

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 543 757**

51 Int. Cl.:

C07D 311/78 (2006.01)

C07C 323/21 (2006.01)

C07C 323/38 (2006.01)

C09K 9/02 (2006.01)

G02B 5/23 (2006.01)

G02C 7/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2012 E 12739535 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.05.2015 EP 2669278**

54 Título: **Compuesto de cromeno**

30 Prioridad:

27.01.2011 JP 2011014786

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

21.08.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 543 757 T3

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

DESCRIPCIÓN

Compuesto de cromo

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un nuevo compuesto de cromo y un intermedio y a su uso. Más específicamente, se refiere a un nuevo compuesto de cromo que es útil como compuesto fotocromico para lentes de gafas fotocromicas y un intermedio y a su uso.

Técnica anterior

10 El fotocromismo es la función reversible de un determinado compuesto que se modifica rápidamente tras la exposición a la luz incluyendo luz ultravioleta, tal como la luz solar o luz procedente de una lámpara de mercurio y recupera su color original cuando se coloca en oscuridad, deteniendo la exposición a la luz. Un compuesto que tiene esta propiedad se denomina "compuesto fotocromico" y se usa como material para lentes fotocromicas de plástico.

15 Para el compuesto fotocromico usado para esta finalidad, se requieren las siguientes propiedades: (I) el grado de coloración a un intervalo de luz visible antes de aplicar la luz ultravioleta (denominado en lo sucesivo como "coloración inicial") debería ser bajo, (II) el grado de coloración tras exposición a luz ultravioleta (denominado en lo sucesivo como "densidad óptica de color") debería ser elevado, (III) la velocidad desde el momento en el que comienza la aplicación de luz ultravioleta hasta el momento en el que la densidad óptica de color alcanza la saturación (denominado en lo sucesivo como "sensibilidad de desarrollo de color") debería ser elevada; (IV) la velocidad desde la detención de la aplicación de luz ultravioleta hasta el momento en el que el compuesto vuelve a su estado original (denominado en lo sucesivo "velocidad de decoloración") debería ser elevada, (V) la durabilidad de repetición de esta función reversible debería ser elevada, y (VI) la solubilidad en una composición de monómero que se convierte en un material hospedador tras el curado del compuesto fotocromico debería ser tan elevada que su capacidad de dispersión en el material hospedador que se usa sea elevada.

20 Como compuesto fotocromico que puede satisfacer estos requisitos, se conocen compuestos de cromo que tienen estructura de indeno (2,1-f) naftol(1,2-b)pirano como esqueleto básico (referido a un folleto del documento internacional abierto a inspección pública WO99/15518 y un folleto del documento internacional abierto a inspección pública WO2001/60811).

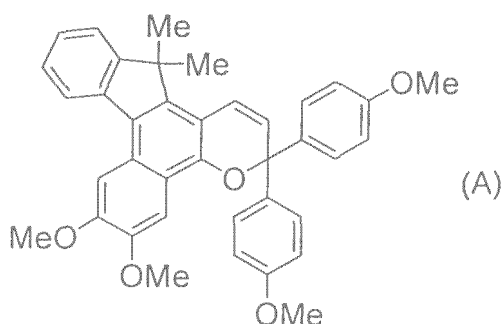
30 Es preferible que la lente fotocromica de plástico que comprende el compuesto fotocromico desarrolle un color de tinte neutro tal como gris o marrón. Se obtiene un color de tinte neutro por medio de mezcla de diferentes tipos de compuestos fotocromicos que desarrollan diferentes colores. De forma más específica, se obtiene por medio de mezcla de un compuesto fotocromico de amarillo a rojo (compuesto amarillo) que tiene una absorción máxima a un valor de 430 a 530 nm y un compuesto de púrpura a azul (compuesto azul) que tiene una absorción máxima de 550 a 650 nm.

35 No obstante, cuando se lleva a cabo el control de color por medio del presente procedimiento, pueden surgir diversos problemas debido a la diferencia en las propiedades fotocromicas entre los compuestos que se han mezclado. Por ejemplo, cuando la durabilidad de repetición del compuesto amarillo es menor que la del compuesto azul y se usa la lente fotocromica de plástico durante un tiempo prolongado, surge el problema de que el color desarrollado cambia de forma gradual a un color de un tinte azul intenso.

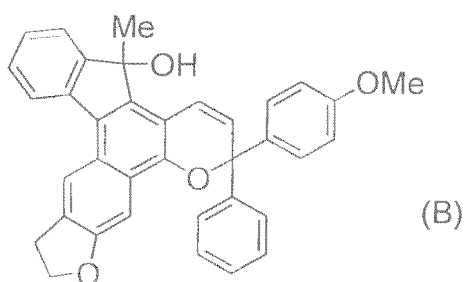
40 Además, cuando la sensibilidad de desarrollo de color y la velocidad de decoloración del compuesto amarillo son menores que las del compuesto azul, surge el problema de que el color durante el desarrollo tiene un tinte azul intenso y el color durante la decoloración tiene un tinte amarillo intenso.

45 Se considera que este problema se puede solucionar por medio del uso de un compuesto individual que tenga dos o más máximos de absorción en el momento de la exposición y que desarrolle un color de un tinte neutro (compuesto de pico doble). Se sabe que, generalmente, el compuesto amarillo es inferior que el compuesto azul en cuanto a durabilidad. Por tanto, se desean compuestos de pico doble que tengan una densidad óptica de color amarillo elevada (pico de absorción que tiene una longitud de onda máxima de absorción a un valor de 430 a 530 nm). De estos, se desea un compuesto que tenga una densidad óptica de color amarillo (pico de absorción que tiene una longitud de onda máxima de absorción a un valor de 430 a 530 nm) más elevada que la densidad óptica de color azul (pico de absorción que tiene una longitud de onda máxima de absorción a un valor de 550 a 650 nm), en consideración del control de color (la proporción de densidad óptica de color amarillo con respecto a densidad óptica de color azul en el compuesto de pico doble puede denominarse en lo sucesivo "característica de pico doble").

50 Como compuesto fotocromico que tiene dos o más máximos de absorción en el momento de desarrollo de color (compuesto de pico doble), se conocen compuestos representados por medio de las fórmulas (A) a (D). No obstante, estos compuestos tienen cabida para la mejora de los siguientes puntos. Es decir, un compuesto de cromo representado por medio de la fórmula (A) siguiente (referido a un folleto del documento internacional abierto a inspección pública WO01/19813) tiene baja velocidad de decoloración y baja durabilidad de repetición aunque su característica de pico doble sea elevada.



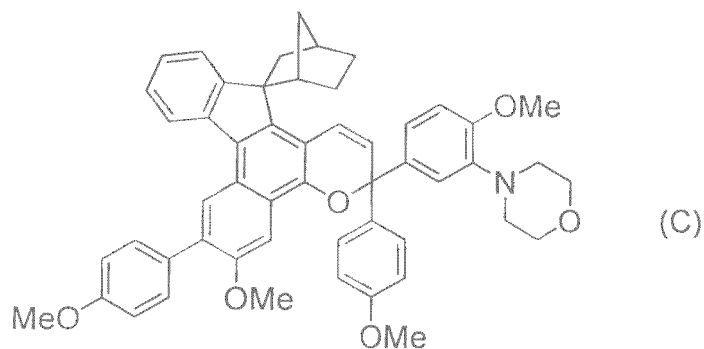
Un compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (B) siguiente (referido a un folleto del documento internacional abierto a inspección pública WO03/044022) tiene una característica reducida de pico doble con una absorción a un valor de 430 a 530 nm más pequeña que la absorción a un valor de 550 a 650 nm.



5

Un compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (C) siguiente (referido a un folleto del documento internacional abierto a inspección pública WO05/028465) tiene una coloración inicial ligeramente intensa como final de su espectro de absorción (denominado a continuación como "extremo de absorción") antes de que la exposición supere el valor de 420 nm en el intervalo visible y tiene una excelente característica de pico doble y niveles prácticos de densidad óptica y velocidad de decoloración.

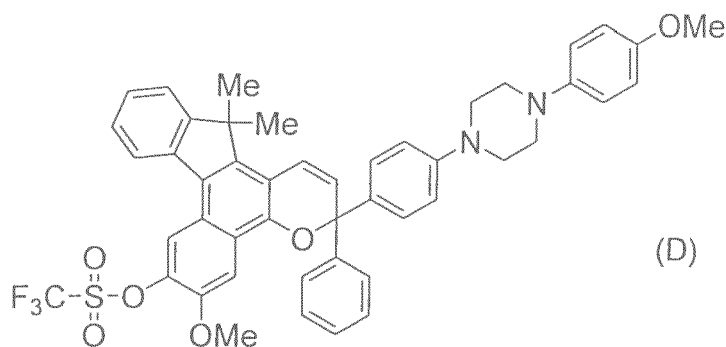
10



Además, se divulga un compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (D) siguiente que tiene un sustituyente en la posición-7 por medio del documento US2009/0309076A1. No obstante, este compuesto tiene una característica reducida de pico doble con una absorción a un valor de 430 a 530 nm más pequeña que la absorción a un valor de 550 a 650 nm.

15

Los compuestos de cromeno adicionales con propiedades fotocromáticas se divulgan en los documentos WO2010/150905, WO2007/140058, WO01/1983 y EP1184379.



Divulgación de la invención

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

5 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un compuesto de cromeno que tenga escasa coloración inicial, elevada densidad óptica de color y elevada velocidad de decoloración, que experimente coloración poco frecuente en el momento del deterioro y que experimente de forma poca frecuente la reducción de la densidad óptica de color cuando se use de forma repetida, es decir, excelente durabilidad de las propiedades fotocromicas.

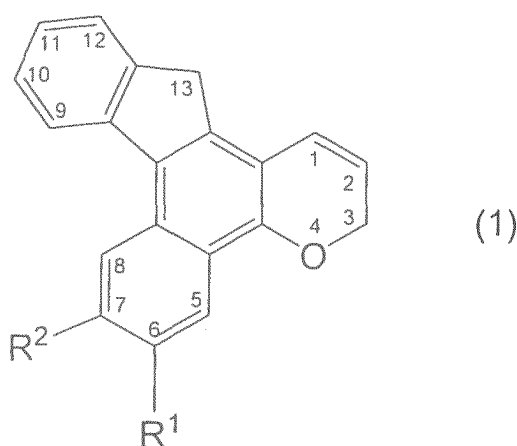
Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un compuesto de cromeno que se pueda disolver en una composición monomérica que se convierta en el sustrato de un artículo óptico a una concentración elevada.

10 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un nuevo compuesto de naftol para la fabricación del compuesto de cromeno de la presente invención.

Se sabe que un compuesto que tiene un sustituyente que presenta elevada capacidad de donación de electrones (constante de Hammett σ_p es menor que 0) ligada a la posición 6 y posición 7 de una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano, exhibe una característica elevada de pico doble. El sustituyente que tiene una elevada capacidad de donación de electrones según se usa en la presente memoria es un sustituyente ligado a la posición-6 y posición-7 por medio de un átomo de oxígeno o un átomo de nitrógeno. Aunque el compuesto anterior tiene una característica elevada de pico doble, presenta defectos tales como baja velocidad de decoloración, gran desarrollo de color por medio de calor a temperatura ambiente sin exposición alguna (este desarrollo de color se denomina en lo sucesivo "coloración inicial por medio de termocromismo") y baja durabilidad. En particular, cuando las capacidades de donación de electrones de los sustituyentes en posición-6 y posición-7 se mejoran aún más, los defectos anteriores se vuelven más marcados. La constante de Hammett σ_p se define en base a la ecuación de Hammett que cuantifica el efecto eléctrico de un sustituyente ligado a un sistema de n electrones sobre la base de la constante K_a de disociación de un ácido benzoico con p-sustitución. Un sustituyente que tiene un valor de σ_p de 0 es un átomo de hidrógeno, y un sustituyente que tiene un valor de σ_p menor de 0 es un sustituyente que tiene una capacidad de donación de electrones más elevada que la del átomo de hidrógeno.

Posteriormente, los inventores de la presente invención llevaron a cabo profundos estudios para solucionar los problemas anteriores y encontraron que un compuesto que tiene un grupo arilo o un grupo heteroarilo introducido en la posición-6 y un sustituyente específico que contiene un átomo de azufre introducido en la posición-7 tiene propiedades características excelentes tales como velocidad de decoloración, coloración inicial por medio de termocromismo y durabilidad, al tiempo que conserva una característica elevada de pico doble aunque la capacidad de donación electrónica del sustituyente en posición-7 sea reducida (constante de Hammett σ_p es próxima a 0) y logre la presente invención.

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



35 en la que R^1 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, y R^2 es un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio.

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

En tercer lugar, la presente invención es un artículo óptico fotocromico que tiene un producto polimérico moldeado que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención dispersado en el mismo como miembro de

constituyente. En cuarto lugar, la presente invención es un artículo óptico que tiene un sustrato óptico, de forma que la totalidad o parte de una de sus superficies está cubierta por una película polimérica que contiene el compuesto de cromeno de la presente invención dispersado en la misma como miembro de constituyente.

5 Finalmente, la presente invención es un compuesto de naftol representado por medio de la fórmula (5) que se proporciona a continuación.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

10 El compuesto de cromeno de la presente invención tiene una estructura de indeno(2,1-f)naftol(1,2-b)pirano representada por medio de la fórmula (1) anterior como esqueleto básico. Se sabe que el compuesto de cromeno que tiene una estructura de indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano como esqueleto básico exhibe excelentes propiedades fotocromáticas. El compuesto de cromeno que tiene el esqueleto básico anterior de la presente invención tiene un grupo arilo o un grupo heteroarilo en la posición-6 y un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio en la posición-7 (el sustituyente anterior introducido en la posición-7 de la estructura de pirano puede denominarse en lo sucesivo simplemente como "sustituyente que contiene azufre"), haciendo posible 15 desarrollar un color oscuro de un tinte neutro por sí mismo al tiempo que conserva excelentes propiedades fotocromáticas. En primer lugar, se proporciona una descripción de R¹ y R² de la fórmula (1).

<R¹>

R¹ que es un sustituyente ligado a la posición-6 de la estructura indeno(2,1-f)nafto(1,2-b)pirano es un grupo arilo o un grupo heteroarilo.

20 Preferentemente, el grupo arilo es un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos de grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo 1-naftilo, grupo 2-naftilo, grupo 1-fenantrilo, grupo 2-fenantrilo, grupo 1-antrilo y grupo 9-antrilo.

25 Preferentemente, el grupo heteroarilo es un grupo heteroarilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. El grupo heteroarilo es un grupo que forma un enlace carbono-carbono junto con el átomo de carbono de la posición-6. Los ejemplos preferidos de grupo heteroarilo incluyen grupo tienilo, grupo furilo, grupo pirrolinilo, grupo piridilo, grupo benzotienilo, grupo benzofurilo y grupo benzopirrolinilo.

30 Los átomos de hidrógeno, preferentemente de 1 a 4 átomos de carbono del grupo arilo anterior o del grupo heteroarilo anterior pueden estar sustituidos por un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y que está unido a un grupo arilo o un grupo heteroarilo unido al mismo por medio de un átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo arilo o grupo ariloxi. Posteriormente, se proporciona una descripción de estos sustituyentes.

< Sustituyente de R¹>

35 Preferentemente, el grupo alquilo es 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.

40 Preferentemente, el grupo haloalquilo es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituidos por un átomo de flúor, cloro o bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilo incluyen grupo trifluorometilo, grupo pentafluorometilo, grupo clorometilo, grupo 2-cloroetilo y grupo bromometilo.

Preferentemente, el grupo cicloalquilo es 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.

45 Preferentemente, el grupo alcoxi es 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.

50 El grupo amino no se limita a un grupo amino (-NH₂), y uno o dos de sus átomos de hidrógeno pueden estar sustituidos. Los ejemplos del sustituyente del grupo amino incluyen grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y grupo heteroarilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Ejemplos de estos sustituyentes son los mismos que se han enumerado para R¹ y sus sustituyentes. Los ejemplos preferidos del grupo amino incluyen grupo amino, grupo metilamino, grupo dimetilamino, grupo etilamino, grupo dietilamino, grupo fenilamino y grupo difenilamino.

Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y ligado a un grupo arilo o un grupo heteroarilo unido al mismo por medio del átomo de nitrógeno incluyen grupo morfolino, grupo

- 5 piperidino, grupo pirrolidinilo, grupo piperazino, grupo N-metilpiperazino y grupo indolinilo. Además, el grupo heterocíclico puede tener un grupo que tiene una constante de Hammett σ_p menor de 0 como sustituyente. Los ejemplos del sustituyente incluyen grupos alquilo tales como grupo metilo. Los ejemplos preferidos del grupo heterocíclico que tienen un sustituyente incluyen grupo 2,6-dimetilmorfolino, grupo 2,6-dimetilpiperidino y grupo 2,2,6,6-tetrametilpiperidino.
- Preferentemente, el grupo alquilcarbonilo es un grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Sus ejemplos preferidos incluyen un grupo acetilo y un grupo etilcarbonilo.
- Preferentemente, el grupo alcoxicarbonilo es un grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono. Sus ejemplos preferidos incluyen grupo metoxicarbonilo y grupo etoxicarbonilo.
- 10 Los ejemplos del átomo de halógeno son átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.
- Preferentemente, el grupo aralquilo es 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.
- 15 Preferentemente, el grupo aralcoxi es un grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo aralcoxi incluyen grupo benciloxi y grupo naftilmetoxi.
- Preferentemente, el grupo arilo es un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilo incluyen grupo fenilo, grupo 1-naftilo y grupo 2-naftilo.
- Preferentemente, el grupo ariloxi es un grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo ariloxi incluyen grupo fenoxi, grupo 1-naftoxi y grupo 2-naftoxi.
- 20 <R¹ preferido>
- De los grupos R¹, se prefiere un grupo arilo que tiene de 6 a 14 átomos de carbono ya que proporciona un compuesto que tiene una excelente característica de pico doble. Para obtener una característica especialmente excelente de pico doble y elevada densidad óptica de color, preferentemente se sustituyen de 1 a 4 átomos de hidrógeno del grupo arilo por parte de un sustituyente que tenga una constante de Hammett σ_p de -1,00 o más a menos de 0, de forma particularmente preferida por parte de un sustituyente que tenga una constante de Hammett σ_p de -1,00 o más a menos de -0,2. Los ejemplos específicos del grupo arilo incluyen grupos arilo sustituidos por al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en grupo hidroxilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo unido a un grupo arilo unido al mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo aralcoxi y grupo ariloxi. De estos, se prefiere un grupo arilo sustituido por al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en grupo hidroxilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un grupo arilo unido al mismo por medio del átomo de nitrógeno y grupo ariloxi. Se prefiere más un grupo arilo sustituido por al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en grupo alcoxi, grupo amino y grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un grupo arilo unido al mismo por medio del átomo de nitrógeno. Los ejemplos particularmente preferidos del grupo arilo incluyen grupo 4-metoxifenilo, grupo 2,4-dimetoxifenilo, grupo 4-(N,N-dimetilamino)fenilo y grupo 4-morfolinofenilo.
- 25 30 35
- <R²>
- R² es un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxi, grupo alquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio.
- 40 También se puede representar R² que representa a cualquiera de estos sustituyentes que contienen azufre por medio de la fórmula R⁰²-S- (R⁰² es un átomo de hidrógeno, grupo alquilo, grupo alcoxialquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo arilo o grupo heteroarilo).
- Preferentemente, el grupo alquiltio anterior es un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos de grupo alquiltio incluyen grupo metiltio, grupo etiltio, grupo n-propiltio, grupo isopropiltio, grupo n-butiltio, grupo sec-butiltio y grupo terc-butiltio.
- 45 Preferentemente, el grupo alcoxialquiltio anteriores un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y que está sustituido por un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos de grupo alcoxialquiltio incluyen grupo metoximetiltio, grupo metoxietiltio, grupo metoxi-propiltio, grupo metoxi-butiltio, grupo etoxietiltio y grupo n-propoxipropiltio.
- 50 Preferentemente, el grupo haloalquiltio es un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y que está sustituido por un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo. Los ejemplos preferidos de grupo haloalquiltio incluyen grupo trifluorometiltio, grupo tetrafluoroetiltio, grupo clorometiltio, grupo 2-cloroetiltio y grupo bromometiltio.

Preferentemente, el grupo cicloalquiltio anterior es 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.

5 Preferentemente, el grupo ariltio anterior es 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.

Preferentemente, el grupo heteroariltio anterior es un grupo heteroariltio que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo heteroariltio incluyen grupo tieniltio, grupo furiltio, grupo pirroliltio, grupo piridiltio, grupo benzotieniltio, grupo benzofuriltio y grupo benzopirroliltio.

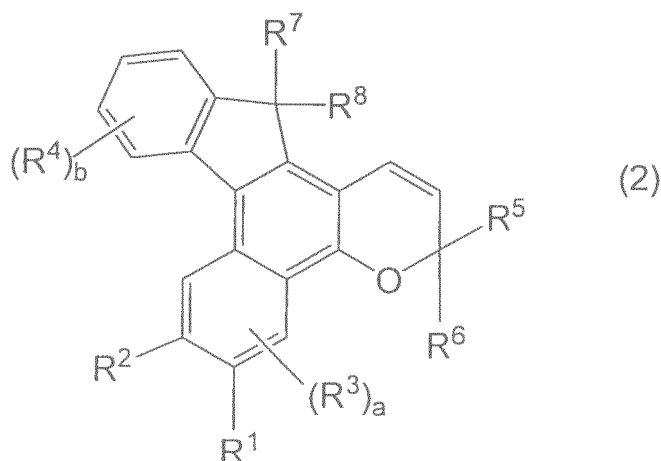
10 De uno a nueve átomos de hidrógeno, de forma particularmente preferida de uno a cuatro átomos de hidrógeno de cada grupo ariltio anterior y grupo heteroariltio anterior pueden estar sustituidos por un grupo alquilo de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo alcoxi de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquiltio de 3 a 8 átomos de carbono o un átomo de halógeno.

15 Entre los sustituyentes anteriores que contienen azufre, se prefiere un grupo alquiltio que tenga de 1 a 3 átomos de carbono o un grupo cicloalquiltio que tenga de 3 a 8 átomos de carbono ya que mejora la densidad óptica de color y la característica de pico doble y reduce la coloración inicial ubicando el final de absorción en un intervalo corto de longitud de onda y evitando el termocromismo. Además, se prefiere particularmente un grupo alquiltio que tenga 1 a 6 átomos de carbono o un grupo cicloalquiltio que tenga de 3 a 8 átomos de carbono, ya que mejora la densidad óptica de color y la característica de pico doble en particular. Los ejemplos particularmente preferidos de estos grupos incluyen grupo metiltio, grupo etiltio y grupo ciclohexiltio.

20 Se prefiere un grupo tiol o un grupo haloalquiltio que tenga de 1 a 6 átomos de carbono, ya que aumenta la velocidad de decoloración y reduce la coloración inicial por medio de termocromismo. Además, se prefiere particularmente un grupo haloalquiltio que tenga de 1 a 6 átomos de carbono. Más específicamente, se prefiere de forma particular un grupo trifluorometiltio.

<compuesto de cromeno preferido>

25 De los compuestos de cromeno de la presente invención, se prefiere un compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (2) siguiente ya que desarrolla un color de un tinte neutro y tiene una densidad óptica de color, elevada velocidad de decoloración y elevada durabilidad de las propiedades fotocromicas.



30 A continuación, se describen los sustituyentes del compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (2) anterior.

<R¹>

En la fórmula (2) anterior, R¹ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Estos grupos ya se han explicado anteriormente.

<R²>

35 En la fórmula (2) anterior, R² es un sustituyente que contiene azufre. El sustituyente ya se ha explicado.

<R³>

R³ es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y está unido a un anillo de benceno unido al

mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo.

5 De estos, R^3 es preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo de benceno ligado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, átomo de halógeno, grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono o grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos de R^3 son los mismos que se han enumerado para R^1 y el sustituyente de R^1 .

De forma particularmente preferida, R^1 es un grupo estereocópicamente pequeño para proporcionar una elevada velocidad de decoloración.

“a” es un número entero de 0 a 2 que indica el número de grupos R^3 . Cuando “a” es 2, dos R^3 pueden ser iguales o diferentes.

15 Preferentemente, R^3 tiene un sustituyente estereoscópicamente pequeño para obtener una elevada velocidad de decoloración. De forma particularmente preferida, “a” es 0.

Incluso cuando hay una pluralidad de R^3 , los R^3 preferidos son los mismos que los enumerados anteriormente.

< R^4 >

20 R^4 es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo benceno unido al mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo arilo, grupo ariloxi, grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio, grupo heteroariltio, grupo hidroxisulfonilo, grupo alquilsulfonilo, grupo alcoxialquilsulfonilo, grupo haloalquilsulfonilo, grupo cicloalquilsulfonilo, grupo arilsulfonilo, grupo heteroarilsulfonilo, grupo hidroxisulfonilo, grupo alquilsulfonilo, grupo alcoxisulfonilo, grupo haloalquilsulfonilo, grupo cicloalquilsulfonilo, grupo arilsulfonilo y grupo heteroarilsulfonilo.

25 Los ejemplos del anterior grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo de benceno ligado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo arilo y grupo ariloxi son los mismos que los enumerados anteriormente para R^3 . Sus ejemplos preferidos son los mismos que se han enumerado anteriormente para R^3 .

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

35 Preferentemente, el grupo alcoxialquiltio anterior es un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxialquiltio incluyen grupo metoximetiltio, grupo metoxietiltio, grupo metoxin-propiltio, grupo metoxi-butiltio, grupo etoxietiltio y grupo n-propoxopropiltio.

40 Preferentemente, el grupo haloalquiltio anterior es un grupo alquiltio que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquiltio incluyen grupo trifluorometiltio, grupo tetrafluoroetiltio, grupo clorometiltio, grupo 2-cloroetiltio y grupo bromometiltio.

Preferentemente, el grupo cicloalquiltio anteriores 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.

45 Preferentemente, el grupo ariltio anterior es 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.

Preferentemente, el grupo heteroariltio anterior es un grupo heteroariltio que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo heteroariltio incluyen grupo tieniltio, grupo furiltio, grupo pirroliltio, grupo piridiltio, grupo benzotieniltio, grupo benzofuriltio y grupo benzopirroliltio.

50 De uno a nuevo átomos de hidrógeno, de forma particularmente preferida de uno a cuatro átomos de hidrógeno de cada uno de grupo ariltio anterior y del grupo heteroariltio anterior pueden estar sustituidos por 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.

Preferentemente, el grupo alquilsulfonilo anterior es un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilsulfonilo incluyen grupo metilsulfonilo, grupo etilsulfonilo, grupo n-propilsulfonilo, grupo isopropilsulfonilo, grupo n-butilsulfonilo, grupo sec-butilsulfonilo y grupo t-butilsulfonilo.

5 Preferentemente, el grupo alcoxialquilsulfonilo anterior es un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxialquilsulfonilo incluyen un grupo metoximetilsulfonilo, grupo metoxietilsulfonilo, grupo metoxin-propilsulfonilo, grupo metoxin-butilsulfonilo, grupo etoxietilsulfonilo y grupo n-propoxipropilsulfonilo.

10 Preferentemente, el grupo haloalquilsulfonilo anterior es un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un átomo de flúor, átomos de cloro o átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilsulfonilo incluyen grupo trifluorometilsulfonilo, grupo tetrafluoroetilsulfonilo, grupo clorometilsulfonilo, grupo 2-cloroetilsulfonilo y grupo bromometilsulfonilo.

Preferentemente, el grupo cicloalquilsulfonilo anterior es un grupo cicloalquilsulfonilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquilsulfonilo incluyen un grupo ciclopropilsulfonilo, grupo ciclobutilsulfonilo, grupo ciclopentilsulfonilo y grupo ciclohexilsulfonilo.

15 Preferentemente, el grupo arilsulfonilo anterior es un grupo arilsulfonilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilsulfonilo incluyen grupo fenilsulfonilo, grupo 1-naftilsulfonilo y grupo 2-naftilsulfonilo.

20 Preferentemente, el grupo heteroarilsulfonilo es un grupo heteroarilsulfonilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo heteroarilsulfonilo incluyen el grupo tienilsulfonilo, grupo furilsulfonilo, grupo pirrolilsulfonilo, grupo piridilsulfonilo, grupo benzoetienilsulfonilo, grupo benzofurilsulfonilo, y grupo benzopirrolilsulfonilo.

De uno a nueve átomos de carbono, de forma particularmente preferida de uno a cuatro átomos de carbono de cada uno del grupo arilsulfonilo anterior y el grupo heteroarilsulfonilo anterior puede estar sustituido por 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.

25 Preferentemente, el grupo alquilsulfonilo anterior es un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alquilsulfonilo incluyen un grupo metilsulfonilo, grupo etilsulfonilo, grupo n-propilsulfonilo, grupo isopropilsulfonilo, grupo n-butilsulfonilo, grupo sec-butilsulfonilo y grupo t-butilsulfonilo.

30 Preferentemente, el grupo alcoxialquilsulfonilo anterior es un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un grupo alcoxi que tiene de 1 a 3 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo alcoxialquilsulfonilo incluyen grupo metoximetilsulfonilo, grupo metoxietilsulfonilo, grupo metoxin-propilsulfonilo, grupo metoxin-butilsulfonilo, grupo etoxietilsulfonilo y grupo n-propoxipropilsulfonilo.

35 Preferentemente, el grupo haloalquilsulfonilo anterior es un grupo alquilsulfonilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono y sustituido por un átomo de flúor, átomo de cloro o átomo de bromo. Los ejemplos preferidos del grupo haloalquilsulfonilo incluyen grupo trifluorometilsulfonilo, grupo tetrafluoroetilsulfonilo, grupo clorometilsulfonilo, grupo 2-cloroetilsulfonilo y grupo bromometilsulfonilo.

Preferentemente, el grupo cicloalquilsulfonilo anterior es un grupo cicloalquilsulfonilo que tiene de 3 a 8 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo cicloalquilsulfonilo incluyen grupo ciclopropilsulfonilo, grupo ciclobutilsulfonilo, grupo ciclopentilsulfonilo y grupo ciclohexilsulfonilo.

40 Preferentemente, el grupo arilsulfonilo anterior es un grupo arilsulfonilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono. Los ejemplos preferidos del grupo arilsulfonilo incluyen grupo fenilsulfonilo, grupo 1-naftilsulfonilo y grupo 2-naftilsulfonilo.

Preferentemente, el grupo heteroarilsulfonilo anterior incluye es un grupo heteroarilsulfonilo que tiene de 4 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, los ejemplos preferidos del grupo heteroarilsulfonilo incluyen grupo tienilsulfonilo, grupo furilsulfonilo, grupo pirrolilsulfonilo, grupo piridilsulfonilo, grupo benzoetienilsulfonilo, grupo benzofurilsulfonilo y grupo benzopirrolilsulfonilo.

45 De uno a nueve átomos de hidrógeno, de forma particularmente preferida de uno a cuatro átomos de hidrógeno de cada uno de grupo arilsulfonilo anterior y grupo heteroarilsulfonilo anterior puede estar sustituido por 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 "b" es un número entero de 0 a 4, que indica el número de R⁴. Cuando "b" es un número entero de 2 a 4, una pluralidad de R⁴ puede ser igual o diferente.

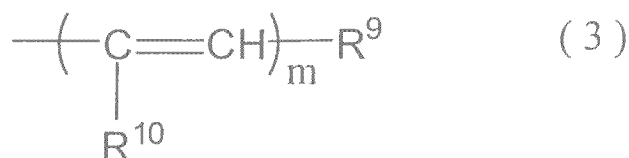
De estos, preferentemente R⁴ es un grupo haloalquilo, grupo ciano, grupo alcóxicarbonilo, grupo alquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo alquilsulfonilo, grupo cicloalquilsulfonilo, grupo alquilsulfonilo o grupo cicloalquilsulfonilo, de forma particularmente preferida un grupo haloalquilo, grupo ciano, grupo alquiltio o grupo haloalquiltio ya que se obtienen una característica excelente de pico doble y elevada velocidad de decoloración. Más

específicamente, de forma particularmente preferida R^4 es un átomo de hidrógeno, grupo trifluorometilto, grupo ciano, grupo metilto o grupo trifluorometilto. Además, también se prefiere de forma particular un caso en el que "b" es 0. Preferentemente, R^4 se encuentra unido a la posición 11 del átomo de carbono con el fin de obtener una elevada velocidad de decoloración.

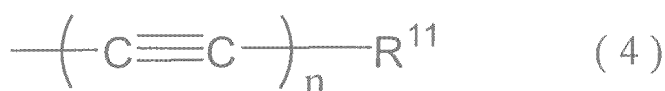
- 5 Incluso cuando hay una pluralidad de R^4 , los R^4 preferidos son los mismos que los enumerados con anterioridad.

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

R^5 y R^6 son cada uno, de forma independiente, un grupo representado por medio de la fórmula (3) siguiente, grupo representado por medio de la fórmula (4) siguiente, grupo arilo, grupo heteroarilo o grupo alquilo.



10



En la fórmula (3) anterior, R^9 es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Los ejemplos del grupo arilo y del grupo heteroarilo son los mismos que los enumerados para R^1 .

- 15 R^{10} es un átomo de hidrógeno, grupo alquilo o átomo de halógeno. Los ejemplos del grupo alquilo incluyen grupo metilo, grupo etilo y grupo propilo. Los ejemplos de átomo de halógeno son átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo.

"m" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de adquisición de materias primas, "m" es preferentemente 1.

- 20 Los ejemplos preferidos del grupo representado por medio de la fórmula (3) anterior incluye grupo fenil-etinilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-etinilo, grupo (4-morfolinofenil)-etinilo, grupo (4-piperidinofenil)-etinilo, grupo (N-metoxifenil)-etinilo, grupo (2-metoxifenil)-etinilo, grupo fenil-1-metiletinilo, grupo (4-metoxifenil)-1-metiletinilo, grupo fenil-1-fluoroetinilo, grupo (4-(N,N-dimetilamino)fenil)-1-fluoroetinilo, grupo 2-tienil-etinilo, grupo 2-furil-etinilo, grupo 2-(N-metil)pirrolinil-etinilo, grupo 2-benzotienil-etinilo, grupo 2-benzofuranil-etinilo y grupo 2-(N-metil)indolil-etinilo.
- 25

En la fórmula anterior (4), R^{11} es un grupo arilo o un grupo heteroarilo. Los ejemplos de estos grupos son los mismos que los enumerados para R^9 . "n" es un número entero de 1 a 3. Desde el punto de vista de fácil adquisición de materias primas, "n" es preferentemente 1.

- 30 Los ejemplos preferidos del grupo representado por medio de la fórmula (4) anterior 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.

- 35 Los ejemplos del grupo arilo y el grupo heteroarilo representado por medio de R^5 y R^6 son los mismos que los enumerados para R^1 . Los ejemplos del grupo alquilo son los mismos que los enumerados que el sustituyente de R^1 .

R^5 y R^6 pueden unirse juntos para formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono unido al mismo.

Los ejemplos preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen el anillo adamantano, anillo biclcononano, anillo norbornano y anillo fluoreno.

- 40 Con el fin de obtener propiedades fotocromáticas excelentes (característica de pico doble y velocidad de decoloración), de manera deseable, al menos uno, preferentemente ambos de R^5 y R^6 , son grupos arilo o grupos heteroarilo. De forma particularmente preferida, al menos uno, preferentemente ambos R^5 y R^6 son cada uno cualquiera de los grupos (i) a (iii):

- (i) un grupo arilo o un grupo heteroarilo que tiene un grupo arilo 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 de miembro de anillo y unido a un grupo arilo o grupo heteroarilo por medio del átomo de nitrógeno como sustituyente.

5 Las posiciones de sustitución y el número total de sustituyentes de los grupos (i) a (iii) arilo no están particularmente limitados. Con el fin de obtener propiedades fotocromáticas excelentes, cuando el grupo arilo es un grupo fenilo, la posición de sustitución es preferentemente la posición-3 o posición-4, y el número de sustituyentes es preferentemente de 1 o 2. Los ejemplos 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.

15 La posición de sustitución y el número total de sustituyentes de los grupos heteroarilo (i) a (iii) no están particularmente limitados. Preferentemente, el número de sustituyentes es de 1. Los ejemplos preferidos el 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.

<R⁷ y R⁸>

20 R⁷ y R⁸ son cada uno, de forma independiente, un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al átomo de carbono de la posición-13 por medio del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo.

25 De los grupos anteriores, R⁷ y R⁸ son cada uno preferentemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido al átomo de carbono de la posición-13 por medio del átomo de nitrógeno, grupo alquilcarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, grupo alcoxicarbonilo que tiene de 2 a 7 átomos de carbono, átomo de halógeno, grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, grupo aralcoxi que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, grupo ariloxi que tiene de 6 a 10 átomos de carbono o grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono.

Sus ejemplos son los mismos que los enumerados para R¹, el sustituyente de R¹, y R².

35 R⁷ y R⁸ pueden unirse juntos para formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo, anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo hetero aromático condensado al anillo alifático, anillo hetero que tiene de 3 a 20 átomos de miembro de anillo, o anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o anillo hetero aromático condensado al anillo hetero, junto con el átomo de carbono de posición-13 unido al mismo.

Los ejemplos del anillo alifático anterior que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo incluyen anillo ciclopentano, anillo ciclohexano, anillo ciclooctano, anillo cicloheptano, anillo norbornano, anillo ciclononano y anillo adamantano.

40 Los ejemplos de anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o anillo heteroaromático condensado al anillo alifático anterior incluyen anillo de fenantreno.

Los ejemplos de anillo hetero anterior que tiene de 3 a 20 átomos de carbono incluyen anillo dihidrotiofeno, anillo dihidrofurano, anillo tetrahidrofurano y anillo dihidropiridina.

45 Los ejemplos de anillo policíclico condensado anterior que tienen un anillo aromático o anillo heteroaromático condensado al anillo hetero anterior incluyen un anillo dihidrobenzofurano y un anillo dihidrobenzotiofeno.

<R⁷ y R⁸ particularmente preferidos>

50 En la presente invención, los sustituyentes preferidos R⁷ y R⁸ son cada uno un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo alcoxi o sustituyente que forma un anillo junto con el átomo de la posición-13 unido al mismo. Un ejemplo del grupo alquilo es un grupo metilo y un ejemplo del grupo alcoxi es un grupo metoxi. Para aumentar la velocidad de decoloración y reducir la coloración inicial por medio de termocromismo al tiempo que se conserva la elevada densidad óptica de color y la característica elevada de pico doble, entre los sustituyentes preferidos anteriores, R⁷ y R⁸ son más preferentemente sustituyentes que forman un anillo junto con el átomo de la posición-13 unido al mismo. Son de forma particularmente preferida sustituyentes que forman el anillo alifático anterior o el anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o un anillo heteroaromático condensado al anillo alifático anterior a medida que la velocidad de decoloración en particular se vuelve elevada. Del modo más preferido, son sustituyentes

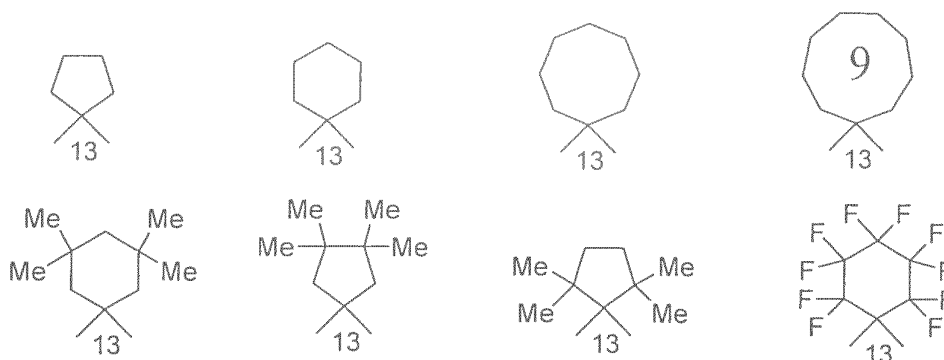
55

que forman el anillo alifático anterior ya que aumenta la velocidad de decoloración y se reduce la coloración inicial por medio de termocromismo.

- 5 El anillo alifático formado por medio de R^7 y R^8 es de forma particularmente preferida un anillo de hidrocarburo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo. Este hidrocarburo alifático puede tener al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo haloalquilo que tiene de 1 a 6 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que tiene de 3 a 15 átomos de carbono, un grupo alcoxi que tiene de 1 a 15 átomos de carbono, un grupo amino, un grupo aralquilo que tiene de 7 a 11 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 10 átomos de carbono y un átomo de halógeno.
- 10 También se prefiere el anillo de hidrocarburo alifático sustituido de este modo. Los ejemplos del grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo y átomo de halógeno son los mismos que los que se han enumerado para R^1 , el sustituyente de R^1 y R^2 .

- 15 Los ejemplos más preferidos del anillo de hidrocarburo alifático incluyen anillos monocíclicos tales como un anillo ciclohexano, anillo cicloheptano, anillo ciclooctano y anillo ciclononano, anillos biciclo tales como anillo norbornano y anillo biciclononano y anillos triciclo tales como anillo adamantano. También se prefieren estos anillos que tienen al menos un grupo alquilo inferior que tienen 4 o menos átomos de carbono tales como grupo metilo. Entre estos, los anillos monocíclicos producen un efecto particularmente excelente ya que reducen la coloración inicial por medio de termocromismo al tiempo que conservan la elevada densidad óptica de color, elevada característica de pico doble y elevada velocidad de decoloración.

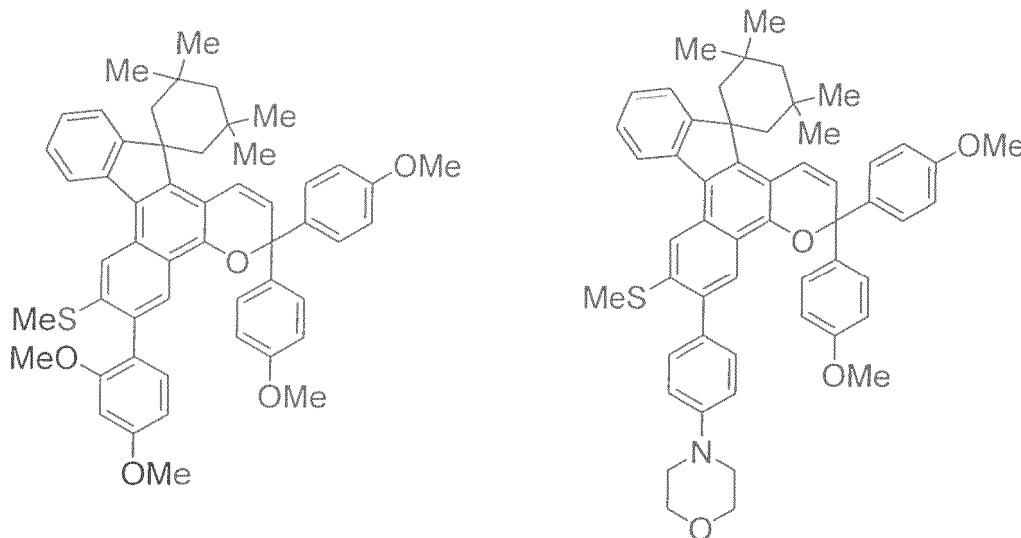
- 20 En la presente invención, los ejemplos típicos más preferidos del anillo formado por R^7 y R^8 unidos junto con el átomo de carbono de la posición-13 unido al mismo se representan por medio de las fórmulas siguientes. En las fórmulas siguientes, el átomo de carbono indicado por 13 es el átomo de carbono de la posición-13 de la estructura de pirano anterior.

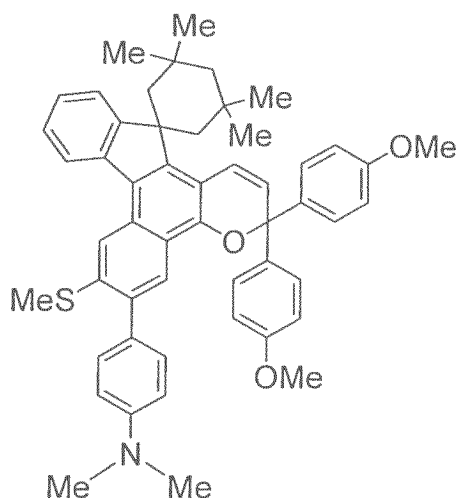


- 25 Entre los anillos monocíclicos anteriores, los más preferidos son un anillo ciclooctano, un anillo ciclononano y un anillo 3,3,5,5-tetrametilciclohexano.

<compuesto de cromeno particularmente preferido>

Los ejemplos particularmente preferidos del compuesto de cromeno de la presente invención son los siguientes compuestos.





(identificación del compuesto de cromeno)

5 Generalmente, el compuesto de cromeno de la presente invención existe como líquido viscoso o sólido verde claro o amarillo claro y acromático, a temperatura normal y presión normal y se puede confirmar a través de los siguientes medios (1) a (3).

10 (1) Cuando se mide el espectro de resonancia magnética nuclear de protón (RMN-¹H) del compuesto de cromeno, los picos basados en un protón aromático y un protón de alqueno aparecen a un valor de δ de alrededor de 5,0 a 9,0 ppm y los picos basados en los protones de un grupo alquilo y un grupo alqueno aparecen a un valor de δ de alrededor de 1,0 a 4,0 ppm. Por medio de la comparación de estas intensidades espectrales de forma relativa, se puede conocer el número de protones de los enlaces.

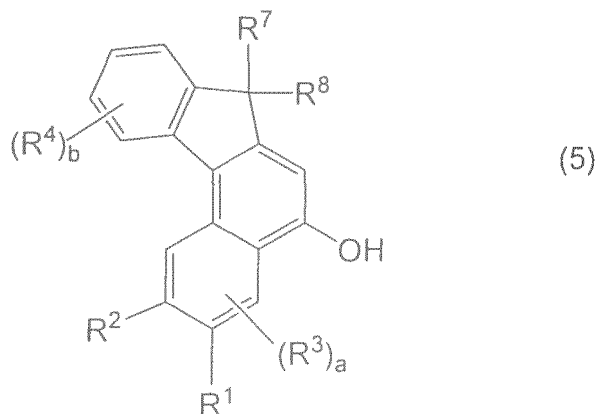
(2) Se puede determinar la composición de un producto correspondiente por medio de análisis elemental.

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

<producción de compuesto de cromeno>

20 Se puede producir el compuesto de cromeno de la presente invención por medio de cualquier procedimiento de síntesis. Por ejemplo, ventajosamente, se puede producir el compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula anterior (2) por medio del siguiente procedimiento. Los símbolos de las siguientes fórmulas son como se ha definido en las fórmulas anteriores a menos que se afirme lo contrario.

25 Ventajosamente, se puede producir el compuesto de cromeno haciendo reaccionar un compuesto de naftol representado por medio de la fórmula (5) siguiente con un compuesto de alcohol propargílico representado por medio de la fórmula (6) siguiente, en presencia de un catalizador ácido.

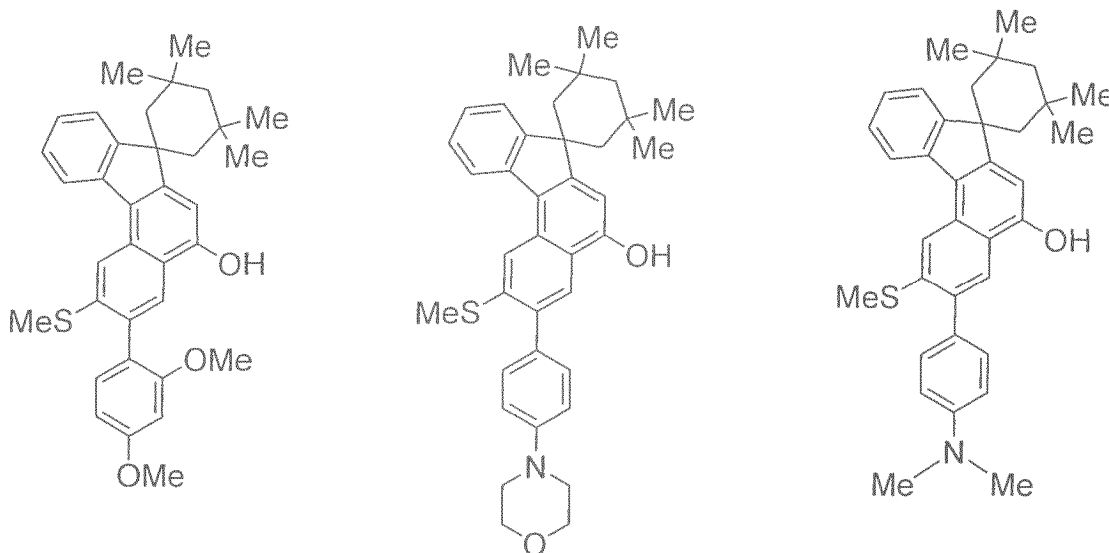




5 Preferentemente, la proporción de reacción del compuesto de naftol con respecto al compuesto de alcohol propargílico está seleccionada entre 1:10 y 10:1 (proporción molar). Como catalizador ácido se usa ácido sulfúrico, ácido benzenosulfónico, ácido p-toluensulfónico o alúmina ácida. Preferentemente, el catalizador ácido se usa en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso basado en 100 partes en peso del total del compuesto de naftol y el compuesto de alcohol propargílico. Preferentemente, la temperatura de reacción es de 0 a 200 °C. Preferentemente, se usa un disolvente orgánico aprótico tal como N-metilpirrolidona, dimetil formamida, tetrahidrofurano, benceno o tolueno como disolvente. El procedimiento de purificación del producto obtenido a través de la reacción anterior no está particularmente limitado. Por ejemplo, el producto obtenido se puede purificar llevando a cabo una purificación en columna de gel de sílice y recristalización posterior.

10 Se proporciona el compuesto de naftol representado por medio de la fórmula anterior (5) como compuesto nuevo por medio de la presente invención.

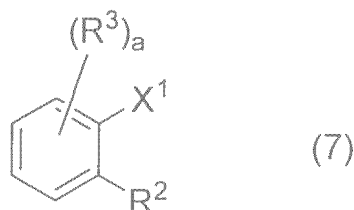
Los ejemplos particularmente preferidos del compuesto de naftol representado por medio de la fórmula (5) son los siguientes compuestos.



15 Se pueden sintetizar los compuestos de naftol comunes de acuerdo con los procedimientos de reacción descritos, por ejemplo, en los artículos de investigación tales como el folleto de los documentos internacionales abiertos a inspección pública WO01/60881 y WO05/028465.

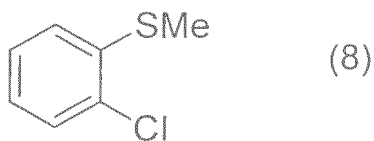
20 Se puede sintetizar el compuesto de naftol representado por medio de la fórmula anterior (5) como se muestra a continuación, por ejemplo.

Para comenzar, se puede adquirir un compuesto de benceno representado por medio de la fórmula siguiente (7) en forma de producto disponible comercialmente o se puede sintetizar en base a los siguientes documentos.

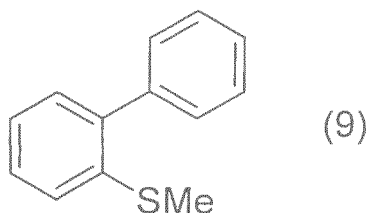


25 (R², R³ y "a" son como se ha definido anteriormente en la fórmula (2). X¹ es un átomo de cloro, átomo de bromo, átomo de yodo o el mismo que R¹ en la fórmula (2).)

Por ejemplo, se puede adquirir un compuesto de benceno representado por medio de la fórmula siguiente (8) como producto disponible a nivel comercial.



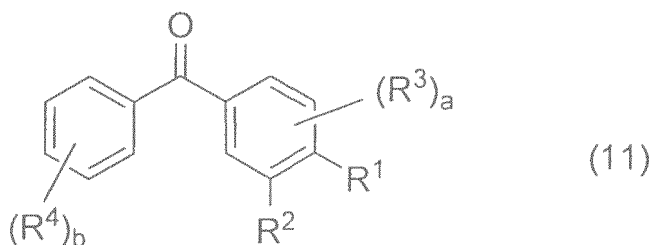
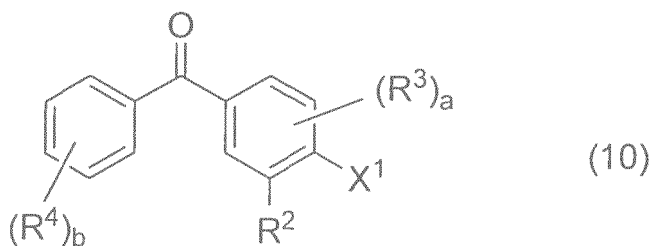
Por ejemplo, se puede sintetizar un compuesto de benceno representado por medio de la fórmula siguiente (8) de acuerdo con un procedimiento de reacción descrito en los artículos de investigación tales como Journal of Materials Chemistry, 2095-2100; 1999.



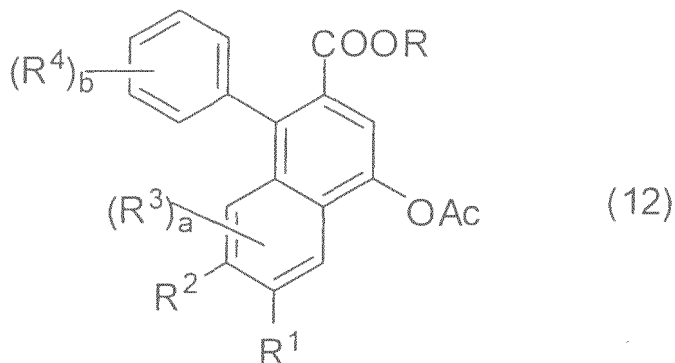
5

Se puede producir un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (10) (R^4 y "b" son como se ha definido anteriormente en la fórmula (2)) haciendo reaccionar el compuesto (7) con un cloruro de ácido y posteriormente cuando X^1 es un átomo de cloro, átomo de bromo o átomo de yodo, se convierte en R^1 deseado por medio del uso de una reacción de Suzuki-Miura para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (11).

10

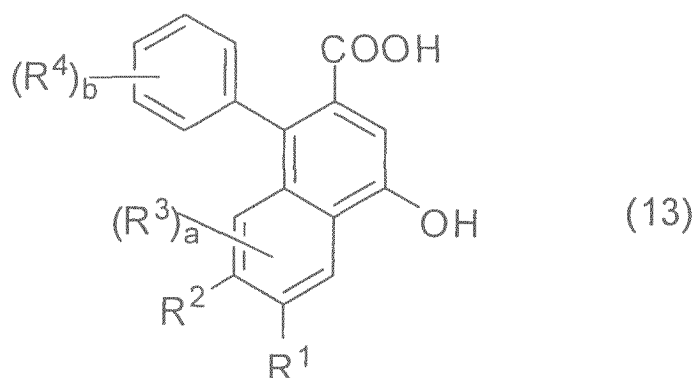


Se obtiene un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (12) sometiendo el compuesto anterior (11) a una reacción de Stobbe y una reacción de ciclación.

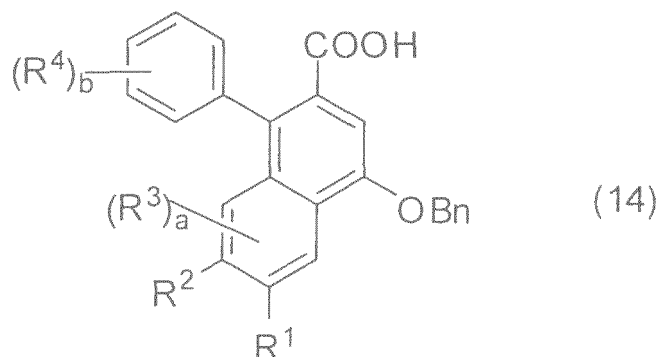


15

En el compuesto de fórmula (12), R es un grupo procedente de un compuesto de diéster usado en la reacción de Stobbe, y Ac es un grupo acetilo. Posteriormente, se hidroliza el compuesto (12) por medio del uso de un álcali o ácido para obtener un ácido carboxílico representado por medio de la fórmula siguiente (13).



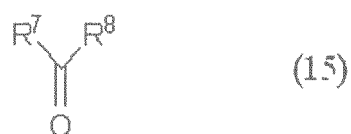
Este ácido carboxílico se somete a bencilación usando una base tal como carbonato de potasio y cloruro bencilico y posteriormente se hidroliza por medio del uso de un álcali o ácido para obtener un ácido carboxílico protegido con bencilo representado por medio de la fórmula siguiente (14) (Bn e la fórmula (14) es un grupo bencilo).



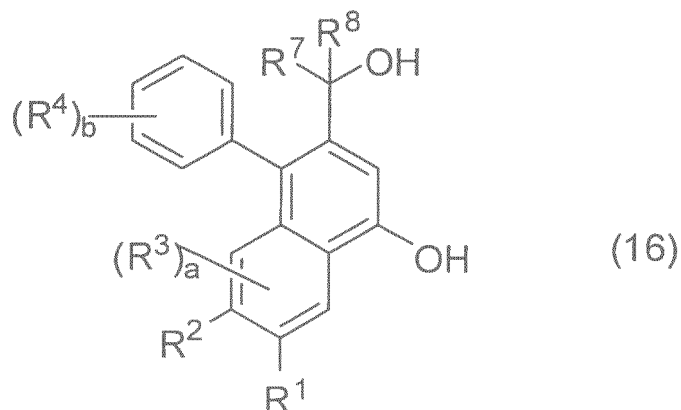
5

Se convierte este ácido carboxílico protegido con bencilo en una amina por medio de un procedimiento tal como una reorganización de Curtius, reorganización de Hofmann o reorganización de Lossen, y se prepara una sal de diazonio a partir de la amina por medio de un procedimiento conocido de por sí. Se convierte esta sal de diazonio en un bromuro a través de una reacción de Sandmeyer o similar, y se hace reaccionar el bromuro obtenido con magnesio o litio para preparar un compuesto de metal orgánico. Se hace reaccionar este compuesto metálico orgánico con una cetona representada por medio de la fórmula siguiente (15) a una temperatura de -80 a 70 °C en un disolvente orgánico durante 10 minutos a 4 horas y posteriormente se lleva a cabo una reacción de debencilación usando hidrógeno y carbono sobre paladio para obtener un alcohol representado por medio de la fórmula siguiente (16).

10



15 (R⁷ y R⁸ son como se ha definido anteriormente en la fórmula anterior (2)).



Este alcohol se somete a una reacción de Fiedel-Crafts a una temperatura de 10 a 120 °C durante 10 minutos a 2 horas en una condición de neutra a ácida para sintetizar un compuesto de naftol de la fórmula anterior (5) de interés. En la reacción anterior, la proporción de reacción del compuesto metálico orgánico con respecto a la cetona representada por medio de la fórmula anterior (15), preferentemente, está seleccionada entre un intervalo de 1:10 a 10:1 (proporción molar). Preferentemente, la temperatura de reacción es de -80 a 70 °C. Preferentemente, se usa un disolvente orgánico aprótico, tal como éter dietílico, tetrahidrofurano, benceno o tolueno como disolvente. Preferentemente, se lleva a cabo la reacción de Friedel-Crafts del alcohol de la fórmula anterior (16) en condición de neutra a ácida, por medio del uso de un catalizador ácido tal como ácido acético, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido bencenosulfónico, ácido p-toluensulfónico o alúmina ácida. Preferentemente, el catalizador ácido se usa en una cantidad de 0,1 a 10 partes en peso, basado en 100 partes en peso del alcohol de fórmula anterior (16). Para esta reacción, se usa un disolvente orgánico aprótico tal como tetrahidrofurano, benceno o tolueno.

Se puede sintetizar de forma sencilla el compuesto de alcohol propargílico representado por medio de la fórmula anterior (6) haciendo reaccionar un compuesto de cetona que corresponde a la fórmula anterior (6) con un compuesto metálico de acetileno tal como acetiluro de litio.

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

<estabilizador>

Aunque el compuesto de cromeno de la presente invención tiene elevada durabilidad como tal, su durabilidad se puede mejorar aún más por medio del uso de un absorbente ultravioleta, estabilizador óptico o antioxidante. Como absorbente ultravioleta, se pueden usar absorbentes ultravioletas conocidos tales como compuestos basados en benzofenona, compuestos basados en benzotriazol, compuestos basados en cianoacrilato, compuestos basados en triazina y compuestos basados en benzoato. Se prefieren particularmente los compuestos basados en cianoacrilato y los compuestos basados en benzofenona. Cuando se usa un estabilizador de luz ultravioleta anterior en una cantidad de 0,001 a 5 partes en masa, basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables, incluyendo el compuesto de cromeno de la presente invención, se produce un efecto. Se pueden usar aminas conocidas con impedimento estérico como estabilizador óptico y se pueden usar fenoles conocidos con impedimento estérico como el antioxidante. Cuando se usan cada uno de estabilizador óptico y antioxidante anteriores en una cantidad de 0,01 a 10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del total de todos los monómeros polimerizables, incluyendo el compuesto de cromeno de la presente invención, se produce un efecto.

(uso del compuesto de cromeno>

El compuesto de cromeno de la presente invención exhibe las mismas propiedades fotocromáticas incluso en un polímero de matriz sólida. La matriz sólida polimérica no se encuentra particularmente limitada si el compuesto de cromeno de la presente invención se puede dispersar uniformemente en la misma. Los ejemplos de compuesto polimérico ópticamente preferido para la matriz sólida polimérica incluyen resinas termoplásticas tales como poliácilato de metilo, poliácilato de etilo, polimetacrilato de metilo, polimetacrilato de etilo, poliestireno, poliácilonitrilo, poli(alcohol vinílico), poliácilamida, poli(2-hidroxietilmetacrilato), polidimetilsiloxano y policarbonato.

Se puede mezclar el compuesto de cromeno de la presente invención con monómeros polimerizables antes de la polimerización para obtener una composición fotocromática apta para curado que posteriormente se polimeriza y se cura para obtener una composición fotocromática. Es decir, se polimeriza una composición fotocromática apta para curado que comprende la composición fotocromática de la presente invención y monómeros polimerizables y se cura para obtener un material curado que contiene la composición fotocromática uniformemente dispersada en la misma.

Se prefiere particularmente una composición fotocromática apta para curado que se prepara mezclando la composición fotocromática que comprende el compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula anterior (1) con los siguientes monómeros polimerizables (A1), (A2) y (A3) y proporciona un material curado que tiene una dureza de Rockwell de escala L no inferior a 60, ya que exhibe excelentes propiedades fotocromáticas tales como elevada densidad óptica de color y elevada velocidad de decoloración y obtiene excelentes propiedades de substrato tales como dureza elevada y elevada resistencia térmica:

(A1) es un monómero polimerizable que tiene una dureza de Rockwell de escala L de un polímero obtenido por medio de homopolimerización del mismo de no más de 40,

(A2) es un monómero polimerizables por radicales trifuncional o de funcionalidad superior que tiene una dureza de Rockwell de escala L de un polímero que se obtiene por medio de homopolimerización del mismo de no más de 60, y

(A3) un monómero polimerizable por radicales bifuncional que tiene una dureza de Rockwell de escala L de un polímero que se obtiene por medio de homopolimerización del mismo de no más de 60.

Los ejemplos del componente (A1) incluyen compuestos de acrilato y compuestos de metacrilato tales como acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, metacrilato de β -metilglicidilo, metacrilato-éter de monoglicidilo-bisfenol A, 4-glicidiloxi metacrilato, metacrilato de 3-(glicidil-2-oxietoxi)-2-hidroxiopropilo, acrilato de 3-(glicidiloxi-1-isopropiloxi)-2-hidroxiopropilo y acrilato de 3-glicidiloxi-2-hidroxiopropiloxi)-2-hidroxiopropilo y compuestos de polialquilen glicol tales como diacrilato de polietilen glicol.

Los ejemplos del componente (A2) incluyen compuestos de poli(acrilato) y polimetacrilato tales como trimetacrilato de trimetilolpropano, acrilatos de uretano tales como tetrametacrilato de oligómero de uretano y poli(acrilatos de éster) tales como hexacrilato de poli(oligómero de éster).

Los ejemplos del componente (A3) incluyen compuestos de poli(acrilato) y polimetacrilato tales como diacrilato de etilen glicol, dimetacrilato de dietilen glicol, dimetacrilato de trietilen glicol, dimetacrilato de tetraetilen glicol, metacrilato de etilen glicol bisglicidilo, dimetacrilato de bisfenol A, 2,2-bis(4-metacriloxietoxifenil)propano y 2,2-bis(3,5-dibromo-4-metacriloxietoxifenil)propano, todos ellos son monómeros polimerizables descritos en un folleto del documento internacional abierto a inspección pública WO2001/05854. La expresión "dureza de Rockwell de escala L" significa dureza medida de acuerdo con JIS-B7726, y se puede juzgar de forma sencilla si se cumple la condición de dureza anterior o no por medio de la medición del homopolímero de cada monómero.

También se pueden usar los copolímeros obtenidos por medio de copolimerización de los monómeros polimerizables anteriores con monómeros monofuncionales polimerizables como la matriz polimérica anterior. Los monómeros monofuncionales polimerizables incluyen ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y anhídrido maleico; compuestos de polialilo tales como ftalato de dialilo, tereftalato de dialilo, isoftalato de dialilo, tartrato de dialilo, epoxisuccinato de dialilo, fumarato de dialilo, clorendato de dialilo, hexaftalato de dialilo, carbonato de dialilo, carbonato de alil diglicol y carbonato de trimetilolpropano trialilo; compuestos de politioacrilato y politiometacrilato tales como 1,2-bis(metacrililoiltio)etano, bis(2-acrililoiltio)éter y 1,4-bis(metacrililoiltio)metil)benceno; 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, metil estireno, vinil naftaleno, dímero de α -metilestireno y bromoestireno. Se pueden usar estos monómeros solos o en combinación de dos o más, y se puede determinar de forma apropiada la cantidad de cada uno de los monómeros de acuerdo con la finalidad de uso.

El procedimiento de dispersión del compuesto de cromeno de la presente invención en la matriz sólida polimérica anterior no está particularmente limitado, y se pueden emplear procedimientos usados de forma común. Los procedimientos incluyen uno en el que se amasan juntos la resina termoplástica anterior y el compuesto de cromeno, al tiempo 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 se añade un catalizador de polimerización para polimerizar los monómeros polimerizables por medio de calor o luz con el fin de dispersar el compuesto de cromeno en la resina, y uno en el que las superficies de la resina termoplástica anterior y la resina termoestable se tiñen con el compuesto de cromeno para dispersar el compuesto de cromeno en las resinas.

(otras aplicaciones del compuesto de cromeno de la presente invención)

El compuesto de cromeno de la presente invención se puede usar ampliamente en materiales fotocrómicos tales como los materiales de registro, como sustitutivos de materiales fotosensibles de haluro de plata, materiales de copia, materiales fotosensibles para impresión, materiales de registro para tubos de rayos catódicos, materiales fotosensibles para láseres y materiales fotosensibles para halografía. También se puede usar un material fotocrómico que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención como material para lente de plástico fotocrómica, material para filtro óptico, material para pantallas o material para actinómetros y adornos.

Por ejemplo, cuando se usa el compuesto de cromeno de la presente invención en una lente fotocrómica, se puede emplear un procedimiento en el que se obtiene un rendimiento de control de luz uniforme, por ejemplo, un procedimiento en el que se intercala una película polimérica que contiene el material fotocrómico de la presente invención dispersado uniformemente en la misma entre las lentes, un procedimiento en el que se dispersa el compuesto de la presente invención en los monómeros polimerizables anteriores y se polimerizan los monómeros polimerizables anteriores por medio de una técnica predeterminada, o un procedimiento en el que se disuelve el compuesto de cromeno de la presente invención, por ejemplo, en aceite de silicona, se impregna la solución resultante en la superficie de una lente a una temperatura de 150 a 200 °C durante un tiempo de 10 a 60 minutos, y se reviste posteriormente la superficie con una sustancia apta para curado con el fin de obtener una lente fotocrómica. Además, también se puede emplear un procedimiento en el que se forma la película polimérica anterior sobre la superficie de una lente y se reviste la superficie con una sustancia apta para curado con el fin de obtener una lente fotocrómica.

Además, se puede aplicar un agente de revestimiento formado por una composición apta para curado por polimerización que comprende el compuesto de cromeno de la presente invención, a la superficie de un sustrato de lente y se cura. En este momento, se puede someter el sustrato de lente a un tratamiento superficial con una

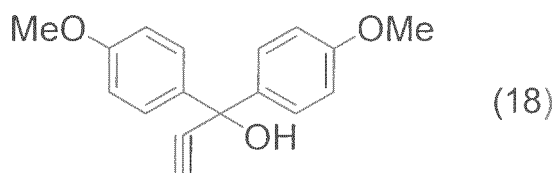
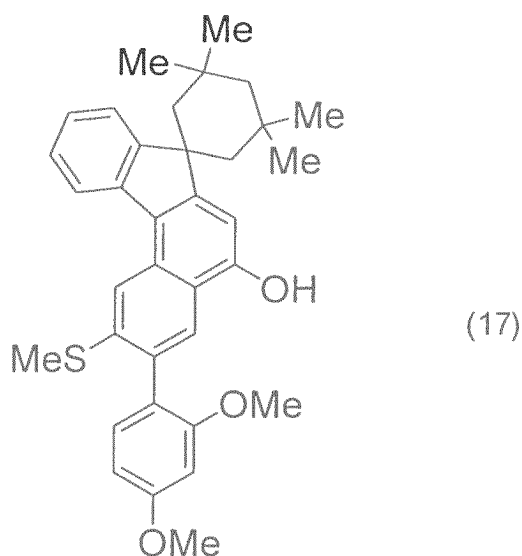
solución alcalina o un tratamiento de plasma por adelantado, y se puede aplicar posteriormente una imprimación para mejorar la adhesión entre el sustrato y la película de revestimiento (llevando a cabo o no el tratamiento superficial anterior).

Ejemplos

- 5 Se proporcionan los siguientes ejemplos con fines de ilustrar de forma adicional la presente invención pero, de ninguna manera, deben tomarse como limitantes.

Ejemplo 1

- 10 Se disolvieron 1,1 g (2,0 mmol) del siguiente compuesto de naftol (17) y 0,80 g (3,0 mmol) del siguiente compuesto de alcohol propargílico (18) en 60 ml de tolueno, se añadieron posteriormente 0,02 g de ácido p-toluensulfónico a la solución resultante, y se agitó la mezcla obtenida a reflujo por medio de calentamiento durante 1 hora.



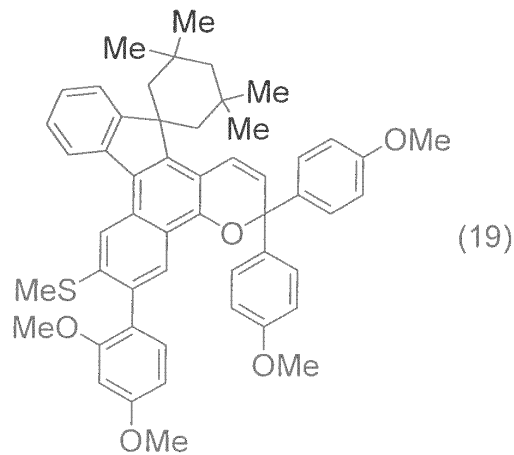
Después de la reacción, se retiró el disolvente, y se purificó el producto obtenido en gel de sílice por medio de cromatografía para obtener 1,1 g de un producto de polvo blanco. El rendimiento fue de un 72 %.

- 15 Los valores de análisis elemental de este producto fueron un 79,26 % de C, un 6,80 % de H y un 3,96 % de S, que fueron casi iguales a los valores calculados de C₅₂H₅₂O₅S (C: 79,35 %, H: 6,64 %, S: 4,05 %).

- 20 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón, mostró picos de 18H basados en el protón de metilo y el protón de metileno de un anillo de tetrametilciclohexano a un valor de δ de aproximadamente 1,0 a 3,0 ppm, picos de 15H basados en el protón de metilo de un grupo metilíto y el protón de metilo de un grupo metoxi a un valor de δ de aproximadamente 2,3 a 4,0 ppm y picos de 19H basados en un protón aromático y el protón de un alqueno a un valor de δ de aproximadamente de 5,6 a 9,0 ppm.

- 25 Además, se midió el espectro de resonancia magnética nuclear-¹³C, mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un valor de δ de aproximadamente 110 a 160 ppm, un pico basado en el carbono de un alqueno a un valor de δ de aproximadamente 80 a 140 ppm y un pico basado en el carbono de un alquilo a un valor de δ de aproximadamente 20 a 60 ppm.

Se confirmó a partir de los resultados anteriores que el producto aislado fue un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (19).



Ejemplos 2 a 28

Se sintetizaron los compuestos de cromeno que se muestran en la Tabla 1 de la misma forma que en el Ejemplo 1. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos por medio del uso de medios de confirmación de estructura como en el Ejemplo 1, se confirmó que fueron compuestos representados por medio de fórmulas estructurales mostradas en las Tablas 1 a 9. Las Tablas 10 y 11 muestran los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas estructurales de los compuestos y el espectro de RMN-¹H característico de estos compuestos.

Tabla 1

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
2				70
3				69

(continuación)

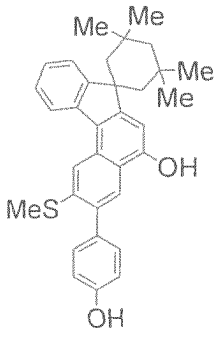
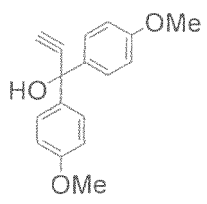
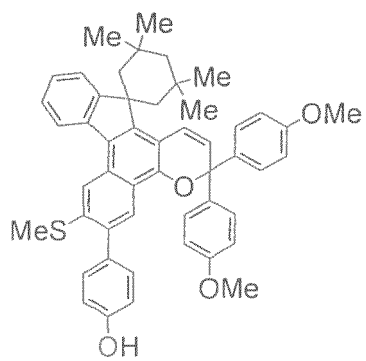
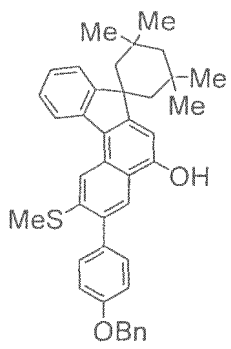
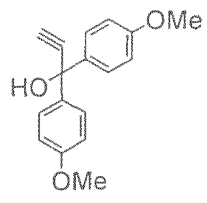
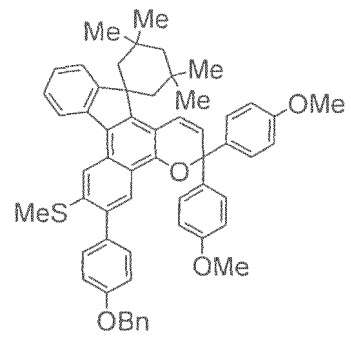
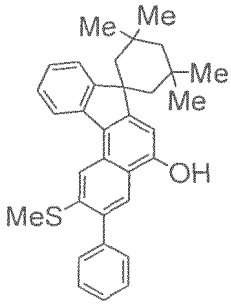
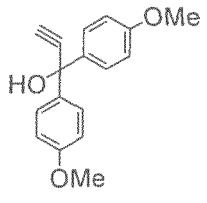
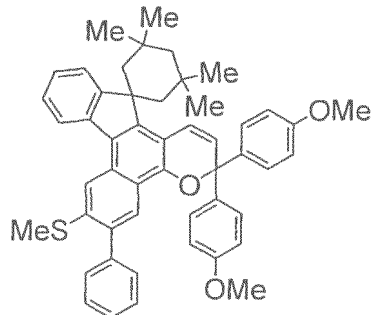
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
4				71

Tabla 2

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
5				68
6				69

(continuación)

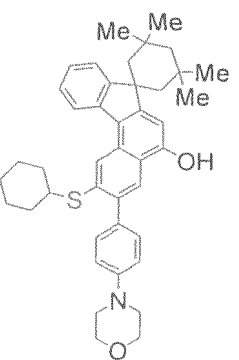
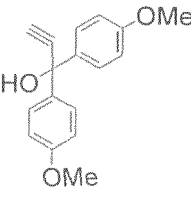
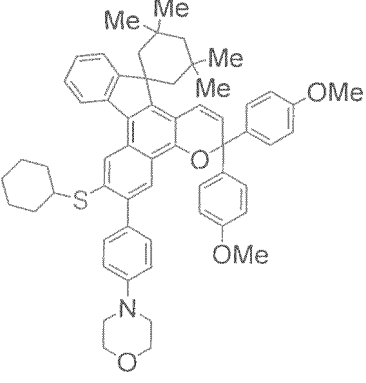
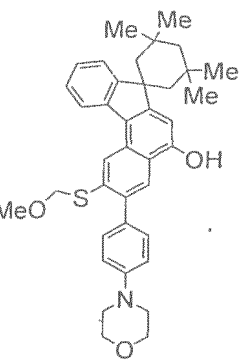
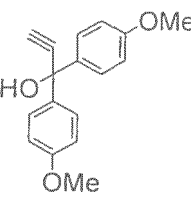
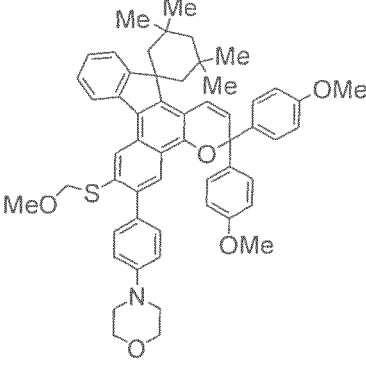
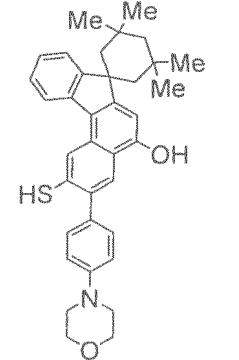
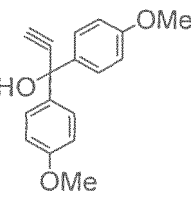
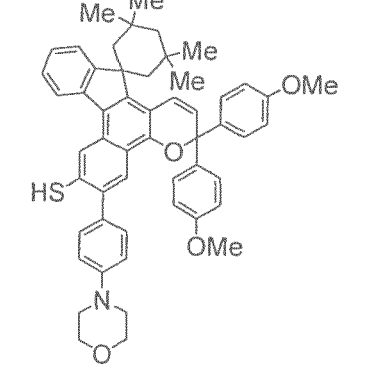
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
7				72

Tabla 3

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
8				73
9				69

(continuación)

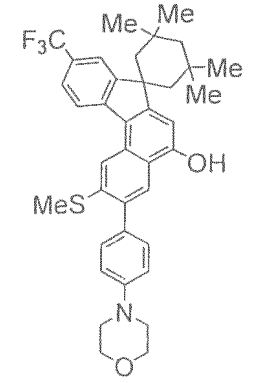
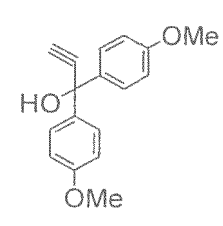
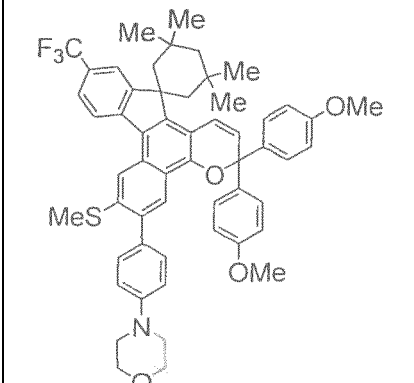
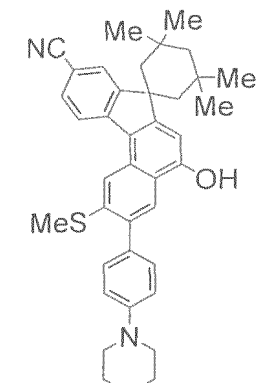
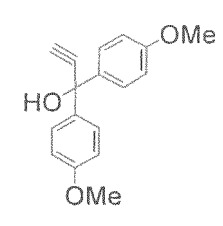
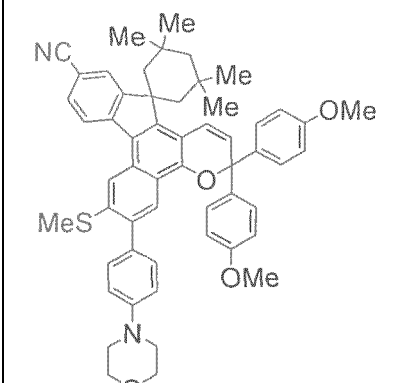
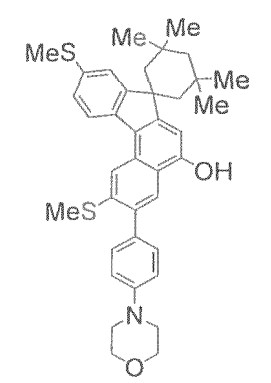
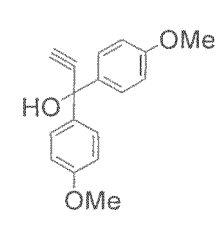
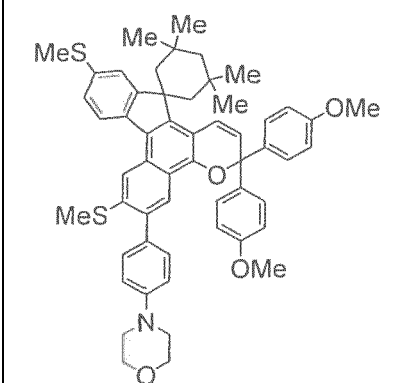
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
10				69

Tabla 4

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
11				66
12				65

(continuación)

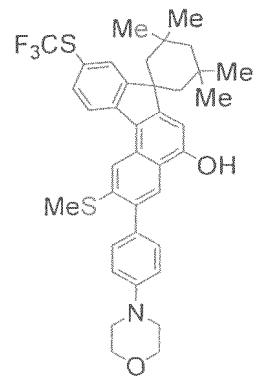
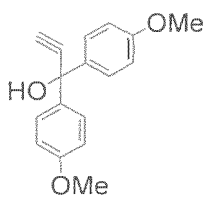
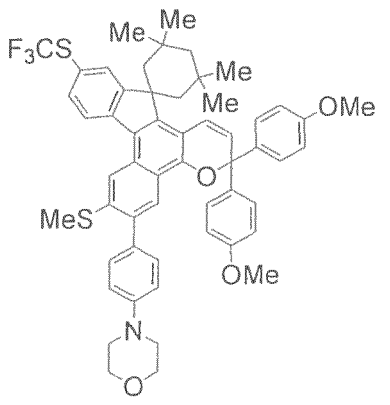
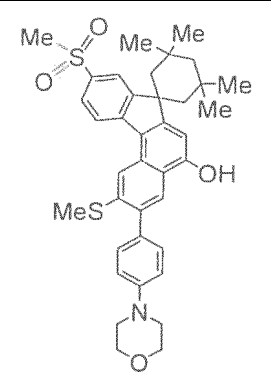
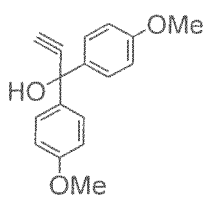
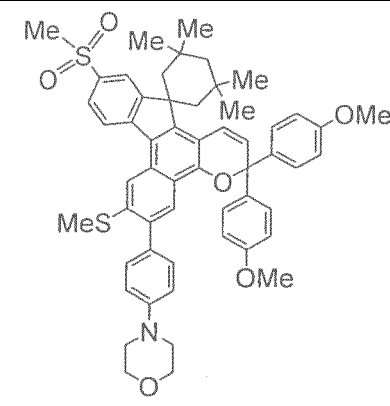
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de Naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
13				64

Tabla 5

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
14				60

(continuación)

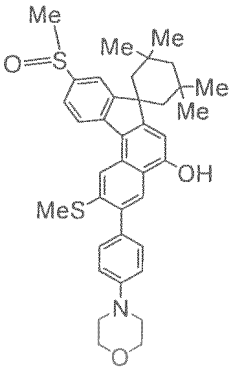
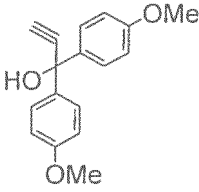
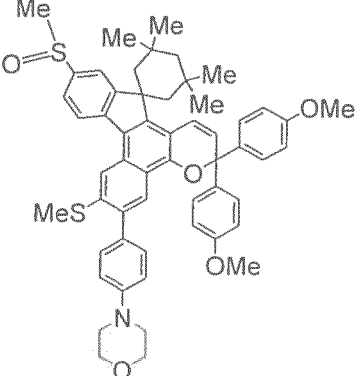
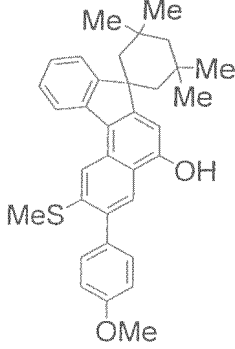
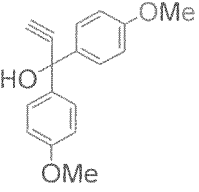
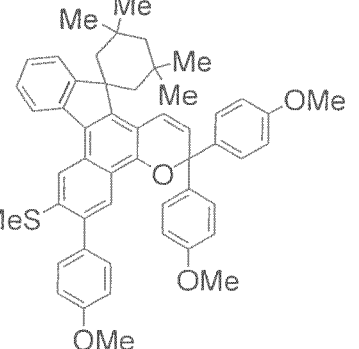
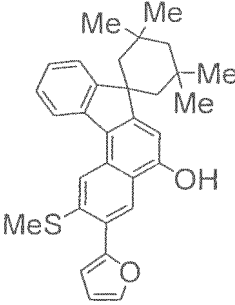
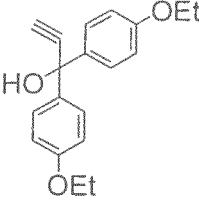
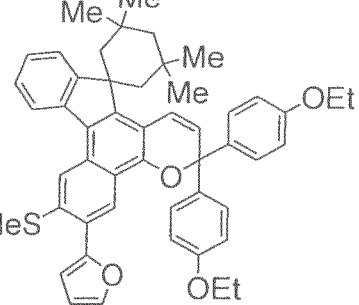
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
15				62
16				70

Tabla 6

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
17				59

(continuación)

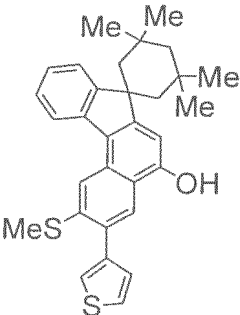
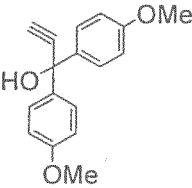
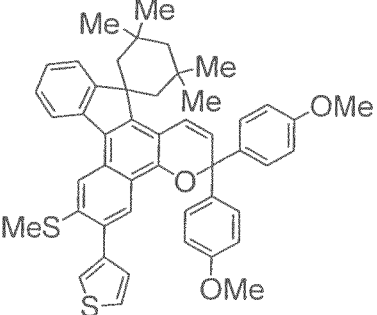
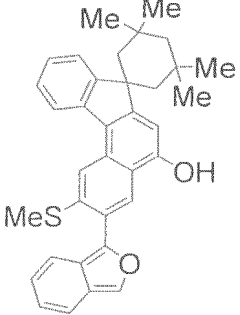
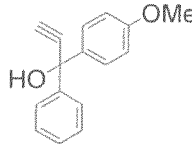
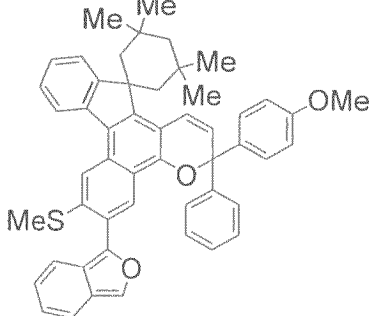
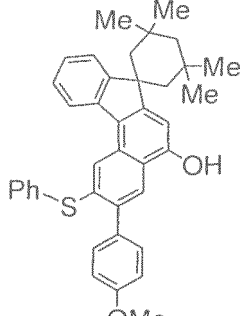
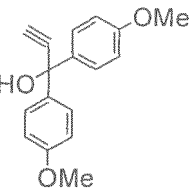
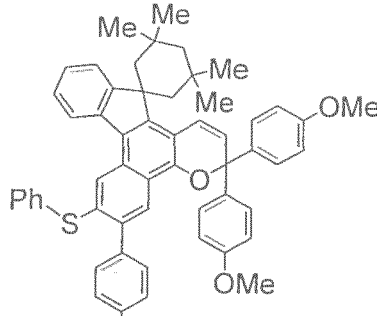
Ej. No..	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
18				61
19				57

Tabla 7

Ej. No. .	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
20				72

(continuación)

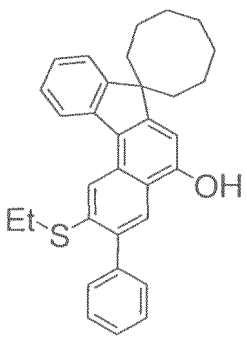
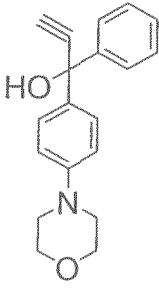
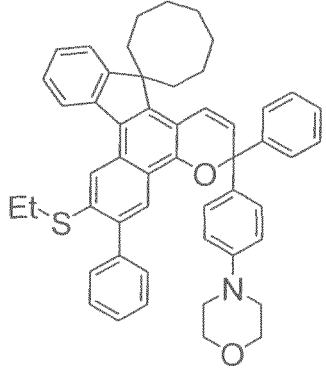
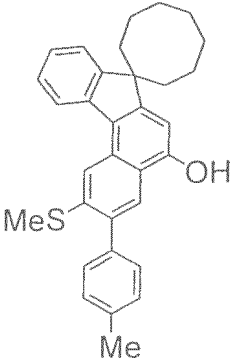
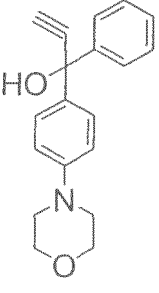
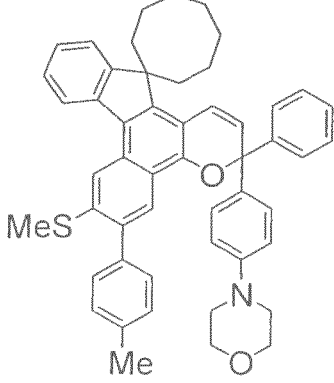
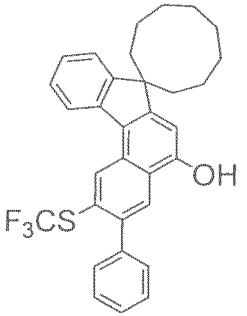
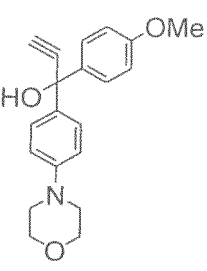
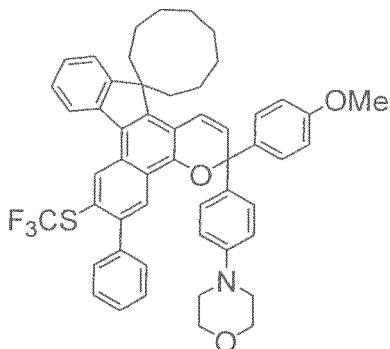
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
21				59
22				73

Tabla 8

Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargílico		
23				52

(continuación)

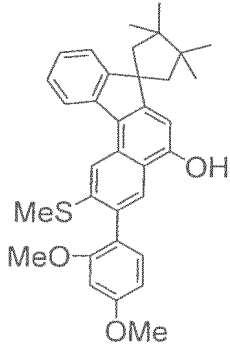
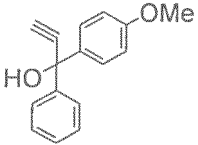
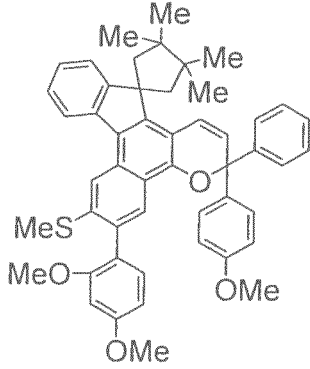
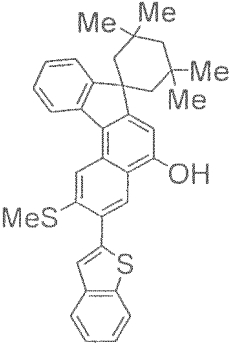
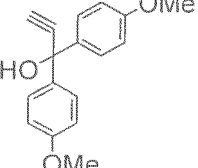
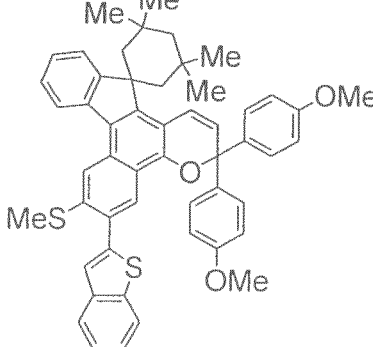
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
24				64
25				61

Tabla 9

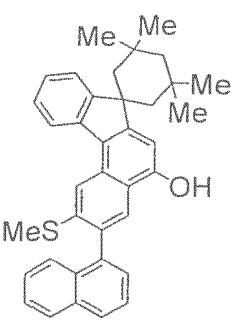
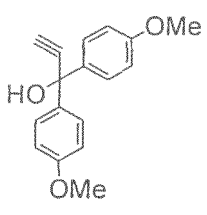
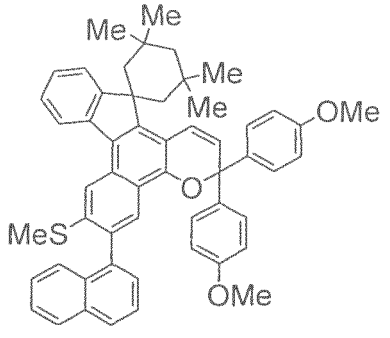
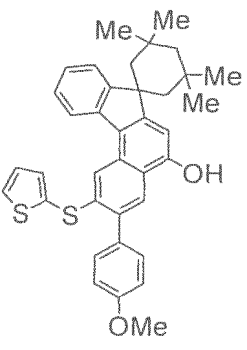
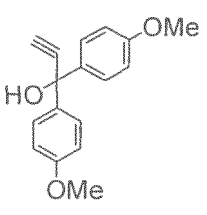
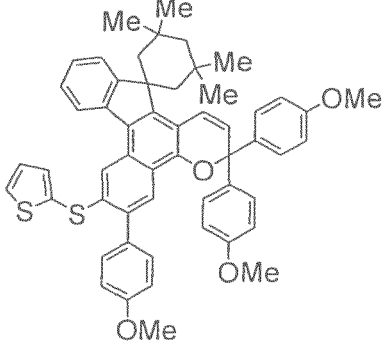
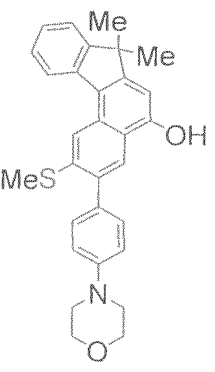
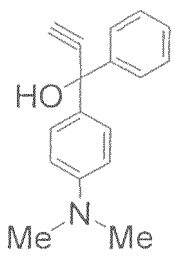
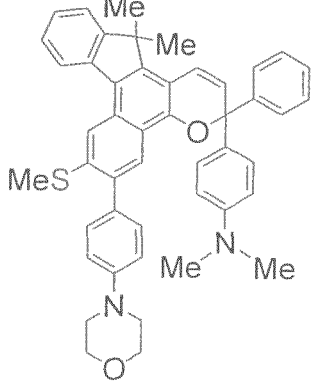
Ej. No.	Materias primas		Producto	Rendimiento (%)
	Compuesto de naftol	Compuesto de alcohol propargilico		
26				65
27				53
28				70

Tabla 10

Ejemplo No.	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H (RMN)
	Valores experimentales				Valores calculados				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
2	79,88	6,21	1,71	3,88	79,67	6,81	1,72	3,94	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 35H
3	80,74	6,77	1,78	4,12	80,90	6,92	1,81	4,15	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 33H
4	80,52	6,56	0,00	4,25	80,61	6,49	0,00	4,30	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 28H
5	81,72	6,89	0,00	3,79	81,98	6,52	0,00	3,84	δ 5,0-9,0 25H δ 0,5-4,5 29H
6	82,46	6,41	0,00	4,37	82,38	6,64	0,00	4,40	δ 5,0-9,0 21H δ 0,5-4,5 27H
7	80,36	7,46	1,59	3,61	80,33	7,20	1,59	3,63	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 43H
8	78,43	6,56	1,62	3,77	78,26	6,81	1,66	3,80	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 37H
9	79,54	6,91	1,71	4,06	79,57	6,68	1,75	4,01	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 33H
10	74,68	6,12	1,62	3,61	74,89	6,17	1,59	3,64	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 35H
11	78,91	6,35	3,31	3,81	78,73	6,49	3,34	3,82	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 35H
12	76,69	6,82	1,66	7,51	76,80	6,68	1,63	7,46	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 38H
13	72,43	5,77	1,56	7,08	72,26	5,95	1,53	7,02	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 35H
14	73,98	6,61	1,71	7,21	74,04	6,44	1,57	7,19	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 38H
15	75,49	6,71	1,55	7,40	75,39	6,56	1,60	7,32	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 38H

Tabla 11

Ejemplo No.	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H (RMN)
	Valores experimentales				Valores calculados				
	C	H	N	S	C	H	N	S	
16	80,56	6,61		4,27	80,70	6,64		4,22	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 35H
17	80,51	7,97		4,54	80,39	7,75		4,29	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 33H
18	78,34	6,53		8,97	78,44	6,31		8,73	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-9,5 28H
19	82,74	6,17		4,53	82,89	6,27		4,34	δ 5,0-9,0 25H δ 0,5-4,5 29H
20	82,04	6,59		3,67	81,92	6,38		3,91	δ 5,0-9,0 21H δ 0,5-4,5 27H
21	82,57	6,82	2,09	4,45	82,78	6,67	1,89	4,33	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 43H
22	82,79	6,53	2,12	4,22	82,78	6,67	1,89	4,33	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 37H
23	75,94	6,00	1,80	3,66	75,80	5,87	1,70	3,89	δ 5,0-9,0 20H δ 0,5-4,5 33H
24	80,66	6,60		4,33	80,61	6,49		4,30	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 35H
25	79,34	6,11		8,34	79,55	6,16		8,17	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 35H
26	83,32	6,41		4,27	83,25	6,47		4,12	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-9,5 38H
27	78,40	6,01		7,63	78,42	6,09		7,75	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 35H
28	80,77	6,31	3,97	4,41	80,54	6,33	4,00	4,57	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 38H

En las fórmulas químicas, "Me" indica un grupo metilo, "Et" un grupo etilo, "Ph" un grupo fenilo y "Bn" un grupo bencilo a lo largo del presente texto.

5 Ejemplos 29 a 56

(evaluación de las propiedades físicas de la lente fotocromica de plástico fabricada por medio del procedimiento de revestimiento)

Se mezcló el compuesto de cromeno N°. 1 obtenido en el Ejemplo 1 con un iniciador de fotopolimerización y monómeros polimerizables, se aplicó la mezcla resultante a la superficie de un sustrato de lente, y se aplicó luz

ultravioleta para polimerizar una película de revestimiento sobre la superficie del sustrato de lente.

Como composición fotocromática apta para curado, se usó una mezcla de 50 partes en masa de 2,2-bis(4-metacrililoiloxipentaetoxifenil)propano, 10 partes en masa de diacrilato de polietilen glicol (peso molecular medio de 532), 10 partes en masa de trimetacrilato de trimetilolpropano, 10 partes en masa de hexaacrilato de oligómero de poliéster (EB-1830 de Daicel UCB Co., Ltd) y 10 partes en masa de metacrilato de glicidilo en forma de monómeros aptos para polimerización por radicales. Tras añadir 1 parte en masa de compuesto de cromeno N°. 1 obtenido en el Ejemplo 1 y mezclar completamente con 90 partes en masa de la mezcla de estos monómeros aptos para polimerización por radicales, se añadieron 0,3 partes en masa de CGI1800 {una mezcla de 1-hidroxiclohexilfenil cetona y óxido de bis(2,6-dimetoxibenzoil)-2,4,4-trimetilpentilfosfina (proporción en peso de 3:1)} como iniciador de fotopolimerización, 5 partes en masa de bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato y 3 partes en masa de etilenbis(oxitilen)bis[3-(5-terc-butil-4-hidroxi-m-tolil)propionato] como estabilizador, 7 partes en masa de γ -metacriloxipropil trimetoxisilano como agente de acoplamiento de silano y 3 partes en masa de N-metildietanolamina, y se mezclaron por completo con la mezcla anterior para obtener una composición fotocromática apta para curado.

Posteriormente, se aplicaron aproximadamente 2 g de composición fotocromática apta para curado obtenida por medio del procedimiento anterior a la superficie de un sustrato de lente (CR39: lente de plástico de resina de alilo; índice de refracción de 1,50) por medio del uso de un dispositivo de revestimiento de centrifugación 1H-DX2 de MIKASA Co., Ltd. Se irradió esta lente revestida con luz a partir de una lámpara de haluro metálico que tiene un rendimiento de 120 mW/cm² en una atmósfera de gas de nitrógeno durante 3 minutos para fabricar un artículo óptico (lente fotocromática de plástico) que se cubrió con una película polimérica curada que contiene un compuesto de cromeno dispersado en la misma (espesor de película de polímero: 40 μ m).

Se evaluaron las siguientes propiedades fotocromáticas de la lente fotocromática de plástico obtenida. La Tabla 4 muestra los resultados obtenidos por medio del uso del compuesto de cromeno del Ejemplo 1.

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

[2] Densidad óptica de color (A_0): Esta es la diferencia entre la absorbancia $\{\epsilon(120)\}$ trascurridos 120 segundos de exposición a la longitud de onda de absorción máxima anterior y la absorbancia $\epsilon(0)$ sin exposición y se usa como índice de densidad óptica de color. Se puede decir que a medida que aumenta este valor, mejoran las propiedades fotocromáticas.

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

[4] Período de semi-decoloración [$\tau_{1/2}$] (s): tiempo necesario para la reducción de la absorbancia a la longitud de onda de absorción máxima anterior de una muestra hasta un valor igual a $\frac{1}{2}$ de $\{\epsilon(120)-\epsilon(0)\}$ cuando se detiene la exposición trascurridos 120 segundos de exposición y se usa como un índice de velocidad de decoloración. A medida que disminuye, la velocidad de decoloración aumenta.

[5] Extremo de absorción (λ_0): Tras usar la lente fotocromática de plástico obtenida en las condiciones anteriores como muestra y mantenerla en oscuridad durante un día, se mide la transmitancia de luz ultravioleta (T %) a un valor de 300 a 800 nm de la muestra con un espectrofotómetro visible ultravioleta (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Se extrae un línea tangente sobre la curva de absorción de luz ultravioleta obtenida para garantizar que la transmitancia (T %) de la curva de absorción de luz ultravioleta pasa un punto de un 50 %, para obtener una longitud de onda de absorción a la cual la transmitancia (T %) de la línea tangente se hace 0 como extremo de absorción (extremo de absorción del espectro de luz ultravioleta) y se usa como índice de coloración inicial. Por ejemplo, en un artículo óptico tal como una lente para gafas, a medida que disminuye este valor, se debilita la coloración inicial y aumenta la transparencia en condición de ausencia de exposición.

[6] Termocromismo (T_0): se usa la lente fotocromática de plástico obtenida en las condiciones anteriores como una muestra y se mide su transmitancia (T %) a un valor de 300 a 800 nm con un espectrofotómetro visible y ultravioleta (UV-2550 de Shimadzu Corporation) a temperatura ambiente. Esta es una transmitancia a una longitud de onda a la cual se la transmitancia a un valor de 430 a 650 nm se vuelve mínima y se usa como un índice de coloración inicial. A medida que aumenta este valor, se debilita la coloración inicial y aumenta la transparencia en condiciones de ausencia de exposición.

[7] Tasa residual ($A_{50}/A_0 \times 100$): se lleva a cabo un ensayo de promoción de deterioro sobre la lente fotocromática de plástico obtenida por medio del uso de un medidor de tiempo de xenón X25 de Suga Test Instruments Co., Ltd. durante 50 horas. Posteriormente, se evalúa la densidad óptica de color anterior antes y después del ensayo por medio de medición de la densidad óptica de color (A_0) antes del ensayo y la densidad óptica de color (A_{50}) después del ensayo con el fin de obtener la proporción (A_{50}/A_0) de estos valores en forma de tasa residual que se usa como índice de durabilidad de desarrollo de color. A medida que aumenta la tasa residual, aumenta la durabilidad de desarrollo de color.

Se obtuvieron las lentes fotocromicas de plástico y se evaluaron sus propiedades fotocromicas de la misma manera que se ha descrito anteriormente exceptuando que se usaron los compuestos de cromo (Nos. 2 a 28) obtenidos en los Ejemplos 2 a 28. Los resultados se muestran en las Tablas 12 a 13.

Tabla 12

Ejemplo No.	Compuesto de cromeno No.*	λ_{Max} (nm)	Densidad óptica de color A_0	Característica de pico doble A_V/A_B	Período de semi-decoloración $\tau_{1/2}$ (s)	Coloración inicial (extremo de absorción) (nm)	Coloración inicial (termocromismo) (%)	Tasa residual
								$(A_{550}/A_0) \times 100$ (%)
29	1	454	0,53	1,20	40	412	84	84
		571	0,44					84
30	2	457	0,58	1,26	42	415	83	84
		575	0,46					84
31	3	461	0,62	1,35	43	415	82	84
		579	0,46					84
32	4	455	0,56	1,22	50	416	83	80
		572	0,46					80
33	5	454	0,52	1,18	52	415	83	80
		572	0,44					80
34	6	451	0,45	1,02	38	408	84	82
		571	0,44					82
35	7	457	0,60	1,28	46	416	84	84
		579	0,47					83
36	8	454	0,52	1,18	52	415	82	84
		573	0,44					84

(continuación)

Ejemplo No.	Compuesto de cromo No.*	λ_{Max}	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Periodo de semi-decoloración	Coloración inicial (extremo de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual
		(nm)	A_0					A_v/A_b
37	9	443	0,34	1,10	36	415	83	84
		562	0,31					83
38	10	459	0,41	1,27	32	414	84	82
		575	0,32					83
39	11	461	0,39	1,30	29	414	83	81
		579	0,30					83
40	12	456	0,56	1,51	34	419	83	83
		575	0,37					83
41	13	458	0,57	1,63	34	420	83	83
		571	0,35					83
42	14	458	0,55	1,49	33	419	82	80
		570	0,37					83
43	15	458	0,54	1,46	33	418	82	81
		571	0,37					82

*Nº de Ejemplo de compuesto de cromo usado en los Ejemplos

Tabla 13

Ejemplo No.	Compuesto de cromeno No.*	AMax	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Período de semi-decoloración	Coloración inicial (extremo de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual
		(nm)	A ₀	A _{v1} /A _{v2}	t _{1/2} (s)	(nm)	(%)	(A ₅₀ /A ₀)X 100 (%)
44	16	452	0,50	1,20	39	410	86	83
		569	0,42					83
45	17	448	0,32	1,12	49	409	84	73
		568	0,29					73
46	18	450	0,41	1,09	40	408	83	71
		569	0,38					71
47	19	443	0,50	0,35	55	412	81	72
		561	0,37					72
48	20	459	0,52	1,02	58	419	81	81
		480	0,51					81
49	21	471	0,71	0,99	73	410	80	82
		586	0,72					82
50	22	475	0,69	1,02	75	410	81	82
		588	0,68					82
51	23	475	0,59	1,20	61	420	87	83
		589	0,49					83

(continuación)

Ejemplo No.	Compuesto de cromeno No.*	λ_{Max}	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Período de semi-decoloración	Coloración inicial (extremo de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual
		(nm)	A_0	A_V/A_B	$\tau 1/2$ (s)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)
52	24	447 562	0,63 0,40	1,59	59 59	411	82 85	72 72
53	25	458 576	0,42 0,35	1,21	46 46	418	83 83	81 81
54	26	453 580	0,57 0,48	1,19	51 51	416	83 83	80 80
55	27	462 583	0,54 0,52	1,05	60 60	420	81 81	78 78
56	28	479 592	0,72 0,66	1,09	72 72	412	80 80	80 80

* N° de Ejemplo de compuesto de cromeno usado en los Ejemplos

Ejemplos Comparativos 1 a 3

Con fines de comparación, se obtuvieron lentes fotocromicas de plástico y se evaluaron sus propiedades características de la misma manera que en los Ejemplos exceptuando que se usaron los compuestos representados por medio de las fórmulas siguientes (A) a (C). Los resultados se muestran en la Tabla 14

5

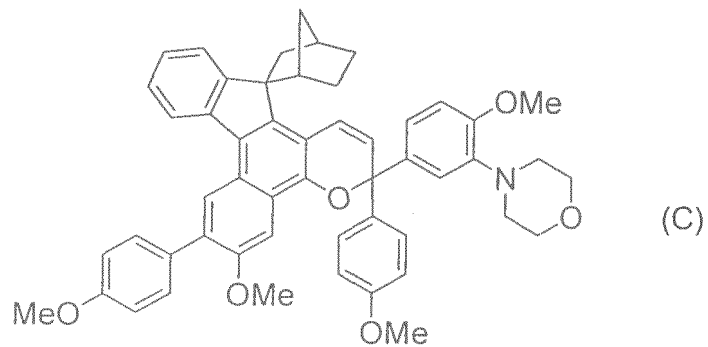
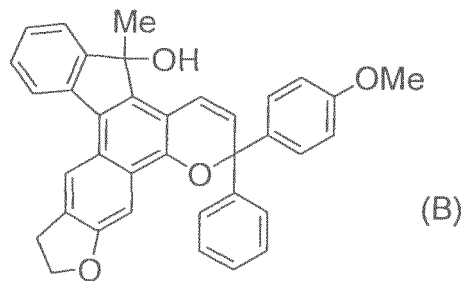
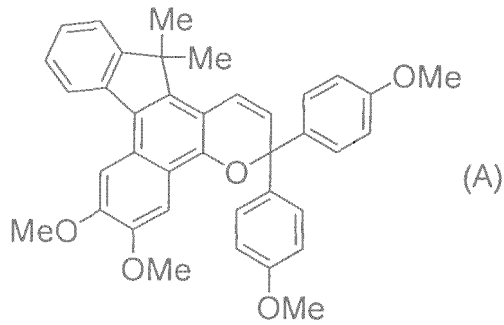


Tabla 14

Ejemplo Comparativo No.	Compuesto No.	λ_{Max}	Densidad óptica de color	Característica de pico doble	Período de semi-decoloración	Coloración inicial (extremo de absorción)	Coloración inicial (termocromismo)	Tasa residual
		(nm)	A_0	A_V/A_B	$\tau_{1/2}$ (s)	(nm)	(%)	$(A_{50}/A_0) \times 100$ (%)
1	(A)	457	0,69	1,56	195	397	67	76
		574	0,45					77
2	(B)	455	0,30	0,94	83	410	77	35
		576	0,32					35
3	(C)	458	0,44	1,20	68	422	84	85
		568	0,37					84

Se prefiere el compuesto de cromeno de la presente invención que tenga una característica de pico doble (A_V/A_B) debido a que se puede usar un compuesto azul que tiene excelente durabilidad para el control de color delicado. Por ejemplo, preferentemente A_V/A_B no es menor de 0,80, más preferentemente no menor de 1,00, mucho más preferentemente no menor de 1,10, de forma particularmente preferida no menor de 1,20, del modo más preferido no menor de 1,30. El valor de límite superior de A_V/A_B es 2,00 en consideración del compuesto de cromeno de la presente invención.

Preferentemente, el período de semi-decoloración $\tau_{1/2}$ es de 50 segundos o más a menos de 130 segundos, más preferentemente de 50 segundos o más a menos de 100 segundos, de forma particularmente preferida de 50 segundos o más a menos de 80 segundos.

10 Preferentemente, la transmitancia por medio de termocromismo no es inferior a un 80 %, más preferentemente no inferior a un 83 %, de forma particularmente preferida no inferior a un 85 %.

Preferentemente, el extremo de absorción existe a un valor de 400 a 420 nm, más preferentemente a un valor de 405 a 420 nm, desde el punto de vista de coloración inicial y sensibilidad de desarrollo de color.

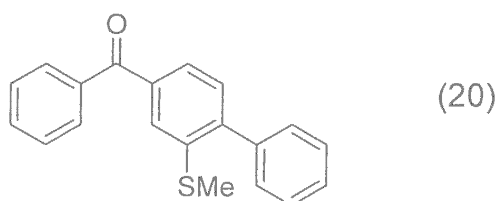
15 Se comprende que las lentes fotocromicas de plástico de los Ejemplos 29 a 56 que se obtuvieron a partir de los compuestos de cromeno de la presente invención son superiores en cuanto a densidad óptica de color, velocidad de decoloración y durabilidad frente a las lentes fotocromicas de plástico del Ejemplo Comparativo 1 (compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (A) anterior), Ejemplo Comparativo 2 (compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (B) anterior) y Ejemplo Comparativo 3 (compuesto de cromeno representado por medio de la fórmula (C) anterior) al tiempo que tiene una elevada característica de pico doble.

20 Las lentes fotocromicas de plástico de los Ejemplos Comparativos 1 y 2 tienen una coloración inicial intensa por medio de termocromismo. La lente fotocromica de plástico del Ejemplo Comparativo 3 tiene una coloración inicial intensa debido a que su extremo de absorción va más allá de 420 nm al interior del intervalo visible. Por el contrario, los Ejemplos de la presente invención tienen una coloración inicial débil ya que el termocromismo es reducido y el extremo de absorción existe en un corto intervalo de longitud de onda.

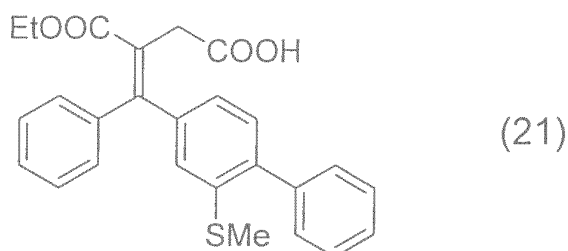
25 A continuación, se proporcionan ejemplos del compuesto de naftol.

Ejemplo 57

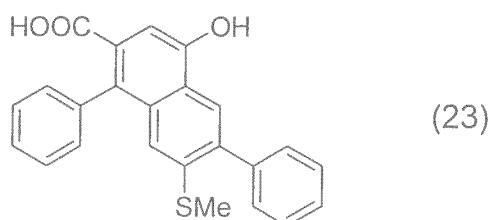
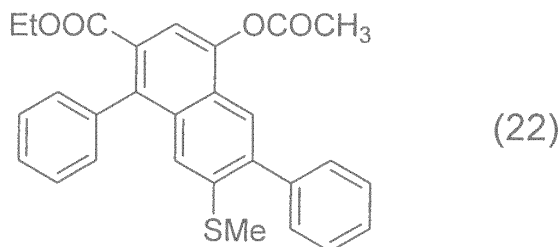
30 Se añadieron 80,0 g (400,0 mmol) de un compuesto de benceno representado por medio de la fórmula anterior (9), gota a gota, a una solución de diclorometano (400 ml) que contenía 64,0 g (480,0 mmol) de cloruro de aluminio y 56,2 g (400,0 mmol) de cloruro de benzoilo enfriado a 0 °C. Tras la adición, se agitó la mezcla resultante durante 2 horas. Tras la reacción, se lavó el producto de reacción con agua, se retiró el disolvente y se purificó el producto obtenido por medio de cromatografía en columna con el fin de obtener un derivado de benzofenona representado por medio de la fórmula siguiente (20) en forma de 74,4 g (244,1 mmol, rendimiento de un 61 %) de un sólido amarillo.



35 Se disolvieron el derivado de benzofenona de la fórmula anterior (20) y 48,9 g (280,8 mmol) de succinato de dietilo en 300 ml de tetrahidrofurano y se calentó a 55 °C. Se añadió, gota a gota, una solución de tetrahidrofurano (300 ml) que contenía 31,5 g (280,8 mmol) de t-butoxido de potasio, a esta solución y se agitó durante 1 hora. Tras la reacción, se lavó el producto de reacción con ácido clorhídrico concentrado y posteriormente con agua, y se retiró el disolvente para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (21) en forma de 105,4 g (244,1 mmol, rendimiento de un 100 %) de un aceite naranja.

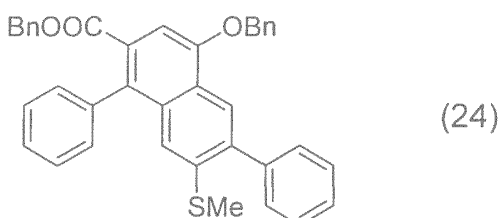


5 Se disolvieron el compuesto de la fórmula anterior (21), 20,0 g (244,1 mmol) de acetato de sodio y 125,7 g (1220,5 mmol) de anhídrido acético en 400 ml de tolueno y se colocaron a reflujo durante 4 horas. Tras la reacción, se lavó el producto de reacción con agua, se retiró el disolvente y se purificó el producto obtenido por medio de recristalización con metanol para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (22) en forma de 21,2 g (46,4 mmol, rendimiento de un 19 %) de un sólido naranja.

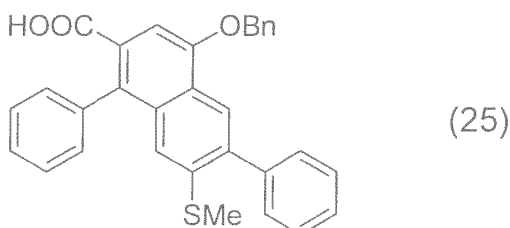


10 Se dispersó el compuesto de la fórmula anterior (22) en 100 ml de metanol. Se añadieron 185 ml de una solución acuosa que contenía 18,5 (464,0 mmol) de hidróxido de sodio a esta solución y se colocó a reflujo durante 3 horas. Tras la reacción, se lavó el producto de reacción con ácido clorhídrico concentrado y posteriormente con agua, se retiró el disolvente, y se purificó el producto obtenido por medio de re-suspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por medio de la fórmula anterior (23) en forma de 16,9 g (43,6 mmol, rendimiento de un 94 %) de un sólido amarillo.

15 Se disolvieron el derivado de ácido carboxílico de la fórmula anterior (23) y 13,2 g (95,9 mmol) de cloruro de bencilo en 120 ml de N,N-dimetilformamida. Se añadieron 13,7 g (109,0 mmol) de carbonato de potasio a esta solución, y se calentó la mezcla resultante hasta 60 °C y se agitó durante 3 horas. Trascorrida la reacción, se lavó el producto de reacción con agua, y se retiró el disolvente para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (24) en forma de 22,5 g (39,7 mmol, rendimiento de un 91 %) de un aceite amarillo.

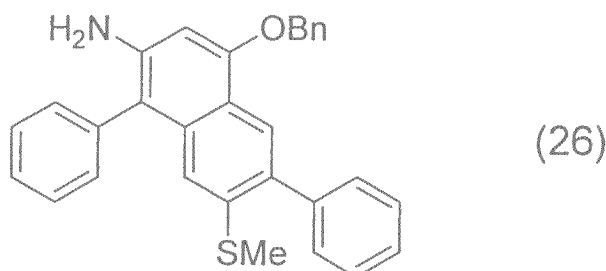


20 Se dispersó el compuesto de fórmula anterior (24) en 400 ml de alcohol isopropílico. Se añadieron 143 ml de una solución acuosa que contenía 28,6 g (715,0 mmol) de hidróxido de sodio a esta solución y se sometió a reflujo durante 4 horas. Trascorrida la reacción, se lavó el producto de reacción con ácido clorhídrico concentrado y posteriormente con agua, se retiró el disolvente y se purificó el producto obtenido por medio de re-suspensión con tolueno para obtener un derivado de ácido carboxílico representado por medio de la fórmula siguiente (25) en forma de 18,3 g (38,5 mmol, rendimiento de un 97 %) de un sólido amarillo.

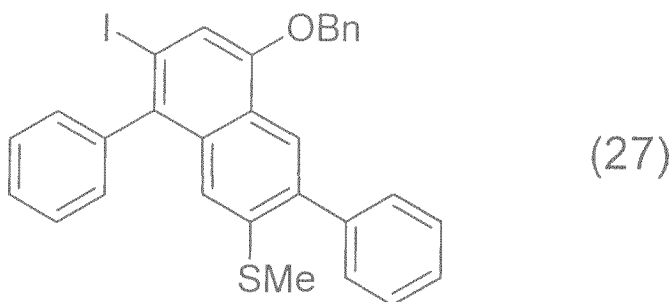


30 Se dispersó el derivado de ácido carboxílico de la fórmula anterior (25) en 400 ml de tolueno. Se añadieron 77,8 g (770,0 mmol) de trietilamina y 13,7 g (50,0 mmol) de difenilfosforilazida a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 2 horas. Se añadieron 20,0 g (435,3 mmol) de etanol a esta solución para llevar a cabo la reacción a 70 °C durante 2 horas. Se añadieron 500 ml de etanol a esta solución, y posteriormente se añadieron 64,6 g (1155,0 mmol) de hidróxido de potasio y se colocó a reflujo durante 4 horas. Trascorrida la reacción, se destiló

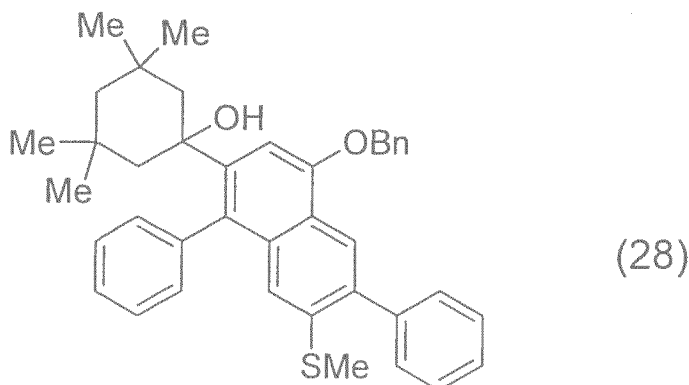
etanol a presión normal, se añadió tetrahidrofurano, se lavó la solución de reacción con agua, y posteriormente se retiró el disolvente para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (26) en forma de 13,9 g (31,2 mmol, rendimiento de un 81 %) de un sólido amarillo.



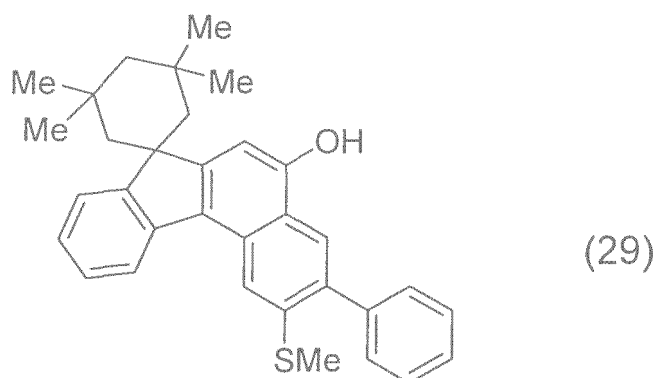
5 Se dispersó el compuesto de fórmula anterior (26) en 400 ml de acetonitrilo, y se añadieron 93,8 g (154,4 mmol) de una solución acuosa de ácido clorhídrico de un 6 % y se enfrió hasta una temperatura de 0 a 5 °C. Se añadieron 9,7 g (46,8 mmol) de una solución acuosa de nitrito de sodio de un 33 % a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron 26,0 g (156,0 mmol) de una solución acuosa de yoduro de potasio a esta solución y se agitó a temperatura ambiente durante 4 horas. Tras una reacción, se añadió tolueno, se lavó la solución de reacción con agua, se retiró el disolvente, y se purificó el producto obtenido por medio de cromatografía en columna para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (27) en forma de 12,9 g (23,1 mmol, rendimiento de un 74 %) de un sólido amarillo.



15 Se dispersó el compuesto de fórmula anterior (27) en 400 ml de tolueno y se enfrió hasta -30 °C. Se añadieron, gota a gota, 21,6 ml (34,6 mmol) de n-butil litio (solución en hexano de 1,6 M) a esta solución y se agitó durante 30 minutos. Se añadieron, gota a gota, 11,4 g de solución de tolueno que contenía 5,7 g (37,0 mmol) de 3,3,5,5-tetrametilciclohexanona a esta solución y se agitó a 0 °C durante 1 horas. Trascorrida la reacción, se añadió tolueno, se lavó la solución de reacción con agua, se retiró el disolvente, y se purificó el producto obtenido por medio de re-suspensión con metanol para obtener un compuesto representado por medio de la fórmula siguiente (28) en forma de 8,4 g (14,3 mmol, rendimiento de un 62 %) de un sólido amarillo.



25 Se disolvieron el compuesto de la fórmula anterior (28) y 103,2 mg (0,42 mmol) de ácido (±)-10-alcanforsulfónico en 150 ml de tolueno y se colocó a reflujo durante 30 minutos. Tras dejar enfriar la solución obtenida hasta temperatura ambiente, se añadió esta solución a 70 ml de una solución de tolueno que contenía 3,5 g (21,5 mmol) de ácido p-toluensulfónico calentado a 90 °C y sometido a reflujo durante 6 horas. Trascorrida la reacción, se lavó el producto de reacción con agua, se retiró el disolvente, y se purificó el producto obtenido por medio de cromatografía en columna para obtener un compuesto de naftol representado por medio de la fórmula siguiente (29) en forma de 2,8 g (5,9 mmol, rendimiento de un 41 %) de un sólido amarillo.



Los valores de análisis elemental de este producto fueron un 82,69 % de C, un 7,39 % de H y un 6,79 % de S que fueron casi iguales a los valores calculados de C₃₃H₃₄OS (C: 82,80 %, H: 7,16 %, S: 6,70 %).

- 5 Cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear de protón del producto, mostró un pico 21H basado en grupo alquilo a un valor de δ de aproximadamente 0,5 a 4,5 ppm y picos de 13H basados en un grupo hidroxilo y un protón aromático de 8 de aproximadamente 5,0 a 9,0 ppm.

Además, cuando se midió el espectro de resonancia magnética nuclear-¹³C, mostró un pico basado en el carbono de un anillo aromático a un valor de δ de aproximadamente 110 a 160 ppm y un pico basado en el carbono de un grupo alquilo a un valor de δ de aproximadamente 20 a 80 ppm.

- 10 A partir de estos resultados, se confirmó que el producto aislado era un compuesto representado por medio de la fórmula anterior (29).

Este compuesto es un compuesto de naftol usado en el Ejemplo anterior 6.

Ejemplos 58 a 83

- 15 Se sintetizaron el compuesto de naftol del Ejemplo 1 (compuesto de naftol de la fórmula anterior (17)) y compuestos de naftol mostrados en las Tablas 1 a 9 de la misma forma que en el Ejemplo 57. Cuando se analizaron las estructuras de los productos obtenidos por medio del uso de los mismos medios de confirmación de estructura que en el Ejemplo 57, se confirmó que eran un compuesto de naftol del Ejemplo 1 (compuesto de naftol de la fórmula anterior (17)) y los compuestos de naftol usados en los Ejemplos que se muestran en las Tablas 1 a 9. Las Tablas 15 y 16 muestran los valores de análisis elemental, los valores calculados obtenidos a partir de las fórmulas
- 20 estructurales de los compuestos y el espectro característico de RMN-¹H de estos compuestos.

Tabla 15

Ejemplo No.	Compuesto de Cromeno No.*	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H(RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
57	1	78,14	7,05	0,00	6,01	78,03	7,11	0,00	5,95	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 27H
58	2	79,01	7,24	2,56	5,72	78,82	7,33	2,48	5,69	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 29H
59	3	80,55	7,67	2,77	6,09	80,57	7,53	2,68	6,15	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 27H
60	4	80,24	6,99	0,00	6,54	80,12	6,93	0,00	6,48	δ 5,0-9,0 13H δ 0,5-4,5 21H

(continuación)

Ejemplo No.	Compuesto de Cromeno No.*	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H(RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
61	5	82,24	6,91	0,00	5,51	82,15	6,89	0,00	5,48	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 21H
62	7	79,92	7,73	2,34	5,12	79,83	7,82	2,22	5,07	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 37H
63	8	76,82	7,20	2,33	5,43	76,86	7,30	2,36	5,40	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 31H
64	9	78,77	7,11	2,51	5,91	78,65	7,15	2,55	5,83	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 27H
65	10	72,20	6,43	2,31	5,12	72,24	6,38	2,22	5,08	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 29H
66	11	77,49	6,97	4,61	5,44	77,51	6,85	4,76	5,45	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 29H
67	12	74,92	7,02	2,16	10,62	74,84	7,11	2,30	10,52	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 32H
68	13	68,89	6,01	2,04	9,71	68,75	6,07	2,11	9,66	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 29H
69	14	71,04	6,78	2,09	10,06	71,10	6,75	2,18	9,99	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 32H
70	15	72,84	6,99	2,25	10,24	72,92	6,92	2,24	10,25	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 32H
*Nº de Ejemplo de compuesto de cromeno usado en los Ejemplos										

Tabla 16

Ejemplo No.	Compuesto de Cromeno No.*	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H(RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
71	16	80,52	7,29		6,16	80,27	7,13		6,30	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 27H

(continuación)

Ejemplo No.	Compuesto de Cromeno No.*	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H(RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
72	17	79,28	6,89		7,06	79,45	6,88		6,84	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 29H
73	18	76,95	6,65		13,22	76,81	6,65		13,23	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 27H
74	19	81,05	6,71		6,02	81,04	6,61		6,18	δ 5,0-9,0 13H δ 0,5-4,5 21H
75	20	82,18	6,75		5,63	82,07	6,71		5,62	δ 5,0-9,0 19H δ 0,5-4,5 21H
76	21	82,82	7,03		6,90	82,71	6,94		6,90	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 37H
77	22	82,94	6,99		6,66	82,71	6,94		6,90	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 31H
78	23	74,32	5,53		6,18	74,11	5,64		6,18	δ 5,0-9,0 12H δ 0,5-4,5 27H
79	24	77,88	6,68		6,00	77,83	6,92		6,11	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 29H
80	25	78,61	6,45		12,14	78,61	6,41		11,99	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 29H

(continuación)

Ejemplo No.	Compuesto de Cromeno No.*	Valores de análisis elemental								RMN- ¹ H(RMN)
		Valores experimentales				Valores calculados				
		C	H	N	S	C	H	N	S	
81	26	83,93	6,80		6,06	84,06	6,86		6,06	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 32H
82	27	76,99	6,19		11,30	77,04	6,29		11,12	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 29H
83	28	77,02	6,35	3,05	6,65	77,05	6,25	3,00	6,86	δ 5,0-9,0 11H δ 0,5-4,5 32H

*Nº de Ejemplo de compuesto de cromeno usado en los Ejemplos

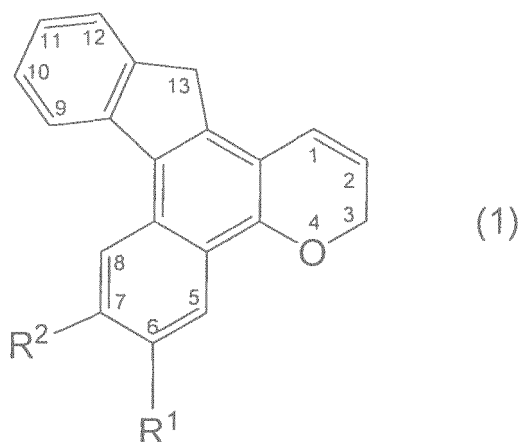
Efecto de la invención

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

10 Por tanto, cuando se fabrica una lente fotocromica por medio del uso del compuesto de cromeno de la presente invención, desarrolla un color oscuro de un tinte neutro de forma rápida cuando se mueve fuera y recupera su color original de forma rápida cuando vuelve a adentro desde fuera y tiene una elevada durabilidad que se puede usar durante un tiempo prolongado.

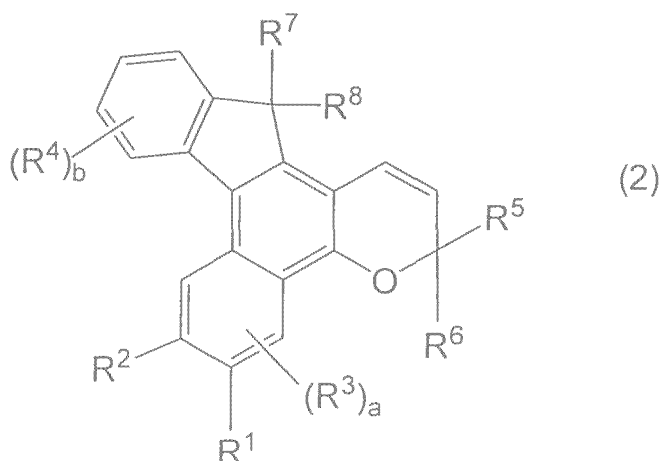
REIVINDICACIONES

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

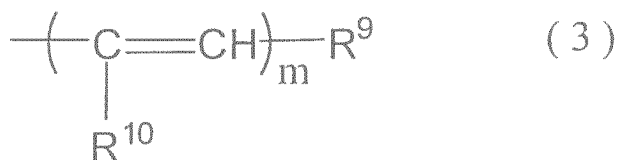


en la que R¹ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo y R² es un sustituyente que contiene azufre seleccionado entre el grupo que consiste en grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio y grupo heteroariltio.

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



en la que R¹ y R² son como se definen en la fórmula anterior (1), R³ es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo benceno ligado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, R⁴ es un grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tiene un átomo de nitrógeno de miembro de anillo y unido a un anillo de benceno ligado al mismo por medio del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo arilo, grupo ariloxi, grupo tiol, grupo alquiltio, grupo alcoxialquiltio, grupo haloalquiltio, grupo cicloalquiltio, grupo ariltio, grupo heteroariltio, grupo hidroxisulfonilo, grupo alquilsulfonilo, grupo alcoxialquilsulfonilo, grupo haloalquilsulfonilo, grupo cicloalquilsulfonilo, grupo arilsulfonilo, grupo heteroarilsulfonilo, grupo hidroxisulfonilo, grupo alquilsulfonilo, grupo alcoxialquilsulfonilo, grupo haloalquilsulfonilo, grupo cicloalquilsulfonilo, grupo arilsulfonilo y grupo heteroarilsulfonilo, R⁵ y R⁶ son cada uno de forma independiente un grupo representado por medio de la fórmula siguiente (3):



(R⁹ es un grupo arilo o un grupo heteroarilo, R¹⁰ es un átomo de hidrógeno, grupo alquilo o átomo de halógeno y "m" es un número entero de 1 a 3), grupo representado por medio de la fórmula siguiente (4):



5

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

grupo arilo, grupo heteroarilo o grupo alquilo, R⁵ y R⁶ pueden formar un anillo de hidrocarburo alifático junto con átomos de carbono unidos al mismo, R⁷ y R⁸ son cada uno de forma independiente un átomo de hidrógeno, grupo hidroxilo, grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo heterocíclico que tienen un átomo de nitrógeno de anillo y ligado al átomo de carbono de la posición-13 por medio del átomo de nitrógeno, grupo ciano, grupo nitro, grupo formilo, grupo hidroxicarbonilo, grupo alquilcarbonilo, grupo alcoxicarbonilo, átomo de halógeno, grupo aralquilo, grupo aralcoxi, grupo ariloxi o grupo arilo, R⁷ y R⁸ pueden formar un anillo alifático que tiene de 3 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo, anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o anillo heteroaromático condensado al anillo alifático, anillo hetero que tiene de 3 a 20 átomos de miembro de anillo, o anillo policíclico condensado que tiene un anillo aromático o anillo heteroaromático condensado al anillo hetero junto con el átomo de carbono en la posición-13 ligado al mismo, "a" es un número entero de 0 a 2, "b" es un número entero de 0 a 4, cuando "a" es 2, dos R³ pueden ser iguales o diferentes, y cuando "b" es de 2 a 4, una pluralidad de R⁴ pueden ser iguales o diferentes.

3. El compuesto de cromeno de acuerdo con la reivindicación 1 a 2, en el que en la fórmula anterior (2), R⁷ y R⁸ forman un anillo de hidrocarburo alifático junto con el átomo de carbono de la posición-13 ligado al mismo, y el anillo de hidrocarburo alifático tiene de 4 a 20 átomos de carbono de miembro de anillo y puede tener al menos un sustituyente seleccionado entre el grupo que consiste en grupo alquilo, grupo haloalquilo, grupo cicloalquilo, grupo alcoxi, grupo amino, grupo aralquilo, grupo arilo y átomo de halógeno.

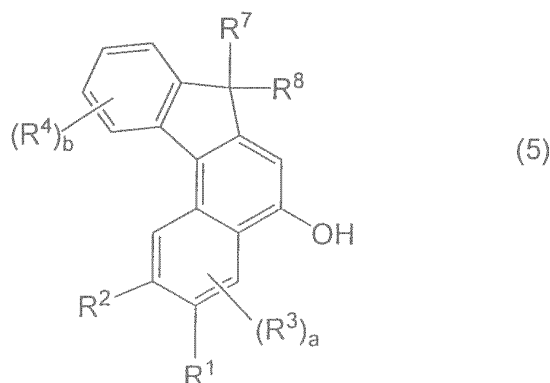
4. El compuesto de cromeno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la proporción (A_γ/A_B) de la densidad óptica de color (A_γ: valor de λ_{max} de un pico de absorción que tiene una longitud de onda de absorción máxima a un valor de 430 a 530 nm con respecto a la densidad óptica de color (A_B: valor de λ_{max}) de un pico de absorción que tiene una longitud de onda de absorción máxima a un valor de 550 a 650 nm es de 0,80 a 2,00.

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

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

7. Un artículo óptico que tiene un sustrato óptico, de forma que la totalidad o parte de al menos una de sus superficies está cubierta por una película polimérica que comprende el compuesto de cromeno de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 dispersado en el mismo miembro de constituyente.

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



45 en la que R¹, R², R³, R⁴, R⁷, R⁸, "a" y "b" son como se ha definido anteriormente en la fórmula anterior (2).