo

hidrosilizando una mezcla de un compuesto de polidimetilsiloxano representado por la siguiente fórmula (32), metacrilato de alilo y 4-metoxi-4'-vinilbenzofenona en presencia de ácido cloroplatinico como catalizador.



5 El derivado de benzofenona que es el precursor del alcohol propargílico usado en el Ejemplo 162 se obtuvo hidrosilizando una mezcla del compuesto de polidimetilsiloxano representado por la fórmula anterior (32), divinilbenceno y 4-metoxi-4'-vinilbenzofenona en presencia de ácido cloroplatinico como catalizador.

10

Tabla 31

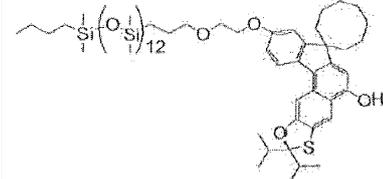
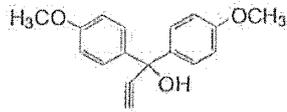
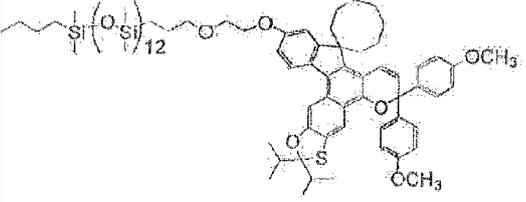
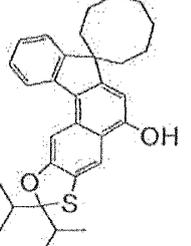
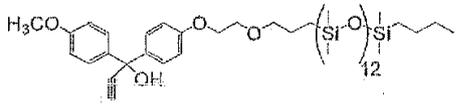
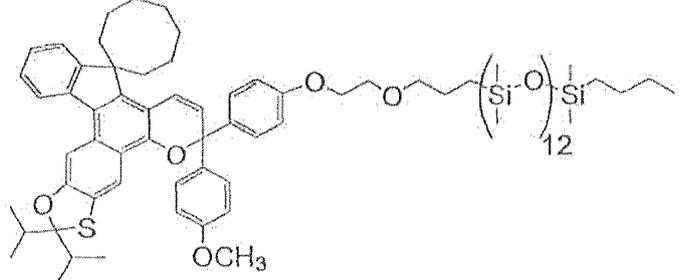
Ejemplo N°	Materiales de partida		Rendimiento (%)
	Producto		
159	Compuesto de naftol 	Compuesto de alcohol propargílico 	53
	Producto 		
160	Compuesto de naftol 	Compuesto de alcohol propargílico 	49
	Producto 		

Tabla 32

161	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico	62
	Producto		
162	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico	64
	Producto		

Tabla 33

Ejemplo N°	Valores experimentales			Valores calculados		
	C	H	S	C	H	S
159	53,86	8,03	1,71	53,77	7,90	1,79
160	54,12	8,01	1,65	54,00	7,92	1,82
161	55,57	8,17	1,82	55,34	7,96	1,76
162	58,17	7,78	1,90	57,98	7,97	1,95

5 Ejemplos 163 a 166

(evaluación de las propiedades físicas de lentes de plástico fotocromicas fabricadas por método de recubrimiento)

Se fabricaron lentes de plástico fotocromicas y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera

que en el Ejemplo 8 excepto que se usaron los compuestos obtenidos en los Ejemplos 159 a 162 como el compuesto de cromeno. Los resultados se muestran en la Tabla 34. En la Tabla 34, los compuestos N° 159 a 162 son los compuestos de cromeno obtenidos en los Ejemplos 159 a 162, respectivamente. Por ejemplo, el compuesto de cromeno obtenido en el Ejemplo 159 se representa como el compuesto N° 159.

Tabla 34

Ejemplo N°	Compuesto N°	λmax (nm)	Densidad óptica del color		Doble pico característico		Semiperiodo de decoloración t 1/2 (s)	Coloración inicial (final de la absorción)	
			A ₀	A ₀	A _v /A _b	(nm)		(nm)	
163	159	470	0,88	1,66	52	400			
		572	0,53						
164	160	465	0,91	1,65	45	403			
		566	0,55						
165	161	466	0,79	1,61	47	400			
		565	0,49						
166	162	465	0,76	1,62	49	401			
		565	0,47						

Tabla 34(continuación)

Ejemplo Nº	Coloración inicial (termocromismo) (%)	Tasa residual $(A_{550}/A_0) \times 100(\%)$	Doble pico característico después del calentamiento A_v' / A_B'	Deriva del color $1 - (A_v/A_B) / (A_v' / A_B')$
163	83	83	1,64	0,01
	86	83		
164	83	84	1,65	0,00
	88	84		
165	85	80	1,60	0,01
	88	80		
166	85	80	1,62	0,00
	89	80		

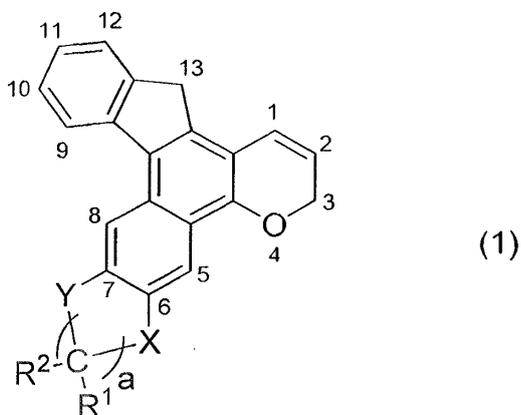
Efecto de la invención

5 El compuesto de cromeno de la presente invención desarrolla un color de un matiz neutro y tiene poca coloración inicial, sensibilidad de desarrollo del color alta, densidad óptica del color alta y velocidad de decoloración alta incluso cuando está dispersado en una solución o una matriz sólida polimérica así como una excelente durabilidad.

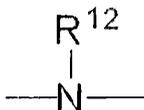
10 Por consiguiente, cuando una lente fotocromica se fabrica usando el compuesto de cromeno de la presente invención, se desarrolla rápidamente un color oscuro de un matiz neutro cuando se mueve al exterior y desaparece rápidamente al volver a su color original cuando vuelve dentro desde el exterior y tiene adicionalmente una durabilidad alta de modo que puede usarse durante mucho tiempo.

REIVINDICACIONES

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



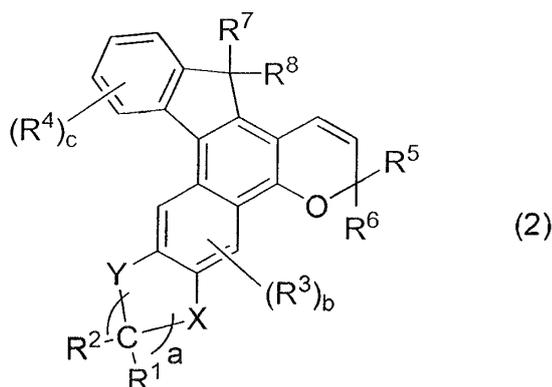
en la que uno o ambos de X e Y son átomos de azufre, y cuando uno de ellos es un átomo de azufre, el otro es un átomo de oxígeno o un grupo representado por la siguiente fórmula,



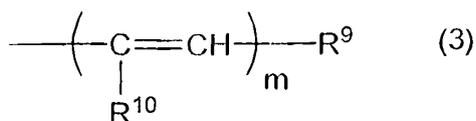
(R¹² es un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo.)

R¹ y R² son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlaza a un átomo de carbono enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcóxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo, R¹ y R² pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono miembros del anillo junto con un átomo de carbono enlazado al mismo, y "a" es un número entero de 1 a 3.

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



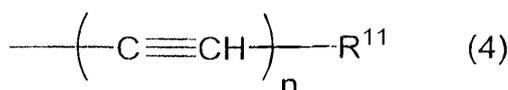
en la que X, Y, R¹, R² y "a" son como se definen en la fórmula anterior (1), R³ y R⁴ son cada uno independientemente un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno miembro del anillo y enlaza a un anillo de benceno enlazado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, un grupo ciano, un grupo nitro, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcóxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi, un grupo arilo, un grupo alquiltio, un grupo cicloalquiltio, un grupo ariltio o un grupo que tiene un enlace siloxano, R⁵ y R⁶ son cada uno independientemente un grupo representado por la siguiente fórmula (3):



(R⁹ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, R¹⁰ es un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo o un átomo de halógeno, y "m" es un número entero de 1 a 3),

5

un grupo representado por la siguiente fórmula (4):



10 (R¹¹ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y "n" es un número entero de 1 a 3),

un grupo arilo, un grupo heteroarilo o un grupo alquilo, R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con un átomo de carbono enlazado al mismo, R⁷ y R⁸ son cada uno independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo hidroxilo, un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo alcoxialquilo, un grupo formilo, un grupo hidroxicarbonilo, un grupo alquilcarbonilo, un grupo alcoxicarbonilo, un átomo de halógeno, un grupo aralquilo, un grupo aralcoxi, un grupo ariloxi o un grupo arilo, R⁷ y R⁸ pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono miembros del anillo, un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo alifático, un anillo hetero que tiene de 3 a 20 átomos miembros del anillo, o un anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo hetero, junto con el átomo de carbono enlazado al mismo en la posición 13, "b" es un número entero de 0 a 2, "c" es un número entero de 0 a 4, cuando "b" es 2, dos R³ pueden ser iguales o diferentes, y cuando "c" es de 2 a 4, una pluralidad de R⁴ pueden ser iguales o diferentes.

15

20

3. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2, en el que al menos uno de R⁵ y R⁶ en la fórmula anterior (2) es uno cualquiera de los siguientes grupos (i) a (iv):

25

- (i) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo alquilo o grupo alcoxi como sustituyente;
- (ii) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo amino como sustituyente;
- (iii) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno como átomo hetero miembro del anillo y está enlazado a un grupo arilo o un grupo heteroarilo por medio del átomo de nitrógeno como sustituyente; y
- (iv) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo con un enlace siloxano como sustituyente.

30

4. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 2, en el que, en la fórmula anterior (2), R⁷ y R⁸ forman un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono enlazado al mismo en la posición 13, y el anillo de hidrocarburo alifático tiene de 4 a 20 átomos de carbono miembros del anillo y puede tener al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo, un grupo haloalquilo, un grupo cicloalquilo, un grupo alcoxi, un grupo amino, un grupo aralquilo, un grupo arilo y un átomo de halógeno.

35

5. Una composición curable fotocromica que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 y un monómero polimerizable.

40

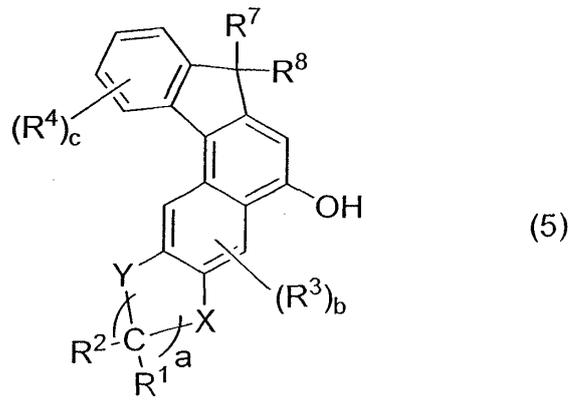
6. Un artículo óptico fotocromico que tiene un producto moldeado de polímero que contiene el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 dispersadas en el mismo como miembro constituyente.

45

7. Un artículo óptico que tiene todo o parte de un sustrato óptico de al menos una superficie que está cubierta con una película de polímero que contiene el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 dispersas en el mismo como miembro constituyente.

50

8. Un compuesto de naftol representado por la siguiente fórmula (5).



(en la que X, Y, R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, "a", "b" y "c" son como se definen en la fórmula anterior (2).)