

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 578 007**

51 Int. Cl.:

C07D 311/94 (2006.01)

C07D 493/06 (2006.01)

C08K 5/1545 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2013 E 13752816 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2872517**

54 Título: **Fluorenopiranos fotocromicos con anilación Dibenzo[b,d]-pirano**

30 Prioridad:

12.07.2012 DE 102012013748

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

20.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

AYMAT ESCALADA, Carlos Jesús

ES 2 578 007 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

La presente invención se refiere a fluorenopiranos fotocromicos con anillación Dibenzo[b,d]-pirano según las fórmulas generales (I) o (II) y su aplicación en plásticos de todo tipo, en particular para fines oftálmicos. Los compuestos fotocromicos según la invención se caracterizan por dos bandas de absorción pronunciadas de forma abierta en el sector visible de longitud de onda, es decir que con moléculas colorantes de este tipo se pueden sustituir dos colorantes fotocromicos habituales que presentan a su vez solamente una discreta banda de absorción. Los compuestos según la invención presentan además una vida muy buena y un rendimiento muy elevado.

Se conocen desde hace tiempo varias clases de colorantes que cambian de color, de forma reversible, al recibir la radiación de una luz de determinada longitud de onda, en particular los rayos solares. Esto es debido a que estas moléculas colorantes pasan, como consecuencia de la energía luminosa, a un estado excitado ("forma abierta"), que desaparece al interrumpir la aportación de energía, volviendo a su estado inicial. Pertenecen a estos colorantes fotocromicos varios sistemas de piranos que se describen en el estado de la técnica con sistemas básicos y sustituyentes diferentes.

Los piranos, especialmente los naftopiranos y sus compuestos cíclicos mayores derivados de los mismos son actualmente la clase de compuestos fotocromicos más elaborada. Aunque ya, en el año 1966, se registró como patente por vez primera (US 3.567.605), no fue hasta los años 90 cuando se desarrollaron compuestos que se consideraban adecuados para su utilización en cristales para gafas. Una clase de compuestos de pirano adecuados lo constituyen por ejemplo los 2,2-Diaril-2H-nafto [1,2-b] piranos o los 3,3-Diaril-3H-nafto [2,1-b] piranos, cuyas formas excitadas, abiertas, muestran diferentes oscurecimientos, que pasan del amarillo al violeta rojizo.

Los 2,2-Diaril-2H-nafto [1,2-b] piranos con una anillación adicional en el anillo de benzol pirano-anillado presentan gran interés ya que debido a su mayor sistema cíclico absorben ondas mas largas, pudiéndose acceder de este modo a colores de oscurecimiento violeta y/o azul. En el caso de la anillación, se trata de un anillo benzol sustituido (en la fórmula (I) y/o (II) de los compuestos aquí descritos según la invención ahí descritos, por consiguiente el anillo benzol con los sustituyentes R_3), puentado nuevamente en posición orto con el naftopirano.

Si este puente sólo se realiza por medio de un átomo, se obtiene un anillo pentagonal anillado al naftopirano. La utilización de heteroátomos, en particular oxígeno, como puente se describe en US 5.651.923 así como US 6.018.059. Con carbono como átomo puente ("naftopiranos indenoanillados simples") se tiene 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 con respecto a los dos sustituyentes en el átomo puente de carbono. Estos sustituyentes ejercen gran influencia en la velocidad de aclarado de la forma abierta (excitada). Las formas abiertas de todos estos colorantes fotocromicos que pueden presentar además sustituyentes como alquilo o alcoxi en el anillo benzol no indeno anillado de la unidad de naftopirano, no presentan bandas de absorción doble en la zona visible de longitudes de onda.

En EP 1 674 460 así como WO 2011/034202 se dan a conocer naftopiranos indeno anillados simples que presentan además un sustituyente de arilo en el anillo de benzol no indeno anillado de la unidad de naftopirano.

En EP 0 912 908 así como EP 0 958 514 se dan a conocer naftopiranos indeno anillados que presentan además una anillación heterocíclica (por ejemplo sistema cíclico benzodifeno, benzofurano o indol) en el anillo benzol no indeno anillado de la unidad de naftopirano. Estos compuestos no presentan sin embargo carácter de absorción doble.

5

Si este puente se genera por medio de dos átomos, se obtiene un anillo hexagonal anillado con múltiples posibilidades solamente para C, O y N. En US 6.379.591 se describen compuestos con C=O y N-R (puente lactamo). En US 6.426.023 se describen compuestos con un puente CH₂-CH₂ no sustituido en otro heterociclo anillado en posición 7,8 del benzopirano subyacente. US 6.506.538 describe los compuestos análogos carbocíclicos en los cuales los átomos H se pueden sustituir en el puente por OH, (C₁-C₆) alcoxi o dos átomos de H en un átomo C por =O. US 6.022.495 describe, entre otros, compuestos con un puente O-CR¹R².

10

15

Si este compuesto se genera mediante tres átomos, se obtiene un anillo heptagonal anillado con muchas posibilidades de variación introduciendo heteroátomos. En US 6.558.583 se describen compuestos con un puente CH₂-CH₂-CH₂. Aquí también los átomos de H en el puente pueden ser sustituidos por OH, (C₁-C₆)-Alquilo o (C₁-C₆)-Alcoxi o dos átomos de hidrógeno en un átomo de C por =O. La forma abierta de estos colorantes fotocromicos absorbe, con una muestra de sustitución igual, en onda más corta que los anillos heptagonales y hexagonales anillados.

20

25

Los diversos colorantes fotocromicos 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. Por una parte, los colorantes presentan una absorción de onda larga no suficiente tanto en estado excitado como no excitado. Por otra parte existe frecuentemente una elevada sensibilidad a la temperatura del oscurecimiento, pudiéndose producir simultáneamente un aclarado lento. Además los colorantes disponibles en el estado de la técnica suelen presentar una duración insuficiente y presentan una durabilidad reducida de los cristales para protección solar. Esto último se observa en el empeoramiento del resultado y/o un fuerte color amarillo.

30

35

Los anteriores colorantes fotocromicos del estado de la técnica tienen en común el hecho de que solo muestran una banda de absorción de forma abierta en el sector visible de longitud de onda. Para obtener colores neutros -por ejemplo en tonos grises o marrones- en cristales fototrópicos que se oscurecen, se precisa un proceso de armonización entre los distintos colorantes fotocromicos de una mezcla respecto de la velocidad de aclarado, la duración así como las propiedades de excitación espectrales para que el cristal fototrópico presente en todo momento del ciclo de oscurecimiento y aclarado, el mismo tono. Por consiguiente, sería muy deseable poder renunciar a este proceso de armonización.

40

45

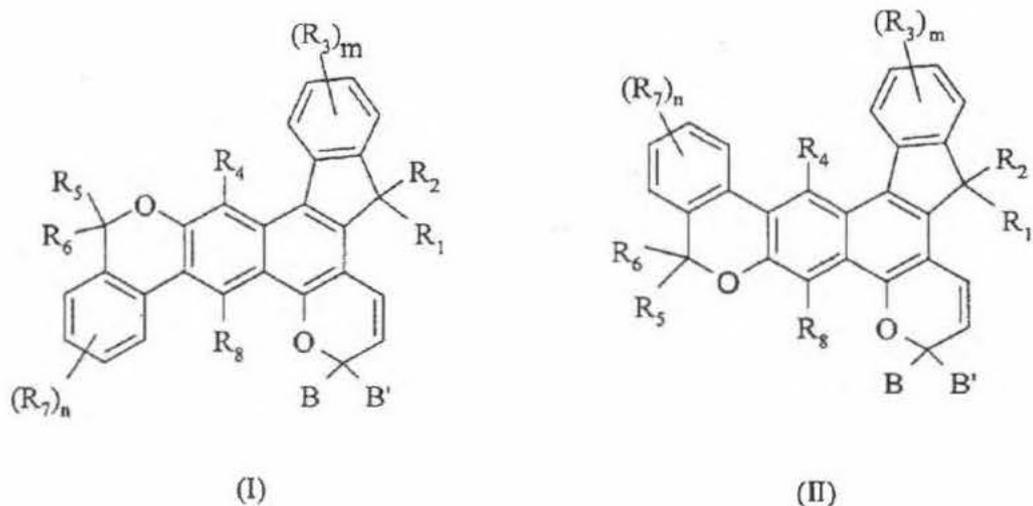
Lo que se pretende por lo tanto con la presente invención es obtener colorantes fotocromicos con los cuales sea posible realizar en los colores neutros -es decir en tonos grises o marrones- cristales fototrópicos que se oscurecen con un solo colorante fotocromico. Estos colorantes fotocromicos deben caracterizarse además por la combinación de un máximo de absorción de onda larga de forma cerrada, un borde empinado hacia la zona de longitudes de onda visibles, una elevada capacidad de oscurecimiento, una reacción muy rápida al aclarado y una resistencia lumínica muy buena.

50

Esto se resuelve con los objetos caracterizados en las reivindicaciones.

En particular se ofrecen fluorenopiranos fotocromicos con anillado Dibenzo[b,d]-pirano definido según las fórmulas generales (I) o (II).

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 α , 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, como por ejemplo O o S, un resto alcoxi (C_1-C_6), un grupo hidroxilo, un grupo trifluórometilo, bromo, cloro, flúor, un resto fenilo, fenoxi, benzilo, benziloxi, naftilo o naftoxi insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α , de preferencia entre (C_1-C_6)-Alquilo, (C_1-C_6)-Alcoxi, Bromo, Cloro o Flúor;

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

o los restos R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono unido a estos restos forman un anillo de 3 a 8 miembros, de preferencia de 5 a 7, carbo- o heterocíclico (es decir heterociclos que contienen átomos de oxígeno o azufre), que lleva eventualmente uno o varios, de preferencia uno a cuatro sustituyentes del grupo α , pudiendo estar anillado a este anillo también uno a tres sistemas cíclicos aromáticos o heteroaromáticos con la particularidad de que el o los compuestos cíclicos, independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo γ constituido por Benzol, Naftalina, Fenantreno, Piridina, Quinolina, Furano, Tiofeno, Pirrol, Benzofurano, Benzotiofeno, Indol y Carbazol, que se pueden sustituir a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , y con la particularidad de que cuando dos de estos sustituyentes soportados en el anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros, descansan en el mismo átomo de carbono anular estos pueden formar a su vez un anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros,

o los restos R_5 y R_6 junto con el átomo de carbono unido a estos restos forman un anillo de 3 a 8 miembros, de preferencia de 5 a 7, carbo- o heterocíclico (es decir heterociclos que contienen átomos de oxígeno o azufre), que lleva eventualmente uno o varios, de preferencia uno a cuatro sustituyentes del grupo α , pudiendo estar anillado a este anillo también uno a tres sistemas cíclicos aromáticos o heteroaromáticos con la particularidad

de que el o los compuestos cíclicos, independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo β constituido por Benzol, Naftalina, Fenantreno, Piridina, Quinolina, Furano, Tiofeno, Pirrol, Benzofurano, Benzotiofeno, Indol y Carbazol, que se pueden sustituir a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , y con la particularidad de que cuando dos de estos sustituyentes soportados en el anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros, descansan en el mismo átomo de carbono anular estos pueden formar a su vez un anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros,

o dos restos contiguos R_3 forman un anillo de Benzol anillado que puede ser insustituido, mono sustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α ;

o dos restos contiguos R_7 presentan un anillo Benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α ;

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

a) son restos arilo monosustituidos, disustituidos y trisustituidos, donde el resto arilo es fenilo, naftilo o fenantrilo;

b) son restos insustituidos, monosustituidos y disustituidos, donde el resto heteroarilo es piridilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, 1, 2, 3, 4-Tetrahidrocarbazolilo o Julolidinilo,

donde los sustituyentes de los restos Arilo o Heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro de los grupos α o χ definidos anteriormente, constituidos por Amino, Mono-(C_1 - C_6)-alquilamino, Di-(C_1 - C_6)-alquilamino,

mono y difenilamino insustituido, monosustituido o disustituido en el anillo de Fenilo,

Piperidinilo, N-sustituido Piperazinilo, Pirrolidinilo, Imidazolidinilo, Pirazolidinilo, Indolinilo, Morfolinilo, 2,6-Dimetilmorfolinilo, Tiomorfolinilo, Azacicloheptilo, Azaciclooctilo, Fenotiazinilo insustituido, monosustituido o disustituido, Fenoxazinilo insustituido, monosustituido o disustituido Tetrahydroquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido 2,3-Dihidro-1,4-benzoxazinilo insustituido, monosustituido o disustituido, Tetrahydroisoquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido, 2,3-Dihidro-1,4-benzoxazinilo, insustituido, monosustituido o disustituido Tetrahydroisoquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido, Fenazinilo, insustituido, monosustituido o disustituido, Carbazolilo, insustituido, monosustituido o disustituido, Tetrahydrocarbazolilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido - 10, 11-Dihidrodibenz[b,f]azepinilo, donde los sustituyentes, independientemente entre sí, se pueden elegir a su vez entre (C_1 - C_6)-Alquilo, (C_1 - C_6)-Alcoxi, Bromo, Cloro o Flúor;

o donde dos sustituyentes directamente contiguos de los restos Arilo o Heteroarilo en a) y b) representan una agrupación $V-(CR_8R_9)_p-W$ - donde $p = 1, 2$ o 3 , los restos R_8 y R_9 , independientemente entre sí representan un sustituyente, elegido dentro del grupo α , y 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 dos o mas unidades contiguas de CR_8R_9- de esta agrupación $V-(CR_8R_9)_p-W$ pueden ser parte de un anillo benzol anillado al mismo,

que puede presentar a su vez uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , o V y/o W junto con la unidad contigua CR_8R_9 presenta un anillo benzol anillado que puede ser insustituído, monosustituído o disustituído, cuyos sustituyentes pueden ser elegidos dentro del grupo a.

5

La estructura molecular de los compuestos según la invención presenta un sistema cíclico fluoreno subyacente con los sustituyentes R_1 a R_3 . A un anillo benzol de este fluoreno está unido una anillación Dibenzo[b,d] con los sustituyentes R_4 a R_8 así como la unidad pirano fotolabil con los sustituyentes 8 y 8'. Este último es responsable del carácter fotocromico ya que excitando con luz UVA de onda larga se rompe la unión entre el oxígeno de la unidad pirano y el átomo de carbono con los sustituyentes B y B' originándose un sistema merocianino de color.

10

Los compuestos según la invención se caracterizan respecto de los 2H-Nafto[1,2-b]piranos fotocromicos conocidos en el estado de la técnica (US 5.645.767) que no presentan ninguna anillación Dibenzo[b,d]-pirano por el hecho de que muestran una banda de absorción doble, es decir dos bandas de absorción fuertes de forma abierta en el campo de las longitudes de onda visibles; véase la Figura 2.

15

La primera de estas dos bandas de absorción fuerte presenta un máximo de absorción de > 500 nm, mientras que el máximo de la segunda banda en la zona visible de longitudes de onda es (400-500 nm). En virtud de la última banda es posible con los compuestos según la invención renunciar en los cristales fototrópicos de color neutro a colorantes fotocromicos que se oscurecen en amarillo o naranja. Esto es importante, de una parte, para los sistemas poliméricos en los cuales estos colorantes de oscurecimiento amarillo o naranja -debido a su estructura molecular diferente comparado con los colorantes absorbentes de onda mas larga de oscurecimiento violeta y azul- presentan una duración insuficiente u otras desventajas. Por otra parte, con los colorantes fotocromicos según la invención es posible por vez primera realizar en colores neutros -es decir en tonos grises o marrones- cristales fototrópicos oscurecedores con un solo colorante fotocromico. De este modo se prescinde del proceso de armonización necesario hasta ahora y laborioso entre los distintos colorantes fotocromicos de una mezcla respecto de la velocidad de aclarado, la duración así como las propiedades espectrales de excitación, para que el cristal fototrópico presente en todo momento del ciclo de oscurecimiento y aclarado el mismo tono.

20

25

30

35

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

40

Además los compuestos según la invención en estado no excitado son totalmente incoloros (es decir sin tono amarillento, molesto para la cosmética, ya que la absorción de la forma cerrada se limita a la zona UV) y presentan una duración muy buena.

45

La presente invención se basa en que, entre otras cosas, mediante una anillación Dibenzo[b,d]pirano definida con exactitud con los sustituyentes R_4 a R_8 a un Sistema flúorenopirano se puede generar una marcada banda de absorción doble de la forma abierta en la zona visible de las longitudes de ondas. Contrariamente al estado de la técnica descrita anteriormente, en los compuestos según la invención un anillo de benzol con el sustituyente R_7 está unido al resto molecular fotocromico por medio de un puente

50

especial (-O-CR₅R₆-). Este puente especial según la invención produce dos efectos positivos. Por una parte alinea el anillo benzo con el sustituyente R₇ paralelamente al plano de la molécula restante, lo cual produce un solapamiento óptimo de los electrones π y por consiguiente una absorción correspondiente de onda más larga. Por otra parte produce además un efecto donante adicional (similar a un grupo metoxi). La combinación de estos dos efectos no ha sido descrita hasta la fecha en el estado de la técnica y es la responsable del desplazamiento intenso hacia las ondas más largas de las bandas de absorción doble de forma abierta de los compuestos según la invención. Debido a estas bandas de absorción doble en el sector visible de longitud de onda se puede sustituir con una molécula según la invención de este tipo dos colorantes fotocromicos convencionales -con una discreta banda de absorción cada uno.

La Figura 1 muestra el esquema correspondiente de la síntesis para la fabricación de los compuestos según la invención según la formula (I) anterior.

La Figura 2 muestra los espectros de absorción UV de un compuesto específico según la invención comparado con el estado de la técnica.

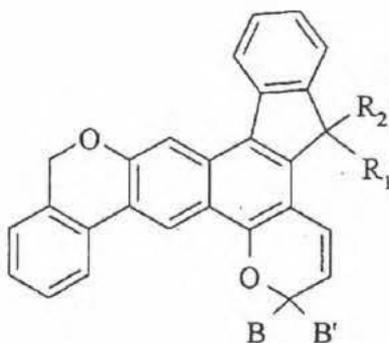
En una forma de realización de la presente invención, los restos R₁ y R₂, independientemente entre sí se eligen entre un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆)-Alquilo o un resto (C₃-C₇)-Cicloalquilo, de preferencia un resto (C₁-C₆)-Alquilo o un resto (C₃-C₇)-Cicloalquilo.

En otra forma de realización de la presente invención los restos R₁ y R₂ juntos con el átomo de carbono unido a estos restos forman un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 7 miembros que lleva eventualmente uno o varios sustituyentes del grupo α.

En otra forma de realización de la presente invención, los restos R₅ y R₆, independientemente entre sí, se eligen entre un átomo de hidrogeno, un resto (C₁-C₆)-Alquilo o un resto (C₃-C₇)-Cicloalquilo, de preferencia un átomo de hidrogeno o un resto (C₁-C₆)-Alquilo.

Los flúorenopiranos fotocromicos preferidos con anillación Dibenzo[b,d]-pirano definidas según la presente invención tienen la fórmula (I).

En una forma de realización preferida de la presente invención los flúorenopiranos fotocromicos con anillación Dibenzo[b,d]-pirano definida presentan la siguiente fórmula (III)



(III)

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

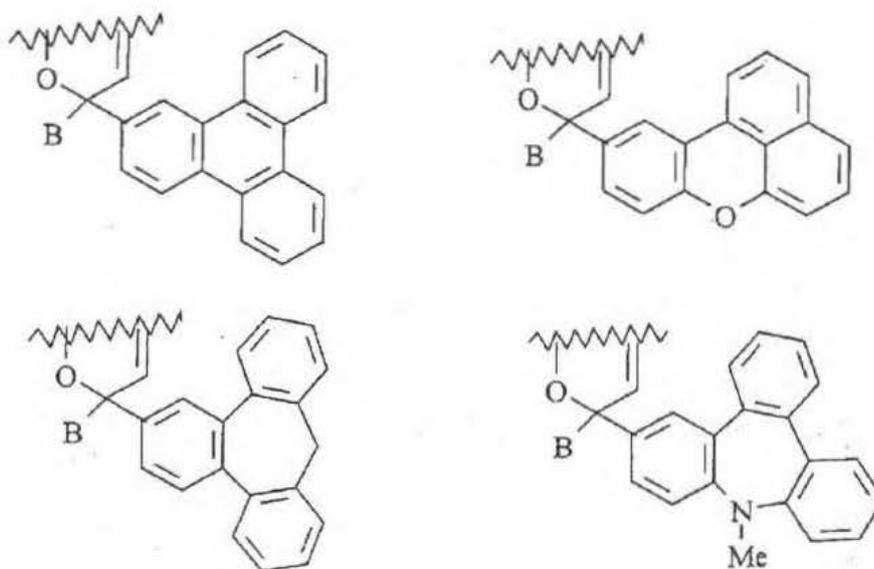
- 5 En otra forma de realización preferida, los restos B y B' se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo a), definido anteriormente.

Los sustituyentes del grupo χ que presentan átomos de nitrógeno o llevan grupos amina están unidos mediante los mismos al resto fenilo, naftilo y/o fenantrilo del grupo a).

10

Cuando con respecto a los sustituyentes del grupo $V-(CR_8R_9)_p-W$ -Agrupación que pueden estar unidos al fenilo, resto naftilo o resto fenantrilo del grupo a) para los restos B y/o B', dos o más átomos de carbono contiguos de esta agrupación $V-(CR_8R_9)_p-W$ - son, independientemente entre sí, parte de un sistema anular benzo anillado, esto significa que entonces los dos átomos de metilencarbono ($-CH_2-CH_2-$) entran a formar parte de un sistema anular anillado. Cuando por ejemplo dos o tres anillos benzo están anillados, pueden existir aquí por ejemplo las siguientes unidades estructurales indicadas a continuación.

15



20

Como es natural también puede haber solamente un anillo benzo anillado mediante dos átomos de carbono contiguos de esta agrupación $V-(CR_8R_9)_p-W$.

25

Como ya se ha indicado, los compuestos según la invención presentan con respecto a los 2H-Nafto[1,2-b]piranos conocidos en el estado de la técnica (US 5.645.767) que no presentan anillado Dibenzo[b,d]-pirano, sorprendentemente una segunda banda de absorción fuerte de forma abierta en el sector visible de longitudes de onda (véase figura 2). La configuración de esta segunda banda de absorción en los compuestos según la invención resulta inesperada.

30

Para medir las propiedades espectrales de los compuestos según la invención se disolvieron 350 ppm del colorante fotocromico en una matriz monómero acrilato y después de añadir un iniciador de polimerización se polimerizó térmicamente con la

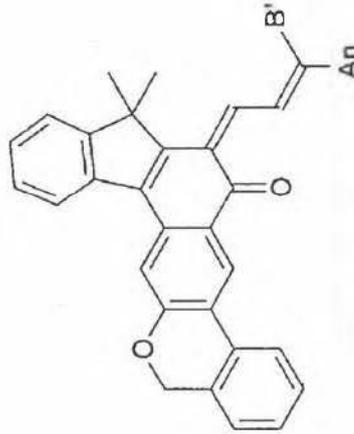
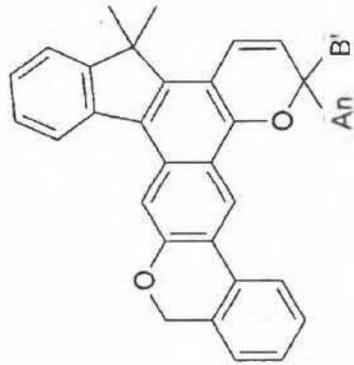
35

ayuda de un programa de temperatura. Las propiedades de transmisión en estado excitado de los cristales de plástico así fabricados (grosor 2 mm) se midieron a continuación según DIN EN ISO 8980-3.

- 5 Las estructuras de los compuestos utilizados y comprobados se pueden ver en la siguiente tabla:

Tabla 1: Comparación tabular de los máximos de absorción de onda larga en estado excitado (An = Anisil, es decir el resto 4-Metoxifenilo)

	no excitado (incoloro)		excitado (de color)		
	B'	λ max (1)	λ max (2)	Impresión del color	
Estado de la técnica según US 5.645.767 (sin el anillado según la invención Dibenzo[b, d]-pirano)	Anisil	-	550 nm	Violeta	
Compuesto 1 según la invención	Anisil	450 nm	560 nm	Gris (rojizo)	
Compuesto 2 según la invención	6-Metoxi-2-naftilo	455 nm	565 nm	Gris (marrón)	



La figura 2 muestra los espectros de absorción UV de los compuestos 1 y 2 según la invención, comparados con el estado de la técnica. La configuración de una banda de absorción doble en los compuestos según la invención muestra, contrariamente al estado de la técnica, claramente la influencia de la anillación Dibenzo[b,d]-pirano sobre el espectro de absorción -con por otra parte la misma estructura molecular (véase figura 2).

Con la presente invención se presenta una clase de nuevos colorantes fotocromicos de absorción doble que -según la elección de los sustituyentes R1 y R2-que contiene compuestos con un oscurecimiento extremadamente profundo y velocidad de aclarado lenta (para productos fototrópicos outdoor y temperaturas elevadas) así como compuestos con mayor velocidad de aclarado (para cristales fototrópicos de diario).

Para la síntesis de los compuestos según la invención se someten en una primera fase metilidensuccinanhidrido adecuadamente sustituidos a una reacción Friedel con Dibenzo[b,d]-pirano-derivados adecuadamente sustituidos (etapa (i)). El grupo -COOH del intermedio resultante se protege seguidamente y este intermedio se somete a una adición Michael con compuestos aril-Grignard adecuadamente sustituidos (etapa (ii)). Después de quitar el grupo protector de ácido carbónico se forman derivados adecuadamente sustituidos por medio de la ciclización intramolecular mediante ácido fosfórico (etapa (iii)). Seguidamente se convierten estos derivados sustituidos con derivados 2-Propin-1-ol adecuadamente sustituidos según la etapa (iv) para obtener los compuestos según la invención. El esquema de la síntesis anterior se reproduce en la figura 1. Para la obtención de compuestos según la invención con la fórmula (II) se utilizan a lo largo de la reacción Friedel-Crafts los derivados de dibenzopirano de estructura isómera correspondientes.

Los compuestos según la invención se pueden utilizar en materiales plásticos y/u objetos plásticos de cualquier tipo y forma para una multitud de aplicaciones que requieren un comportamiento fotocromico. Aquí se puede utilizar un colorante según la presente invención o una mezcla de estos colorantes. Por ejemplo los colorantes fotocromicos de fluorenopirano según la invención se pueden utilizar en lentes, particularmente en lentes oftálmicas, cristales para gafas de todo tipo como por ejemplo gafas para esquiar, gafas de sol, gafas para ir en moto, viseras de cascos protectores y similares. Además los fluorenopiranos fotocromicos según la invención con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano se pueden utilizar también como protector solar en vehículos y locales en forma de ventanas, escudos protectores, cubiertas, tejados o similares.

Para la fabricación de estos objetos fotocromicos los fluorenopiranos fotocromicos según la invención con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano se pueden aplicar o incrustar según diversos métodos descritos en el estado de la técnica, como por ejemplo WO 99/15518, en un material polímero como un material plástico orgánico.

Se distinguen aquí los métodos denominados de coloración de masa y coloración superficial. Un método de coloración de masa comprende por ejemplo la disolución o dispersión del o de los compuestos fotocromicos según la presente invención en un material plástico, añadiendo por ejemplo el o los compuestos fotocromicos a un material monómero antes de que se produzca la polimerización. Otra posibilidad para la fabricación de un objeto fotocromico es la penetración del o de los materiales plásticos con los compuestos fotocromicos sumergiendo el material plástico 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

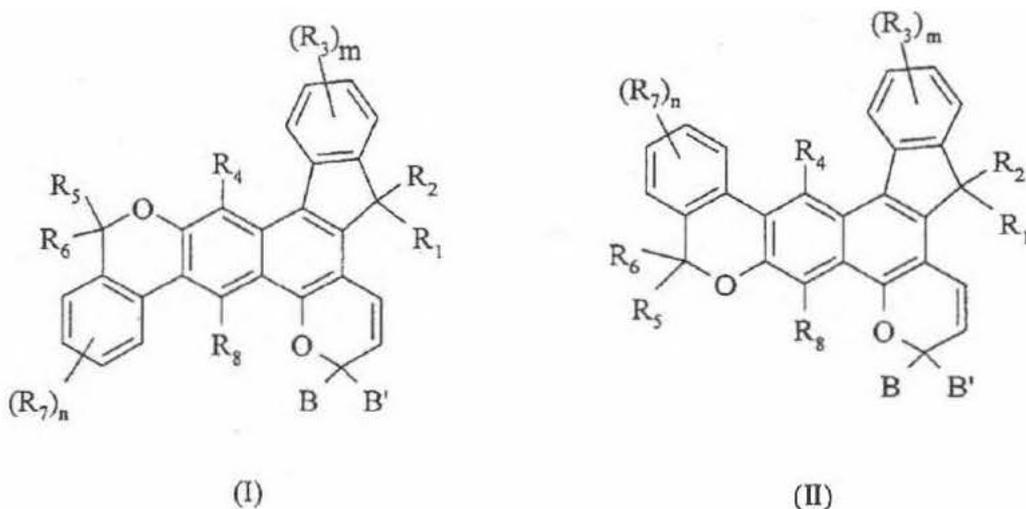
5 disponerse también en forma de capa separada entre capas contiguas del material plástico, como por ejemplo como parte de una lámina polímera. Además también se puede aplicar el o los compuestos fotocromicos como parte de un revestimiento que se encuentra sobre la superficie del material plástico. El término "penetración" significa aquí la migración del o de los compuestos fotocromicos en el material plástico, por ejemplo por transferencia apoyada por disolvente del o de los compuestos fotocromicos en una matriz polímera, transferencia en fase vapor u otro proceso similar de difusión superficial. La ventaja de estos objetos fotocromicos es como por ejemplo cristales para gafas consiste en que se pueden fabricar no solamente mediante la habitual coloración de masa sino también mediante la coloración superficial. En la última variante se puede obtener una tendencia a la migración sorprendentemente reducida. Esto resulta particularmente ventajoso en las siguientes etapas de acabado ya que -por ejemplo en un recubrimiento anti-réflex debido a la menor retrodifusión en vacío se reducen drásticamente los desprendimientos de capa y defectos similares.

15 En general, sobre la base de los fluorenopiranos fotocromicos según la invención con anillación Dibenzo[b,d]-pirano definida se pueden aplicar coloraciones, es decir colorantes compatibles (desde el punto de vista químico y de coloración) sobre el material plástico o insertarlos en el mismo para satisfacer puntos de vista estéticos así como aspectos médicos o de moda. El o los colorantes específicos elegidos pueden variar por lo tanto según el efecto buscado así como según los requisitos.

REIVINDICACIONES

1. Fluorenopiranos fotocromicos con anillado Dibenzo[b,d]-pirano definido según las fórmulas generales (I) o (II).

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 α , 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, como por ejemplo O o S, un resto alcoxi (C_1-C_6), un grupo hidroxilo, un grupo trifluormetilo, bromo, cloro, flúor, un resto fenilo, fenoxi, benzilo, benziloxi, naftilo o naftoxi insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α , de preferencia entre (C_1-C_6)-Alquilo, (C_1-C_6)-Alcoxi, Bromo, Cloro o Flúor;

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

o los restos R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono unido a estos restos forman un anillo de 3 a 8 miembros, carbo- o heterocíclico (es decir heterociclos que contienen átomos de oxígeno o azufre), que lleva eventualmente uno o varios, de preferencia uno a cuatro sustituyentes del grupo α , pudiendo estar anillado a este anillo también uno a tres sistemas cíclicos aromáticos o heteroaromáticos con la particularidad de que el o los compuestos cíclicos, independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo β constituido por Benzol, Naftalina, Fenantreno, Piridina, Quinolina, Furano, Tiofeno, Pirrol, Benzofurano, Benzotiofeno, Indol y Carbazol, que se pueden sustituir a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , y con la particularidad de que cuando dos de estos sustituyentes soportados en el anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros, descansan en el mismo átomo de carbono anular estos pueden formar a su vez un anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros,

o los restos R_5 y R_6 junto con el átomo de carbono unido a estos restos forman un anillo de 3 a 8 miembros, carbo- o heterocíclico (es decir heterociclos que contienen átomos de oxígeno o azufre), que lleva eventualmente uno o varios, de preferencia uno a cuatro sustituyentes del grupo α , pudiendo estar anillado a este anillo también uno a tres sistemas cíclicos aromáticos o heteroaromáticos con la particularidad de que el o los compuestos cíclicos, independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo β

constituido por Benzol, Naftalina, Fenantreno, Piridina, Quinolina, Furano, Tiofeno, Pirrol, Benzofurano, Benzotiofeno, Indol y Carbazol, que se pueden sustituir a su vez por uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo a, y con la particularidad de que cuando dos de estos sustituyentes soportados en el anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros, descansan en el mismo átomo de carbono anular estos pueden formar a su vez un anillo carbocíclico o heterocíclico de 3 a 8 miembros,

o dos restos contiguos R_3 forman un anillo de Benzol anillado que puede ser insustituido, mono sustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α ;

o dos restos contiguos R_1 presentan un anillo Benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido. donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α ;

y B y B', independientemente entre sr se pueden elegir dentro de los siguientes grupos a) o b), donde

a) son restos arilo monosustituidos, disustituidos y trisustituidos, donde el resto a rilo es fenilo, naftilo o fenantrilo;

b) son restos insustituidos, monosustituidos y disustituidos, donde el resto heteroarilo es piridilo, furanilo, benzofuranilo, tienilo, benzotienilo, 1, 2, 3, 4-Tetrahidrocarbazolilo o Julolidinilo,

donde los sustituyentes de los restos Arilo o Heteroarilo en a) y b) son los elegidos dentro de los grupos α o χ definidos anteriormente, constituidos por Amino, Mono-(C_1 - C_6)-alquilamino, Di-(C_1 - C_6)-alquilamino,

mono y difenilamino insustituido, monosustituido o disustituido en el anillo de Fenilo, Piperidinilo, N-sustituido Piperazinilo, Pirrolidinilo, Imidazolidinilo, Pirazolidinilo, Indolinilo, Morfolinilo, 2,6-Dimetilmorfolinilo, Tiomorfolinilo, Azacicloheptilo, Azaciclooctilo, Fenotiazinilo insustituido, monosustituido o disustituido, Fenoxazinilo insustituido, monosustituido o disustituido Tetrahidroquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido 2,3-Dihidro-1,4-benzoxazinilo insustituido, monosustituido o disustituido, Tetrahidroisoquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido, 2,3-Dihidro-1,4-benzoxazinilo, insustituido, monosustituido o disustituido Tetrahidroisoquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido, Fenazinilo, insustituido, monosustituido o disustituido, Carbazolilo, insustituido, monosustituido o disustituido, Tetrahidrocarbazolilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido - 10, 11-Dihidrodibenz[b,f]azepinilo, donde los sustituyentes, independientemente entre sí, se pueden elegir a su vez entre (C_1 - C_6)-Alquilo, (C_1 - C_6)-Alcoxi, Bromo, Cloro o Flúor;

o donde dos sustituyentes directamente contiguos de los restos Arilo o Heteroarilo en a) y b) representan una agrupación $V-(CR_8R_9)_p-W-$ donde $p = 1,2$ o 3 , los restos R_8 y R_9 , independientemente entre sí representan un sustituyente, elegido dentro del grupo α , y 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 dos o mas unidades contiguas de CR_8R_9- de esta agrupación $V-(CR_8R_9)_p-W-$ pueden ser parte de un anillo benzol anillado al mismo, que puede presentar a su vez uno o varios sustituyentes elegidos dentro del grupo α , o V y/o W junto con la unidad contigua CR_8R_9 presenta un anillo benzol anillado

que puede ser insustituído, monosustituído o disustituído, cuyos sustituyentes pueden ser elegidos dentro del grupo α .

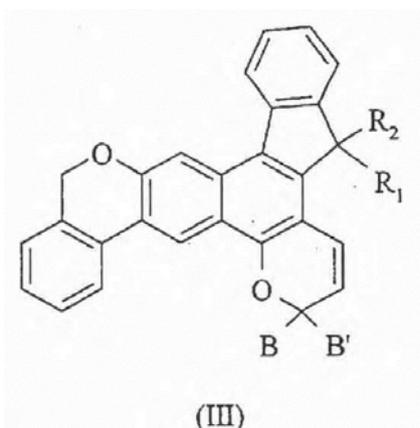
5 2. Fluorenopiranos fotocromáticos con anillación Dibenzo[b,d]-pirano definida según la reivindicación 1, donde los restos R_1 y R_2 , independientemente entre sí, se eligen entre un átomo de hidrógeno, un resto (C₁-C₆)-Alquilo o un resto (C₃-C₇)-Cicloalquilo, de preferencia un resto (C₁-C₆)-Alquilo o un resto (C₃-C₇)-Cicloalquilo.

10 3. Fluorenopiranos fotocromáticos con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano según la reivindicación 1, donde los restos R_1 y R_2 junto con el átomo de carbono unido a estos restos forman un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 a 7 miembros, que lleva asimismo uno o varios sustituyentes del grupo a.

15 4. Fluorenopiranos fotocromáticos con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano según una de las reivindicaciones 1 a 3, donde R_5 y R_6 , independientemente entre sí, se eligen entre un átomo de hidrogeno, un resto (C₁-C₆)-Alquilo o un resto (C₃-C₇)-Cicloalquilo.

20 5. Fluorenopiranos fotocromáticos con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano según una de las reivindicaciones 1 a 4, que presentan la fórmula general (I).

6. Fluorenopiranos fotocromáticos con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano según una de las reivindicaciones 1 a 5, que presentan la siguiente fórmula general (III):



25 donde los restos R_1 , R_2 , B o B' se definen anteriormente.

30 7. Fluorenopiranos fotocromáticos con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde los restos B y B', independientemente entre sí, se eligen dentro del grupo a), definido anteriormente.

8. Aplicación de los fluorenopiranos fotocromáticos con anillación definida Dibenzo[b,d]-pirano según una de las reivindicaciones 1 a 7 en y sobre materiales de plástico.

35 9. Aplicación según la reivindicación 8, donde el material de plástico es una lente oftálmica.

Fig. 1

