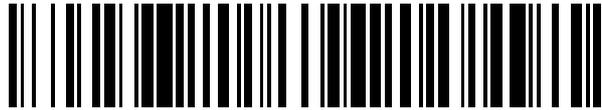


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 502**

51 Int. Cl.:

**C07D 311/94** (2006.01)

**G02B 5/23** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2012 E 12812161 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.11.2015 EP 2788340**

54 Título: **Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados**

30 Prioridad:

**09.12.2011 DE 102011120645**

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

**15.03.2016**

73 Titular/es:

**RODENSTOCK GMBH (100.0%)  
Eisenheimer Strasse 33  
80687 München, DE**

72 Inventor/es:

**WEIGAND, UDO;  
ZINNER, HERBERT y  
ROHLFING, YVEN**

74 Agente/Representante:

**AYMAT ESCALADA, Carlos Jesús**

**ES 2 563 502 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

Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados.

La presente invención se refiere a naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados de fórmula general (I) y su aplicación en materiales sintéticos de todo tipo, en particular para fines oftálmicos. Los compuestos fotocromáticos según la invención se caracterizan por dos bandas de absorción pronunciadas de forma abierta en la zona de longitud de onda visible, es decir que con moléculas de colorante de este tipo se pueden sustituir dos colorantes fotocromáticos que sólo presentan una banda de absorción discreta. Los compuestos según la invención tienen además una vida muy larga y un rendimiento muy elevado.

Hace tiempo que se conocen varias clases de colorantes que al exponerse a una luz de ciertas longitudes de onda, en particular rayos del sol, cambian de color de forma reversible. Esto es debido a que estas moléculas de colorante, debido a la energía luminosa, pasan a un estado activado que abandonan al interrumpir la aportación de energía y regresan a su estado inicial. Pertenecen a estos colorantes fotocromáticos diversos sistemas de piranos que ya se describen en el estado de la técnica con diversos sistemas.

Los sistemas anulares mayores derivados son en la actualidad la clase más utilizada de compuestos fotocromáticos. Pese que se patentaron por vez primera en el año 1966 (US 3.567.605), no es hasta los años 90 cuando se desarrollaron compuestos que parecen apropiados para su utilización en cristales para gafa. Una clase de compuesto de piranos adecuada la constituyen por ejemplo los 2,2-diaril-2H-nafto[1,2-b]piranos o los 3,3-diaril-3H-nafto[2,1-b]piranos que en forma activada muestran varias coloraciones como por ejemplo amarillo, naranja o naranja-rojo.

Otra clase de compuestos fotocromáticos de interés lo constituyen los piranos anillados superiores que debido a su mayor sistema anular absorben longitudes de onda más largas y proporcionan colorantes rojos, violetas y azules. Estos pueden ser sistemas derivados de los 2H-nafto[1,2-b]piranos o los 3H-nafto[2,1-b]piranos que por anillación en el lado f proceden de los sistemas de naftopiranos correspondientes.

Los 2,2-diaril-2H-nafto[1,2-b]piranos con un anillado adicional en el anillo de benzol pirano anillado presentan gran interés ya que debido a su sistema anular mayor absorben longitudes de onda más largas y de este modo se tiene acceso a colores de oscurecimiento violeta y/o azul. El anillado es un anillo de benzol sustituido (en la fórmula (I) de los compuestos aquí descritos según la invención el anillo de benzol con el sustituyente R<sub>3</sub>), que está puentado nuevamente de posición orto con el naftopirano.

Si este puentado sólo se obtiene sobre un átomo, el resultado un penta anillo anillado al naftopirano. Esta utilización de heteroátomos, en particular oxígeno, como puente, se describe en el escrito US 5.651.923 así como en US 6.018.059. Con carbono como átomo puente ("naftopiranos simples indenoanillados") existe toda una serie de solicitudes de patente (por ejemplo EP 0 792 468, EP 0 906 366, EP 0 987 260, EP 1 054 010, EP 1 116 723 así como EP 1 184 379), que se distinguen sobre todo por los dos sustituyentes en el átomo puente de carbono. Estos sustituyentes influyen mucho en la velocidad de blanqueo/aclarado de la forma abierta (activada). Las formas abiertas de todos estos colorantes fotocromáticos que pueden presentar además

sustituyentes como alquilo o alcoxí, en el anillo de benzol no indenoanillado de la unidad de naftopirano, no presentan bandas dobles de absorción en la zona de longitudes de onda visibles. En el

escrito EP 1 674 460 así como WO 2011/034202 se presentan naftopiranos simples indenoanillados que presentan además un aril sustituyente en el anillo denso no-indenoanillado de la unidad de naftopirano. Los escritos EP 0 912 908, EP 0 958 514, WO 2011/010744 así como WO 2011/025056 se presentan naftopiranos indenoanillados que presentan además un anillado heterocíclico en el anillo benzol no indenoanillado de la unidad de naftopirano.

Si este puenteo se realiza sobre dos átomos, se obtiene un hexa anillo anillado con múltiples posibilidades únicamente para C, O y N. En el escrito US 6.379.591 los compuestos con C = O y N-R (puente lactama). En la patente US 6.426.023 se presentan compuestos con un puente con CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> insustituido así como un heterociclo anillado en posición 7,8 del benzopirano subyacente. La patente US 6.506.538 describe los compuestos análogos carbocíclicos en los cuales los átomos H en el puente se pueden sustituir por OH, (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>) alcoxí o dos átomos H en un átomo C por =O. La patente US 6.022.495 describe entre otros compuestos con un puente O-CR<sup>1</sup>R<sup>2</sup>. El escrito WO 2009/024271 describe compuestos análogos que presentan además otro anillado en el anillo de benzol superior.

Si esta unión se realiza con tres átomos se obtiene un hepta-anillo anillado con muchas posibilidades de variación incorporando heteroátomos. En la patente US 6.558.583 se describen compuestos con un puente CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>. Aquí también los átomos H en el puente se pueden sustituir por OH, (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)-alquilo o (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)-alcoxí o dos átomos de hidrógeno en un átomo C por =O. Con mismo modelo de sustitución absorben longitudes de onda más cortas que los hexa anillos anillados.

La patente US 2004/0094753 describe compuestos con puente de 2 átomos o puentes de 3 átomos. El puente de dos átomos (carbono) se anilla además con un carbo- o heterociclo. El puente de tres átomos contiene tres átomos C o dos átomos C y un átomo O sin anillado adicional. Ambos anillos pueden llevar múltiples sustituyentes.

Los diversos colorantes fotocromáticos disponibles en el estado de la técnica presentan sin embargo la desventaja de que cuando se utilizan en cristales de protección solar se perjudica esencialmente la comodidad de uso del usuario de la gafa. Por una parte los colorantes presentan una absorción de longitud de onda larga no suficiente tanto en estado activado como inactivado. Por otra parte suele existir una sensibilidad demasiado elevada a la temperatura de oscurecimiento, pudiéndose producir además al mismo tiempo un aclarado lento. Además los colorantes disponibles en el estado de la técnica suelen poseer una vida de duración insuficiente y por consiguiente sólo permiten una durabilidad reducida de los cristales de protección solar. Esto último se puede observar cómo disminuye el rendimiento y/o cómo el amarilleado es más fuerte.

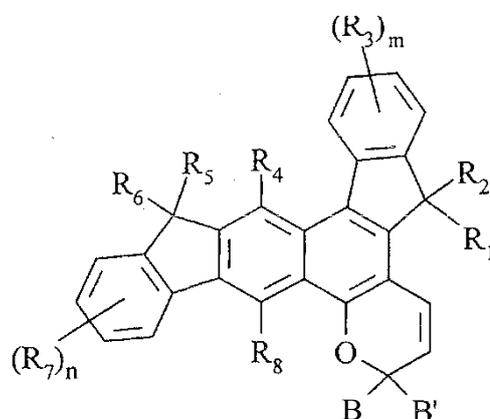
Los colorantes fotocromáticos anteriores, disponibles en el estado de la técnica, tienen en común que sólo presentan una banda de absorción de forma abierta en la zona de longitud de onda visible. Para realizar en colores neutros –es decir en tonos grises o marrón- cristales fotocromáticos que se oscurecen, es preciso realizar un proceso de marmolización entre los diversos colorantes fotocromáticos de una mezcla respecto de la velocidad de claridad, duración así como propiedades de activación espectral, para que el cristal fototrópico presente el mismo tono en todo momento del ciclo de

oscurecimiento y claridad. Por consiguiente sería muy deseable poder renunciar a este proceso de coordinación.

Lo que se pretende por consiguiente con la presente invención es obtener colorantes fotocromáticos con los cuales sea posible, en colores neutros –es decir en tonos gris o marrón- realizar cristales fototrópicos que se oscurecen con un solo colorante fotocromático de este tipo. Estos colorantes fotocromáticos deben distinguirse además por la combinación de máximo de absorción de longitud de onda larga de la forma cerrada con borde empinado hacia la zona de longitud de onda visible, mayor rendimiento de oscurecimiento, reacción de aclarado muy rápida y muy buena resistencia a la luz.

Esto se resuelve con los objetos presentados en las reivindicaciones.

En particular se obtienen naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados, de fórmula general (I):



(I)

donde los restos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  representan, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro del grupo  $\alpha$ , constituido por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo-( $C_1$ - $C_6$ ), un resto tioalquilo-( $C_1$ - $C_6$ ), un resto cicloalquilo-( $C_3$ - $C_7$ ), que puede presentar uno o varios heteroátomos, un resto alcoxi-( $C_1$ - $C_6$ ), un grupo hidroxilo, un grupo trifluórometilo, bromo, cloro, flúor, un resto fenil, fenoxi, bencil, benciloxi, naftilo o naftoxi no sustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ , de preferencia ( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo, ( $C_1$ - $C_6$ )-alcoxi, bromo, cloro o flúor;

$m$  y  $n$  representan, independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,

o los restos  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de carbono ligado a estos restos, forman un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva eventualmente uno o varios sustituyentes del grupo  $\alpha$ , aunque se puede anillar también a este anillo uno a tres sistemas anulares aromáticos o heteroaromáticos, con la particularidad de que el o los sistemas anulares se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo  $\beta$ , constituido por benzol, naftalina, fenantren, piridina, quinolina, furano, triefeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que pueden ser sustituidos a su vez por uno o varios sustituyentes, elegidos dentro del grupo  $\alpha$ , y donde, cuando dos de estos sustituyentes portados en el anillo carbo o heterocíclico de 5 a 7 miembros se alojan en

el mismo átomo de carbono anular, pueden formar éstos a su vez un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros,

o los restos  $R_5$  y  $R_6$  junto con el átomo de carbono ligado a estos restos forman un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva eventualmente uno o varios sustituyentes del grupo  $\alpha$ , con la particularidad de que también se puede anillar a este anillo también uno a tres sistemas anulares aromáticos o heteroaromáticos, eligiéndose el o los sistemas anulares, independientemente entre sí, dentro del grupo  $\beta$ , constituido por benzol, naftalina, fenantreno, piridina, quinolina, furano, triofeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que se pueden sustituir a su vez por uno o varios sustituyentes, elegidos del grupo  $\alpha$  y cuando dos de estos sustituyentes que lleva el anillo carbo o heterocíclico de 5 a 7 miembros se alojan en el mismo átomo de carbono anular, éstos pueden formar a su vez un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros,

o dos restos contiguos  $R_3$  forman un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o bisustituido, donde a su vez los sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo  $\alpha$ ;

o dos restos contiguos  $R_7$  forman un anillo de benzol anillado, que puede ser insustituido, monosustituido o bisustituido, pudiéndose elegir a su vez los sustituyentes dentro del grupo  $\alpha$ ;

y B y B' se eligen, independientemente entre sí, dentro de uno de los siguientes grupos a) o b), donde

- a) son restos arilo mono-, di- y trisustituidos, donde el resto arilo es fenilo, naftilo o fenantrilo;
- b) restos heteroarilo insustituidos, mono- y disustituidos, pudiendo ser el resto heteroarilo piridilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, benzotielino, 1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolilo o julolidinilo,

donde los sustituyentes de los restos arilo o heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro del siguiente grupo definido  $\alpha$  o del grupo  $\chi$ , constituido por amino, mono-( $C_1$ - $C_6$ )-alquilamino, Di-( $C_1$ - $C_6$ )-alquilamino, en el anillo de fenilo, mono y fenilamino insustituido, monosustituido o sustituido, piperidinilo, y piperazinilo N-sustituido, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, indolinilo, morfolinilo, 2,6-dimetilmorfolinilo, tiomorfolinilo, azacicloheptilo, azaciclooctilo, fenoldiacilino insustituido, monosustituido o disustituido, fenoxacilino insustituido, monosustituido o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahidroquinolinilo insustituido, mono o disustituido, 2, 3-dihidro-1, 4-benzoxacinilo insustituido, mono- o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahidroisoquinolinilo insustituido, mono- o disustituido, fenacilino insustituido, mono- o disustituido, carbazoilo insustituido, mono- o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolilo insustituido, mono- o disustituido y 10, 11-dihidrodibenzo [b, f] acepinilo insustituido, mono- o disustituido, donde el o los sustituyentes se pueden elegir nuevamente, independientemente entre sí, dentro del grupo formado por -( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo, -( $C_1$ - $C_6$ )-alcoxi, bromo, cloro o flúor;

o donde dos sustituyentes directamente contiguos de los restos de arilo o heteroarilo en a) y b) presentan una agrupación  $V-(CR_8R_9)_p-W$ , donde  $p = 1, 2$  o  $3$ , los restos  $R_8$  y  $R_9$  representan a su vez, independientemente entre sí, un sustituyente elegido dentro del grupo  $\alpha$ , donde V y W independientemente entre sí pueden ser -O-, -S-, -N( $C_1$ - $C_6$ )alquilo, - $NC_6H_5$ , - $CH_2$ -, - $C(CH_3)_2$ - o - $C(C_6H_5)_2$ - donde una o varias unidades contiguas  $CR_8R_9$  de

esta agrupación  $V-(CR_8R_9)_p-W$  pueden ser parte de un anillo de benzol anillado que puede presentar a su vez uno o varios sustituyentes, elegidos dentro del grupo  $\alpha$ , o V y/o W junto con la unidad contigua  $CR_8R_9$  un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, pudiendo elegirse sus sustituyentes dentro del grupo  $\alpha$ .

Los compuestos según la invención se caracterizan, respecto de los 2H-nafto[1,2-b]piranos fotocromáticos conocidos en el estado de la técnica (US 5.645.767) que no presentan un segundo indeno-anillado, por el hecho de que muestran una banda de absorción doble, es decir dos bandas, de forma abierta en el sector de longitudes de onda visibles, cuando se introduce un segundo indeno-anillado. La primera de las dos bandas de absorción fuertes presenta aquí un máximo de absorción de  $> 500$  nm, mientras que el máximo de la segunda banda se sitúa en la zona visible de onda corta (400-500 nm). Como consecuencia de esta última banda es posible, con los compuestos según la invención, renunciar a colorantes fotocromáticos de oscurecimiento amarillo o naranja en los cristales fototrópicos de color neutro. Esto es importante, de una parte para los sistemas polímeros en los cuales estos colorantes de oscurecimiento amarillo y naranja –debido a su diferente estructura molecular si se compara con los colorantes de oscurecimiento violeta y azul absorbentes con ondas más largas- presentan una vida insuficiente u otras desventajas. Por otra parte con los colorantes fotocromáticos según la invención es por vez primera posible realizar con un solo colorante fotocromático cristales fototrópicos que oscurecen en gris o en marrón. De este modo desaparece el largo proceso de compensación necesario pero laborioso entre los diversos colorantes fotocromáticos de una mezcla, respecto de la velocidad de aclarado, la duración así como propiedades de activación espectral, para que el cristal fototrópico presente el mismo tono en cualquier momento del ciclo de oscurecimiento y aclarado.

Como los compuestos según la invención presentan una claridad ocular elevada (es decir una elevada transmisión en estado no activado) así como una resistencia a la luz muy buena, resultan perfectamente adecuados para su utilización en cristales fototrópicos.

La figura 1 muestra un esquema de síntesis correspondiente para la fabricación de los compuestos según la invención.

La figura 2 muestra los espectros de absorción UV de una combinación específica según la invención comparado con el estado de la técnica.

En una forma de realización de la presente invención los restos  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente entre sí, se eligen a partir de un grupo constituido por átomo de hidrógeno, un resto alquilo ( $C_1-C_6$ ) o un resto cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ), de preferencia un resto alquilo ( $C_1-C_6$ ) o un resto cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ).

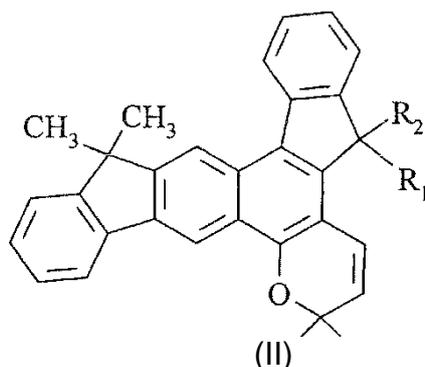
En otra forma de realización de la presente invención los restos  $R_1$  y  $R_2$  forman junto con el átomo de carbono ligado a estos restos un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva eventualmente uno o varios sustituyentes del grupo  $\alpha$ .

En otra forma de realización de la presente invención, los restos  $R_5$  y  $R_6$ , independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo ( $C_1-C_6$ ) o un resto cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ), de preferencia un resto alquilo ( $C_1 - C_6$ ).

Los naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados preferidos según la presente invención presentan la siguiente fórmula general (II):

5

10

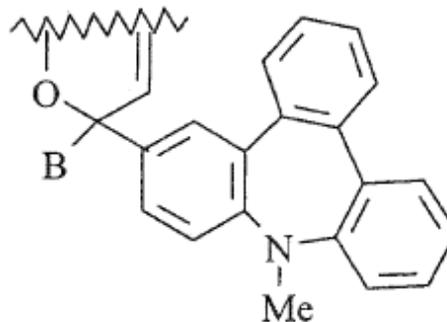
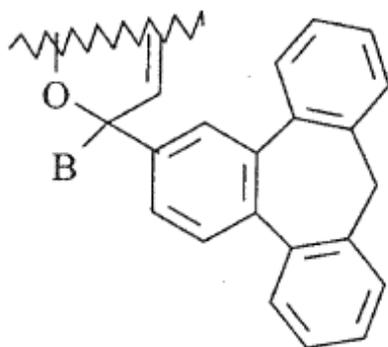
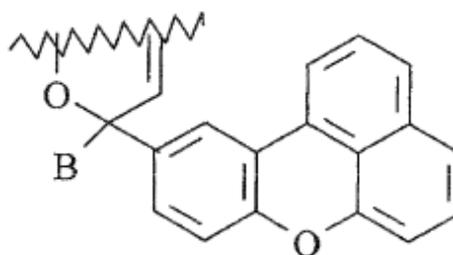
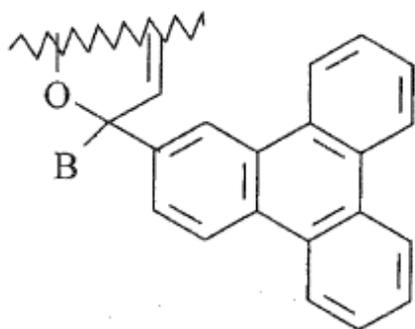


donde los restos  $R_1$ ,  $R_2$ , B así como B' se define como se ha hecho más arriba.

15 En otra forma de realización preferida, los restos B y B', independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo a), tal como se ha definido anteriormente.

Los sustituyentes del grupo  $\chi$ , que presentan átomos de nitrógeno o grupos amina son ligados a través de estos últimos al resto de fenilo, naftilo o fenantrilo del grupo a).

20 Cuando respecto de los sustituyentes del grupo agrupación V-( $CR_8R_9$ )<sub>p</sub>-W que pueden estar ligados al resto fenilo, naftilo o fenantrilo del grupo a) para los restos B y/o B', dos o más átomos de carbono contiguos de esta agrupación V-( $CR_8R_9$ )<sub>p</sub>-W forman, independientemente entre sí, parte de un sistema benzo-anular anillado, esto significa que los dos átomos de carbono metileno (-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-) forman parte de un sistema anular anillado. Si por ejemplo dos o tres benzo anillos están anillados, pueden existir  
25 por ejemplo aquí las siguientes unidades estructurales, como se indica a continuación.

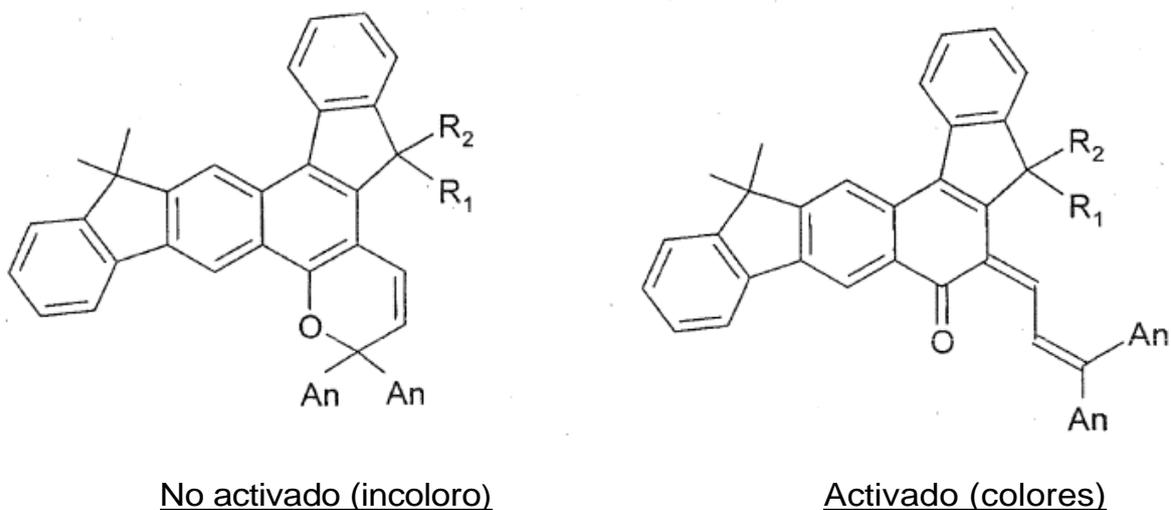


Sin embargo como es natural sólo puede haber un benzo anillo anillado por medio de dos átomos de carbono contiguos de esta agrupación V-(CR<sub>8</sub>R<sub>9</sub>)<sub>p</sub>-W.

- 5 Como ya se ha indicado, los compuestos según la invención presentan respecto de los 2H-nafto[1,2-b]piranos fotocromicos conocidos en el estado de la técnica (US 5.645.767), que no tienen un segundo indeno-anillado, sorprendentemente una segunda banda de absorción fuerte de forma abierta en la zona de longitudes de onda visibles (véase figura 2). La formación de esta segunda banda de absorción en los compuestos según la invención es en este sentido inesperada.
- 10 Para medir las propiedades espectrales de las combinaciones según la invención se disolvieron 350 ppm del colorante fotocromico en una matriz acrilato monómera y después de añadir un iniciador de polimerización se polimerizó térmicamente con la ayuda de un programa de temperatura. Las propiedades de transmisión en estado activado de los cristales sintéticos así fabricados (grosor 2 mm) se midieron a
- 15 continuación según DIN EN ISO 8980-3.

Las estructuras de los compuestos utilizados o examinados en la figura 2 se pueden ver en la siguiente tabla.

**Tabla 1:** Comparación tabular de los máximos de absorción de onda más larga en estado activado (An = Anisilo, es decir el resto 4-metoxifenilo).



5

	R <sub>1</sub>	R <sub>2</sub>	λ <sub>máx</sub> (1)	λ <sub>máx</sub> (2)	Impresión en color
Estado de la técnica en US5.645.767 (sin el indenoanillo anillado según la dirección)	Metilo	Metilo	-	550 nm	Violeta
Compuesto 1 según la invención	Metilo	Metilo	450 nm	575 nm	Gris azul verdoso
Compuesto 2 según la invención	Etilo	Etilo	450 nm	575 nm	Gris azul verdoso
Compuesto 3 según la invención	Propilo	Propilo	450 nm	575 nm	Gris azul verdoso
Compuesto 4 según la invención	-(CH <sub>2</sub> ) <sub>5</sub> - (Espiro-Anillo)		450 nm	575 nm	Gris azulado
Compuesto 5 según la invención	Ciclo hexilo	Ciclo hexilo	440 nm	550 nm	Violeta-rojo

10

La figura 2 muestra los espectros de absorción UV de los compuestos 1, 4 y 5 según la invención, comparado con el estado de la técnica. La formación de una banda de absorción doble en el compuesto 1 según la invención contrariamente al estado de la técnica muestra claramente la influencia del segundo indenoanillado respecto del espectro de absorción –con una estructura molecular por otra parte igual (véase figura 2). Los compuestos 2 y 3 según la invención presentan un comportamiento de absorción idéntico al compuesto 1.

Lo que sorprende es el desplazamiento hipsocrómico de las dos bandas de absorción del compuesto 5 según la invención si se compara con los demás compuestos según la invención. Además este compuesto muestra también en la medición cuantitativa de la profundidad de oscurecimiento una absorción de saturación notablemente inferior (véase Tabla 2). Como el compuesto según HPLC/NMR es nítido las diferencias observadas respecto de los demás compuestos de la invención sólo se explican por la carga estérica superior por los dos sustituyentes del ciclo hexilo muy voluminosos. Debido a ello el anillo de benzol superior es sacado del plano de la molécula impidiéndose su conjugación con la molécula restante. Esto conduce entonces al desplazamiento hipsocrómico observado de las bandas de absorción y a la reducción de la profundidad de oscurecimiento alcanzable.

La Tabla 2 muestra una vista general sobre la profundidad de oscurecimiento en estado activado, así como la velocidad de aclaración de los compuestos según la invención (fórmulas análogas Tabla 1; medición en cristales sintéticos de 2 mm de grosor según DIN EN ISO 8980-3 a 23° C).

**Tabla 2:** Propiedades fotocromicas de los compuestos según la invención

Compuesto según la invención	4	1	2	3	5
Absorción de saturación a 23° C (estado activado)	95%	90%	88%	85%	78%
Aclaración alcanzada a los 2 minutos a 23° C *	4 rel %	17 rel %	28 rel %	27 rel %	15 rel %
Aclaración alcanzada a los 10 minutos a 23° C *	25 rel %	59 rel %	71 rel %	69 rel %	52 rel %

\*se indica en relación con el estado inicial: un 100% rel. significaría una aclaración completa respecto del estado inicial (cuanto mayor es el valor, tanto más rápida es la velocidad de aclaración).

Los compuestos según la invención se indican en la Tabla 2 de izquierda a derecha según el orden creciente de los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$ . El compuesto 4 según la invención presenta la carga estérica menor partiendo de  $R_1$  y  $R_2$  (ambas forman juntas un espiro-hexoanillo) y la máxima absorción de saturación observada (profundidad de oscurecimiento). La velocidad de aclaración es sin embargo con mucho la más lenta en la serie. El compuesto 5 según la invención presenta la mayor carga estérica partiendo de  $R_1$  y  $R_2$  (dos restos ciclohexilo muy voluminosos).

Normalmente es de esperar que debido al mecanismo de reacción fotocromico (apertura de la molécula en la forma activada debido a la luz UV; retro reacción térmica en la forma no activada) la velocidad de aclaramiento a temperatura constante es indirectamente proporcional a la absorción de saturación, es decir que cuanto más profundo es el oscurecimiento de un compuesto fotocromico, tanto más lentamente se suele aclarar normalmente. En la serie de la Tabla 2 se puede apreciar sin embargo algo interesante: que es un máximo de velocidad de aclaramiento. El motivo de ello es la carga

fuertemente estérica ya descrita del compuesto 5 según la invención (y con reducciones también del compuesto 3), que tiene como consecuencia un retorcimiento de la molécula y por consiguiente una menor absorción de saturación.

5 El compuesto 2 según la invención presenta una absorción de saturación muy profunda así como una velocidad de aclaramiento muy rápida.

La Tabla 2 muestra que las propiedades fotocromicas se pueden adaptar a la medida eligiendo los sustituyentes  $R_1$  y  $R_2$ . Sin embargo todos los compuestos presentan el carácter de absorción doble deseado en la forma activa.

10 Con la presente invención se ofrece una clase de nuevos colorantes de doble absorción fotocromicos que contiene tanto compuestos con oscurecimiento extremadamente profundo y velocidad de aclaración más lenta (para productos fototrópicos outdoor y temperaturas más elevadas) como también compuestos con velocidad de aclaramiento más rápida (para cristales fototrópicos de uso general).

15 Para la síntesis de los compuestos según la invención se someten, en una primera fase, a anhídridos metiliden succínico debidamente sustituidos a una reacción Friedel-Crafts con derivados de flúor debidamente sustituidos (fase (i)). El grupo COOH del intermediario resultante se protege a continuación y este intermediario se somete a una adición Michael con compuestos aril-grignard debidamente sustituidos (fase (ii)). Después de  
20 quitar el grupo de protección ácido orgánico se forma por ciclización intramolecular, mediante ácido fosfórico, derivados debidamente sustituidos (fase (iii)). Seguidamente estos derivados sustituidos se transforman, con derivados 2-propin-1-ol debidamente sustituidos según la fase (iv) en los compuestos según la invención. En la figura 1 se reproduce el esquema de síntesis.

25 Los compuestos según la invención se pueden utilizar en materiales sintéticos y/o objetos sintéticos de cualquier tipo y forma en una multiplicidad de aplicaciones para las cuales tiene importancia el comportamiento fotocromico. Para ello se puede utilizar un colorante según la presente invención o una mezcla de estos colorantes. Por ejemplo los colorantes de naftopirano doblemente indenoanillados fotocromicos según la invención se pueden  
30 utilizar en lentes, en particular lentes oftálmicas, cristales para gafas de todo tipo, como por ejemplo gafas para esquiar, gafas de sol, gafas para motorista, visor de cascos de protección y similares. Además los naftopiranos doblemente indenoanillados fotocromicos según la invención se pueden utilizar por ejemplo también como protectores solares en vehículos y viviendas en forma de ventanas, filtros de protección, recubrimientos, tejados o similares.

35 Para la fabricación de estos objetos fotocromicos los naftopiranos doblemente indenoanillados fotocromicos según la invención se pueden aplicar o incorporar utilizando diversos métodos distintos en el estado de la técnica, como por ejemplo en WO 99/15518, sobre un material polímero como material sintético orgánico.

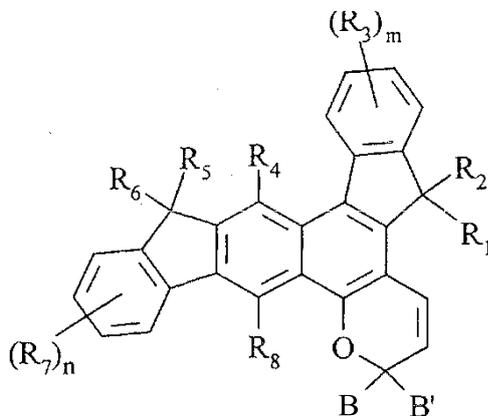
40 Se distinguen aquí los denominados métodos de coloración en masa y coloración superficial. Un método de coloración en masa comprende por ejemplo la disolución o dispersión del compuesto fotocromico o compuestos según la presente invención en un material sintético, añadiendo por ejemplo el o los compuestos fotocromicos a un material monómero, antes de que se produzca la polimerización. Otra posibilidad de fabricación de un objeto fotocromico es la penetración del o de los materiales sintéticos con uno o varios  
45 compuestos fotocromicos sumergiendo el material sintético en una solución caliente del o

de los colorantes fotocromicos según la presente invención o por ejemplo también un método de termo transferencia. El o los compuestos fotocromicos pueden preverse también por ejemplo en forma de una capa separada entre capas contiguas del material sintético, por ejemplo como parte de una lámina polimera. Además también es posible  
5 una aplicación del o de los compuestos fotocromicos como parte de un recubrimiento que se encuentra en la superficie del material sintético. El término "penetración" significa la migración del o de los compuestos fotocromicos en el material sintético, por ejemplo por transferencia reforzada por disolvente del o de los compuestos fotocromicos en una matriz polimera, transferencia en fase de vapor o cualquier otro procedimiento de difusión  
10 superficial de este tipo. De preferencia estos objetos fotocromicos, como por ejemplo cristales para gafas se pueden fabricar no solamente según el método habitual de coloración de masa sino también coloración de superficie, pudiéndose obtener sorprendentemente en la última variante una menor tendencia a la migración. Esto resulta sobre todo ventajoso en las siguientes fases de acabado/refinamiento, ya que –por  
15 ejemplo con un recubrimiento anti reflejante debido a la menor retrodifusión en vacío- se reducen drásticamente los desprendimientos de capa y otros defectos similares.

En general, sobre la base de los naftopiranos doblemente indenoanillados fotocromicos según la invención se pueden aplicar sobre el material sintético o incorporarse en el mismo coloraciones discrecionalmente compatibles (desde el punto de vista químico y de  
20 color) para satisfacer puntos de vista estéticos así como aspectos medicinales o de moda. El o los colorantes específicos que se puedan utilizar pueden variar por lo tanto en función del efecto así como de los requisitos deseados.

## REIVINDICACIONES

1. Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados, de fórmula general (I):



(I)

5 donde los restos  $R_1$ ,  $R_2$ ,  $R_3$ ,  $R_4$ ,  $R_5$ ,  $R_6$ ,  $R_7$  y  $R_8$  representan, independientemente entre sí, un sustituyente, elegido dentro del grupo  $\alpha$ , constituido por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo-( $C_1$ - $C_6$ ), un resto tioalquilo-( $C_1$ - $C_6$ ), un resto cicloalquilo-( $C_3$ - $C_7$ ), que puede presentar uno o varios heteroátomos, un resto alcoxi-( $C_1$ - $C_6$ ), un grupo hidroxilo, un grupo trifluórometilo, bromo, cloro, flúor, un resto fenil, fenoxi, bencil, benciloxi, naftilo o naftoxi no sustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ , de preferencia ( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo, ( $C_1$ - $C_6$ )-alcoxi, bromo, cloro o flúor;

10  $m$  y  $n$  representan, independientemente entre sí un número entero de 1 a 4,  
o los restos  $R_1$  y  $R_2$ , junto con el átomo de carbono ligado a estos restos, forman un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva eventualmente uno o  
15 varios sustituyentes del grupo  $\alpha$ , aunque se puede anillar también a este anillo uno a tres sistemas anulares aromáticos o heteroaromáticos, con la particularidad de que el o los sistemas anulares se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo  $\beta$ , constituido por benzol, naftalina, fenantren, piridina, quinolina, furano, triofeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que pueden ser  
20 sustituidos a su vez por uno o varios sustituyentes, elegidos dentro del grupo  $\alpha$ , y donde, cuando dos de estos sustituyentes portados en el anillo carbo o heterocíclico de 5 a 7 miembros se alojan en el mismo átomo de carbono anular, pueden formar éstos a su vez un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros,  
25 o los restos  $R_5$  y  $R_6$  junto con el átomo de carbono ligado a estos restos forman un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva eventualmente uno o varios sustituyentes del grupo  $\alpha$ , con la particularidad de que también se puede anillar a este anillo también uno a tres sistemas anulares aromáticos o heteroaromáticos, eligiéndose el o los sistemas anulares, independientemente  
30 entre sí, dentro del grupo  $\beta$ , constituido por benzol, naftalina, fenantreno, piridina, quinolina, furano, triofeno, pirrol, benzofurano, benzotiofeno, indol y carbazol, que se pueden sustituir a su vez por uno o varios sustituyentes, elegidos del grupo  $\alpha$  y cuando dos de estos sustituyentes que lleva el anillo carbo o heterocíclico de 5 a 7 miembros se alojan en el mismo átomo de carbono anular, éstos pueden formar a  
35 su vez un anillo carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros,

o dos restos contiguos  $R_3$  forman un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o bisustituido, donde a su vez los sustituyentes se pueden elegir dentro del grupo  $\alpha$ ;

5 o dos restos contiguos  $R_7$  forman un anillo de benzol anillado, que puede ser insustituido, monosustituido o bisustituido, pudiéndose elegir a su vez los sustituyentes dentro del grupo  $\alpha$ ;

y B y B' se eligen, independientemente entre sí, dentro de uno de los siguientes grupos a) o b), donde

10 a) son restos arilo mono-, di- y trisustituidos, donde el resto arilo es fenilo, naftilo o fenantrilo;

b) restos heteroarilo insustituidos, mono- y disustituidos, pudiendo ser el resto heteroarilo piridilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, benzotielino, 1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolilo o julolidinilo,

15 donde los sustituyentes de los restos arilo o heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro del siguiente grupo definido  $\alpha$  o del grupo  $\chi$ , constituido por amino, mono-( $C_1$ - $C_6$ )-alquilamino, Di-( $C_1$ - $C_6$ )-alquilamino, en el anillo de fenilo, mono y fenilamino insustituido, monosustituido o sustituido, piperidinilo, y piperazinilo N-sustituido, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidinilo, indolinilo, morfolinilo, 2,6-dimetilmorfolinilo, tiomorfolinilo, azacicloheptilo, azaciclooctilo, fenoldiacilino insustituido,  
20 monosustituido o disustituido, fenoxacilino insustituido, monosustituido o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahydroquinolinilo insustituido, mono o disustituido, 2, 3-dihidro-1, 4-benzoxacinilo insustituido, mono- o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahidroisoquinolinilo insustituido, mono- o disustituido, fenacilino insustituido,  
25 mono- o disustituido, carbazoilo insustituido, mono- o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolilo insustituido, mono- o disustituido y 10, 11-dihydrodibenzo [b, f] acepinilo insustituido, mono- o disustituido, donde el o los sustituyentes se pueden elegir nuevamente, independientemente entre sí, dentro del grupo formado por -( $C_1$ - $C_6$ )-alquilo, -( $C_1$ - $C_6$ )-alcoxi, bromo, cloro o flúor;

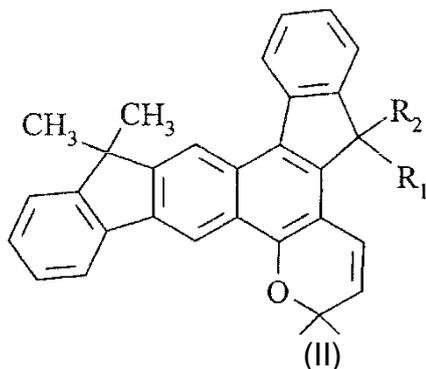
30 o donde dos sustituyentes directamente contiguos de los restos de arilo o heteroarilo en a) y b) presentan una agrupación  $V-(CR_8R_9)_p-W$ , donde  $p = 1, 2$  o  $3$ , los restos  $R_8$  y  $R_9$  representan a su vez, independientemente entre sí, un sustituyente elegido dentro del grupo  $\alpha$ , donde V y W independientemente entre sí pueden ser -O-, -S-, -N( $C_1$ - $C_6$ )alquilo, -NC<sub>6</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>-, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>- o -C(C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>2</sub>- donde una o varias unidades contiguas  $CR_8R_9$  de esta agrupación  $V-(CR_8R_9)_p-W$  pueden ser parte de  
35 un anillo de benzol anillado que puede presentar a su vez uno o varios sustituyentes, elegidos dentro del grupo  $\alpha$ , o V y/o W junto con la unidad contigua  $CR_8R_9$  un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, pudiendo elegirse sus sustituyentes dentro del grupo  $\alpha$ .

2. Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados según la reivindicación 1,  
40 donde los restos  $R_1$  y  $R_2$  se pueden elegir, independientemente entre sí, dentro del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ) o un resto cicloalquilo ( $C_3$ - $C_7$ ), de preferencia un resto alquilo ( $C_1$ - $C_6$ ) o un resto cicloalquilo ( $C_3$ - $C_7$ ).

3. .Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados según la reivindicación 1,  
45 donde  $R_1$  y  $R_2$  junto con el átomo de carbono ligado a estos restos forman un anillo

carbo- o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva eventualmente uno o varios sustituyentes del grupo  $\alpha$ .

4. Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde  $R_5$  y  $R_6$  se eligen, independientemente entre sí, dentro de un grupo formado por un átomo de hidrógeno, un resto alquilo ( $C_1-C_6$ ) o un resto cicloalquilo ( $C_3-C_7$ ).
5. Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados según una de las reivindicaciones 1 a 4 que presentan la siguiente fórmula (II) general:



Donde los restos  $R_1$ ,  $R_2$ , B así como B' son los definidos anteriormente.

6. Naftopiranos fotocromáticos doblemente indenoanillados según una de las reivindicaciones 1 a 5, donde los restos B y B', independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo a), según se define anteriormente.
  7. Uso de naftopirano fotocromático, según una de las reivindicaciones 1 a 6 en y sobre los materiales plásticos.
  8. Uso según la reivindicación 7, en el que el material plástico es una lente oftálmica.
- 20

Fig. 1

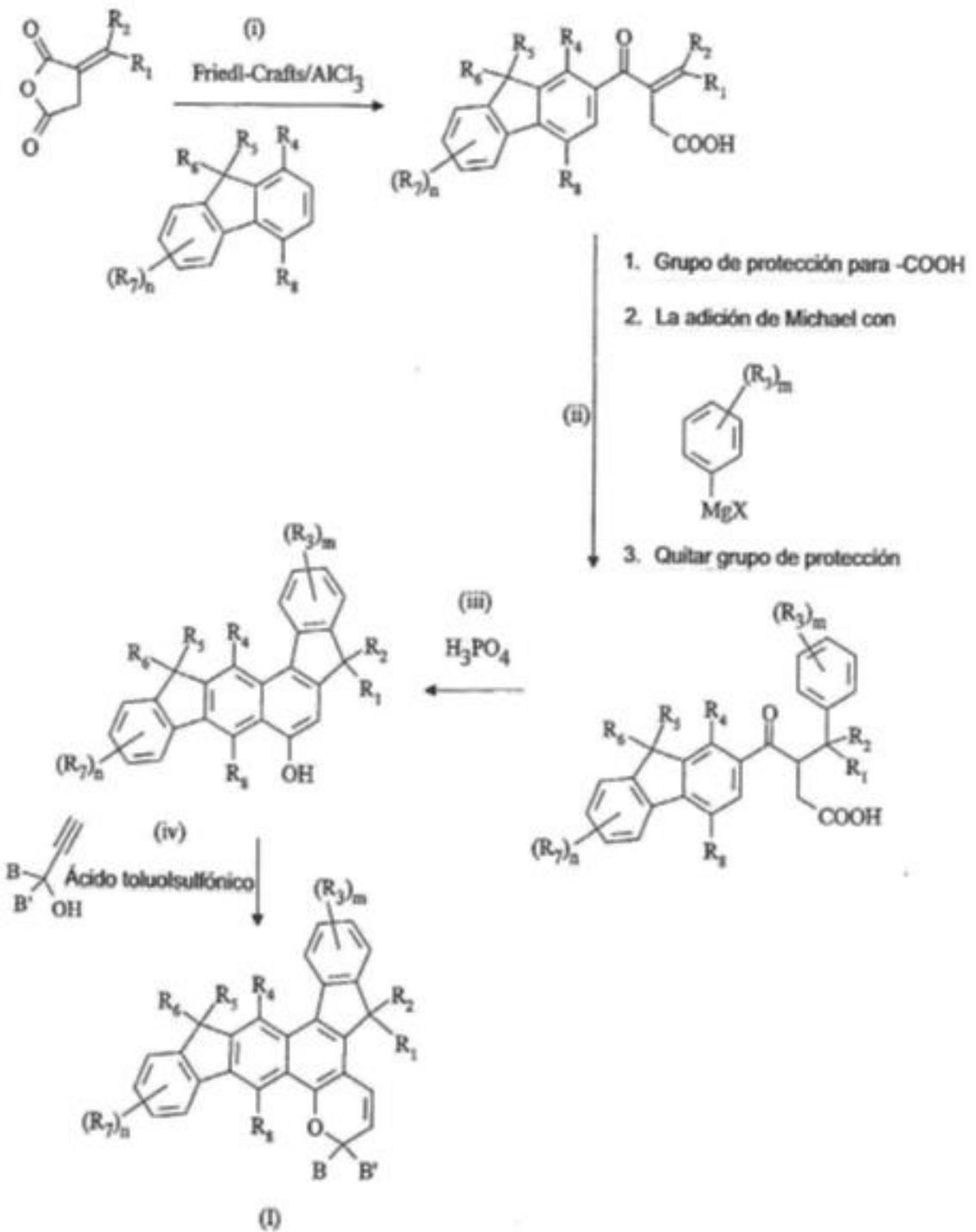


Figura 2

