

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 781**

51 Int. Cl.:  
**C07D 493/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.06.2014 PCT/EP2014/001602**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.12.2014 WO14202194**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.06.2014 E 14736289 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 3010924**

54 Título: **Naftopiranos anillados fotocromicos compatibles con endurecimiento por rayos UV**

30 Prioridad:  
**17.06.2013 DE 102013010032**  
**26.11.2013 DE 102013019706**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**01.06.2017**

73 Titular/es:  
**RODENSTOCK GMBH (100.0%)**  
**Elsenheimer Straße 33**  
**80687 München, DE**

72 Inventor/es:  
**WEIGAND, UDO;**  
**ZINNER, HERBERT y**  
**ROHLFING, YVEN**

74 Agente/Representante:  
**AYMAT ESCALADA, Carlos Jesús**

ES 2 614 781 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 naftopiranos simples o doblemente anillados fotocromicos compatibles con el endurecimiento por rayos UV según las fórmulas (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 su excelente compatibilidad al endurecimiento por rayos UV, es decir que superan -incorporados por ejemplo en una matriz de monómero de acrilato con iniciador UV- a pesar de la polimerización radical de la matriz inducida por una fuerte luz UV. Los colorantes fotocromicos según la invención se caracterizan además, con una elección adecuada de sustituyente por dos bandas de absorción pronunciadas de forma abierta en el campo de las longitudes de onda visibles, es decir que con una molécula de este tipo se pueden sustituir dos colorantes fotocromicos convencionales con una banda de absorción discreta cada uno. Además con una potencia muy elevada presentan una durabilidad muy buena. Se pueden utilizar en plásticos de todos los tipos.

Se conocen desde hace tiempo diversas clases de colorantes que al ser irradiados con luz de determinadas longitudes de ondas, en particular rayos solares, cambian de color, de forma reversible. Esto es debido a que estas moléculas de colorante pasan a un estado activado debido a la energía lumínica (“forma abierta”), estado que abandonan al interrumpir la aportación de energía y regresan a su estado inicial. Pertenecen a estos colorantes fotocromicos diversos sistemas de piranos ya descritos en el estado de la técnica con diferentes sistemas y sustituyentes básicos.

Los piranos, especialmente los naftopiranos y los sistemas anulares mayores derivados de éstos son la clase de compuestos fotocromicos más elaborados. A pesar de que ya en el año 1966 se solicitó por vez primera una patente (US 3.567.605) no fue hasta los años 90 cuando se desarrollaron compuestos que se consideraron adecuados para su utilización en cristales para gafas. Una clase de compuestos adecuada de piranos son por ejemplo los 2,2-diarilo-2H-nafto [1, 2-b] piranos o los 3,3-diarilo-3H-nafto [2, 1-b] piranos, cuyas formas abiertas, activadas muestran diversos colores de oscurecimiento del amarillo al violeta rojizo.

Si se obtiene este puente mediante un solo átomo, el resultado es un anillo de cinco miembros anillado al naftopirano. Se encuentran ejemplos en US 5.645.767, US 5.723.072 así como US 5.955.520 para un átomo de C (“indenoanillación”) y en US 6.018.059 para un átomo de O.

En la patente US 5.723.072 puede encontrarse además anillado a este sistema básico un anillo heterocíclico insustituido, monosustituido o disustituido en el lado g, h, i, n, o, o en el lado p del indenonaftopirano. Se dan a conocer por consiguiente indeno [2, 1-f] nafto [1, 2-b] piranos con una amplitud de variación muy grande entre posibles sustituyentes.

También las patentes WO 96/14596, WO 99/15518, US 5.645.767, WO 98/32037 y US 5.698.141 describen colorantes de naftopirano indenoanillados fotocromicos derivados de 2H naftol [1, 2-b] pirano. Se presentan también composiciones que los contienen así como un método para su fabricación. En la patente US 5.698.141 se puede anillar además a este sistema básico un anillo heterocíclico insustituido, monosustituido o disustituido en el lado g, h, i, n, o, o el lado p del indenonaftopirano. La amplísima lista de sustituyentes comprende también compuestos espiro muy especiales, es decir

aquellos sistemas con un grupo espiroheterocíclico donde inclusive el espiroátomo en la posición 13 del sistema básico se encuentra un anillo de 5 a 8 elementos que contiene siempre dos átomos de oxígeno. Otra interpretación del espiroanillo se encuentra en JP 344762/2000.

5 Si este puente es generado por dos átomos, se obtiene un anillo de seis lados, anillado, con solamente para C, O y N múltiples posibilidades. En US 6.379.591 se describen compuestos con un puente de lactamo, compuestos con un puente insustituido CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub> así como otro heterociclo anillado en US 6.426.023. La patente US 6.506.538 describe los compuestos análogos carbocíclicos en los cuales los átomos H pueden ser  
10 sustituidos en el puente por OH, (C<sub>1</sub> - C<sub>6</sub>)-alquilo o (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>, al igual que WO 2009/02427 y WO 2013/045086.

Si se genera una unión mediante tres átomos, se obtiene un anillo de siete lados anillado con muchas posibilidades de variación mediante la incorporación de  
15 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 pueden ser sustituidos 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 H en un átomo de C por = O. Con una misma muestra de sustitución absorben ondas más cortas que los anillos de seis lados anillados.

20 Los diversos colorantes fotocromicos disponibles en el estado de la técnica presentan sin embargo desventajas que inciden de forma negativa, al utilizarlos en cristales de protección solar en la comodidad de uso del usuario de la gafa. Por una parte, los colorantes presentan una absorción de onda larga insuficiente tanto en estado activado como inactivado. Por otra parte suele haber una sensibilidad a la temperatura  
25 demasiado elevada en el oscurecimiento, pudiéndose producir al mismo tiempo un aclaramiento demasiado lento. Además los colorantes disponibles en el estado de la técnica poseen muchas veces una duración insuficiente y permiten por lo tanto únicamente un tiempo de conservación reducido de los cristales de protección para el sol. Esto último se puede comprobar con la consiguiente pérdida de utilidad y/o un  
30 fuerte color amarillento.

Lo que tienen en común los colorantes fotocromicos disponibles en el estado de la técnica es que sólo muestran una banda de absorción de forma abierta en el campo de longitudes de onda visuales. Para realizar cristales fototropos que se oscurecen en colores neutrales -es decir en tonos grises o marrones- se precisa un proceso de ajuste  
35 entre los diversos colorantes fotocromicos de una mezcla respecto de la velocidad de aclaramiento, durabilidad así como propiedades de activación espectrales para que el cristal fototrópico presente en todo momento del ciclo de oscurecimiento y de aclaramiento el mismo tono. Sería por lo tanto muy deseable poder prescindir de este proceso de ajuste.

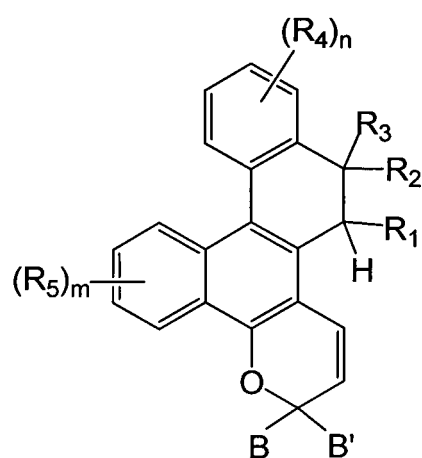
40 Finalmente muchos compuestos fotocromicos presentados en el estado de la técnica muestran una insuficiente compatibilidad al endurecimiento por rayos UV es decir que superan -incorporados por ejemplo en una matriz de monómero de acrilato con iniciador UV- no sin perjuicio una polimerización radical de la matriz originada por una fuerte luz UV.

45 Lo que se pretende por lo tanto con la presente invención es ofrecer nuevos colorantes

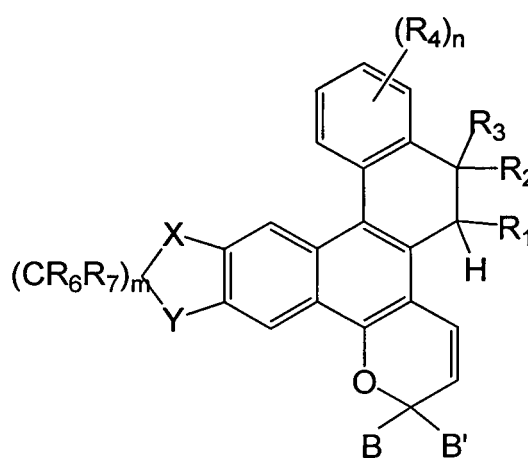
fotocrómicos con los que sea posible realizar en colores neutrales -es decir en tonos grises y marrones- cristales fototrópicos que se oscurecen con un solo colorante fotocrómico, debiendo caracterizarse también los colorantes por una excelente compatibilidad al endurecimiento por rayo UV. Estos colorantes fotocrómicos deben caracterizarse además por la combinación de un máximo de absorción de onda larga, de forma cerrada, con canto escarpado hacia el campo de longitudes de onda visibles, elevada capacidad de endurecimiento, reacción muy rápida de aclaramiento y muy buena resistencia a la luz.

Este problema se resuelve con las formas de realización mostradas en las reivindicaciones.

En particular se presentan naftopiranos anillados fotocrómicos según las fórmulas generales (I) o (II):



(I)



(II)

donde los restos  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representan cada uno independientemente entre sí un elegido dentro del grupo  $\alpha$ , que comprende un átomo de hidrógeno, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo, un resto ( $C_1 - C_6$ )-tioalquilo, un resto ( $C_3 - C_7$ )-cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, como por ejemplo O o S, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alcoxí, un grupo hidroxí, un grupo trifluórometilo, bromo, cloro, flúor, un resto insustituido, monosustituido o disustituido de fenilo, fenoxí, bencilo, benciloxí, naftilo o naftoxí donde los sustituyentes pueden elegirse a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ; donde n, cuando no es igual a 0, representa un número entero de 1 a 4; o dos restos  $R_4$  forman un anillo benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ; o dos restos  $R_5$  forman un anillo de benzol anillado, que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes pueden elegirse a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

y donde los restos  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente unos de otros representan un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo o un resto fenilo insustituido, monosustituido o disustituido, donde

los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ; y con la condición de que por lo menos uno de los restos  $R_1$  o  $R_2$  representa un resto fenilo insustituido, monosustituido o disustituido;

5 y donde X e Y independientemente entre sí se eligen dentro del grupo formado por -O-, -S-, -N ( $C_1 - C_6$ )-alquilo,  $-NC_6H_5-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2$  o  $-C(C_6H_5)_2-$ ;

y donde los restos  $R_6$  y  $R_7$  representan, independientemente entre sí, un sustituyente elegido dentro del grupo  $\alpha$ ; de preferencia un átomo de hidrógeno, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo, un resto ( $C_3 - C_7$ )-cicloalquilo o un resto fenilo;

10 m, si no es igual a 0 representa un número entero de 1 a 4, de preferencia 1 o 2, o dos o varias agrupaciones contiguas  $-CR_6R_7-$  son parte de un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

15 o X y/o Y representan juntos con la agrupación  $-CR_6R_7-$  contigua un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

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

- 20 a) es un resto arilo monosustituido, disustituido o trisustituido, donde el resto arilo es fenilo, naftilo o fenandrilo y  
 b) es un resto heteroarilo insustituido, monosustituido o disustituido, donde el resto heteroarilo es piridilo, furanilo, cienilo, benzofuranilo, benzotienilo, 1, 2, 3, 4-tetrahydrocarbazolilo y julolidinilo;

25 donde los sustituyentes de los restos arilo y heteroarilo en a) y b) se eligen dentro del grupo  $\alpha$  o el grupo  $\lambda$ , constituido por amino mono- ( $C_1 - C_6$ )-alquilamino, Di- ( $C_1 - C_6$ )-alquilamino, en el anillo fenilo fenetenilo insustituido, monosustituido o disustituido, (fenil-imino)metileno insustituido, monosustituido o disustituido, (fenilmetilen)imino insustituido, monosustituido o disustituido y mono y difetilamino, monosustituido o disustituido, piperidinilo, 3, 5-dimetilpiperidinilo, N- sustituido, piperacinil, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidino, indolinilo, morfolinilo, 2, 6-  
 30 dimetilmorfolinilo, tiomorfolinilo, Azacicloheptilo, azaciclooctilo, fenotiacinilo, insustituido, monosustituido o disustituido, fenoacinilo insustituido, monosustituido o disustituido, 9, 10-dihydrodinilo insustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, tetrahydroquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido, 2, 3-dihidro-1, 4-benzoxacinilo insustituido, monosustituido o  
 35 disustituido, tetrahydroisoquinolinilo insustituido, monosustituido o disustituido, fenacinilo insustituido, monosustituido o disustituido, carbazolilo insustituido, monosustituido o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahydrocarbazolilo insustituido, monosustituido o disustituido y 10, 11-dihydrodibenz [b], flacepinilo insustituido, monosustituido o disustituido donde el o los sustituyentes, independientemente  
 40 entre sí se pueden elegir dentro del grupo  $\alpha$ ; o donde dos sustituyentes contiguos directos de los restos arilo y 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  $\alpha$ , así como V y W independientemente entre sí dentro de las agrupaciones -O-, -S-, -N ( $C_1 - C_6$ )-

alquilo,  $-\text{NC}_6\text{H}_5-$ ,  $-\text{CH}_2-$ ,  $-\text{C}(\text{CH}_3)_2$  o  $-\text{C}(\text{C}_6\text{H}_5)_2$ ;

o dos o varias agrupaciones  $-\text{CR}_8\text{R}_9-$  son parte de un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes pueden elegirse a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

- 5 o V y/o W constituyen junto con la agrupación co0ntigua  $-\text{CR}_8\text{R}_9-$  un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ .

En una forma de realización preferida de la presente invención el resto  $\text{R}_3$  en las fórmulas (I) y (II) se eligen de un átomo de hidrógeno, un resto  $(\text{C}_1 - \text{C}_6)$ -alquilo, un  
10 resto  $(\text{C}_3 - \text{C}_7)$ -cicloalquilo o un resto fenilo.

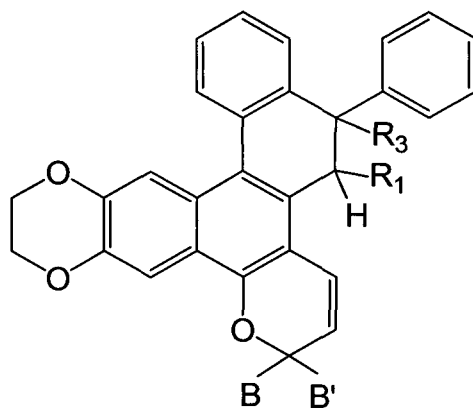
De preferencia, en las fórmulas (I) y (II), el resto  $\text{R}_2$  es el resto fenilo insustituido, monosustituido o disustituido.

La fórmula (II) presenta naftopiranos fotocromicos preferidos según la presente invención.

- 15 En la fórmula (II), X e Y corresponden ambos de preferencia a O (oxígeno). En otra forma de realización X puede ser  $\text{CH}_2$  e Y, O, o Y puede ser  $\text{CH}_2$  y X puede ser O.

En otra forma de realización preferida de la presente invención los naftopiranos fotocromicos presentan la siguiente fórmula (III)

20



25

(III)

donde el resto  $\text{R}_1$  representa un resto  $(\text{C}_1 - \text{C}_6)$ -alquilo o un resto fenilo;

- 30 el resto  $\text{R}_3$  es hidrógeno, un resto  $(\text{C}_1 - \text{C}_6)$ -alquilo o un resto fenilo;

y los restos B y B' son los definidos anteriormente.

La estructura molecular de los compuestos según la invención se basa en una sub  
unidad de dihidrofenantreno (con los sustituyentes  $\text{R}_1$  a  $\text{R}_4$  en las fórmulas). En un  
anillo de benzol de esta sub unidad de dihidrofenantreno se encuentra anillado otro  
35 anillo de benzol (con los sustituyentes o el grupo de sustituyentes  $\text{X}-(\text{CR}_6 \text{R}_7)_m -\text{Y}$ )  
o un anillo de 1,4-benzodioxán (véase fórmula (III)) así como unida una unidad de  
pirano fotolábil (con los sustituyentes B y B'). Este último es responsable del  
carácter fotocromico ya que debido a la activación 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' de forma reversible, generándose un sistema de merocianina de color.

5 La presente invención se basa en el sorprendente hallazgo de que los compuestos según la invención, contrariamente al estado de la técnica (US 6.506.538) - incorporados por ejemplo en una matriz de monómero de acrilato con iniciador UV- se mantienen a pesar de una polimerización radical de la matriz ocasionada por la fuerte luz UV. Esta excelente compatibilidad a UV es la consecuencia de la introducción según la invención de por lo menos dos sustituyentes ( $R_1$  y  $R_2$ ) -por lo  
10 menos un resto fenilo disustituido o sustituido- en la sub unidad dihidrofenantreno de la molécula. De este modo se tiene acceso a colorantes fotocromicos con interesantes propiedades espectrales que introducidos por ejemplo en una matriz de acrilato presentan una excelente estabilidad tanto respecto de las condiciones de polimerización como de la durabilidad.

15 Además los compuestos según la invención presentan, con una elección adecuada de sustituyente, una banda de absorción doble pronunciada de forma abierta en el campo de longitudes de onda visibles. Una de las bandas presenta un máximo de absorción de  $>500$  nm, mientras que el máximo de la segunda banda se sitúa en el campo visible de onda más corta (400-500 nm). Debido a esta última banda es  
20 posible, con la presente invención renunciar en mezclas de colorantes fototrópicos a colorantes fotocromicos de oscurecimiento amarillo o naranja. Esto es, por una parte, importante para sistemas de polímeros en los cuales estos colorantes de oscurecimiento amarillo y naranja -debido a su estructura molecular diferente comparado con los colorantes de oscurecimiento violeta y azul que absorben  
25 ondas más largas- presentan una durabilidad insuficiente o ciertas desventajas. Por otra parte es posible por vez primera, con algunos de los colorantes fotocromicos según la invención realizar en colores neutrales -es decir en tonos grises o marrones- cristales fototrópicos oscurecedores con sólo un colorante fotocromico, fabricados mediante endurecimiento a rayos UV. De este modo desaparece el  
30 hasta ahora necesario y largo proceso de ajuste entre los diversos colorantes fotocromicos de una mezcla respecto de la velocidad de aclaramiento, la durabilidad, así como las propiedades de activación espectrales, para que el gas fototrópico presente en todo momento del ciclo de oscurecimiento y aclaramiento el mismo tono.

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

40 Además, los compuestos según la invención, en estado no activado son totalmente incoloros (es decir sin tono amarillo cosmético molesto, ya que la absorción de la forma cerrada se limita al campo de UV) y presentan una durabilidad muy buena.

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

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

Los compuestos especialmente preferidos de la presente invención son:

3,3-Bis (4-metoxifenilo)- 6,7- etilendioxí- 13- fenil - 14- metil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano (= compuesto según la invención nº 1)

5 3,3-Bis (4-metoxifenil) - 6,7- etilendioxí - 13- fenil - 13, 14- dimetil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano (= compuesto según la invención nº 2)

3,3-Bis (4- etoxifenil) -6, 7- etilendioxí - 13- fenil- 14- metil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

10 3,3-Bis (4- etoxifenil) -6, 7- etilendioxí - 13- fenil - 13, 14- dimetil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

3- (4- metoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil - 14- metil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

15 3- (4- metoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 13, 14- dimetil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano (= compuesto según la invención nº 3)

3- (4- etoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 14- metil - 13, 14-dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

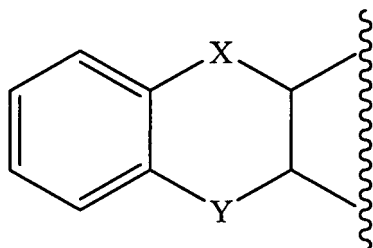
20 3- (4- etoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 13, 14- dimetil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

25 3- (4- butoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 14- metil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

3- (4- butoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 13, 14- dimetil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

30 En otra forma de realización preferida los restos B y B' en las fórmulas anteriores (I), (II) o (III) son, independientemente entre sí, los elegidos dentro del grupo a), como se ha definido anteriormente. Se prefieren particularmente los restos arilo monosustituidos, disustituidos y trisustituidos, donde el resto arilo es un resto fenilo.

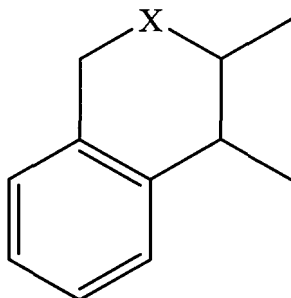
35 Cuando dos o más agrupaciones contiguas -CR<sub>6</sub>R<sub>7</sub>- en la fórmula (II) son parte de un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo α, se tiene de preferencia la siguiente unidad estructural





5 Cuando en la fórmula (II), X y/o Y representan junto con la agrupación contigua correspondiente  $-CR_6R_7-$  un anillo benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ , se tiene de preferencia la siguiente unidad estructural, donde X es de preferencia O:

10



15

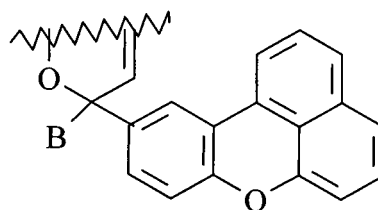
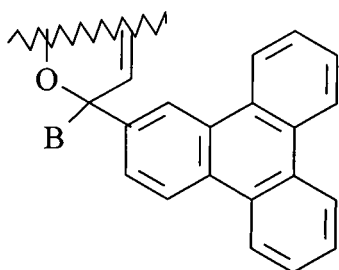
Los sustituyentes del grupo  $\chi$  que presentan átomos de nitrógeno o llevan grupos amino están unidos mediante los mismos al resto fenilo, naftilo y/o fenantrilo del grupo  $\alpha$ .

20

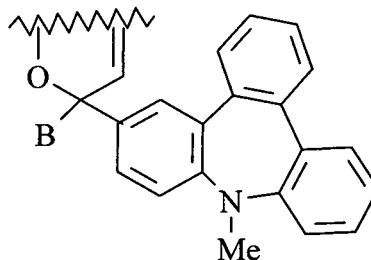
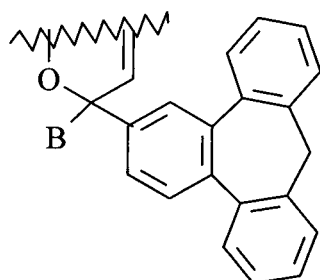
Quando con respecto a los sustituyentes del grupo  $V-(CR_8R_9)_p-W$  pueden estar unidos al resto fenilo, naftilo y/o fenantrilo del grupo  $\alpha$  para los restos B y/o B', dos o más átomos de carbono contiguos de esta agrupación  $V-(CR_8R_9)_p-W$  forman parte, independientemente entre sí, de un sistema anular benzo anillado, esto significa que los dos átomos de carbono-metileno ( $-CH_2-CH_2-$ ) forman parte de un sistema anular anillado. Cuando por ejemplo dos o tres anillos benzo están anillados, se puede estar por ejemplo en presencia de las siguientes unidades estructurales, tal como se indica a continuación.

25

30



35



Pero también es posible que sólo haya un anillo benzo anillado por dos átomos de

carbono contiguos de esta agrupación  $V-(CR_8R_9)_p-W$ .

Para la síntesis de los compuestos según la invención se someten en una primera fase en metildensucci-anhídridos adecuados a una reacción Friedel-Crafts con derivados de benzol adecuadamente sustituidos (etapa i). El grupo -COOH del intermedio resultante se protege a continuación y se somete a una adición Michael con compuestos Grignard bencílicos adecuadamente sustituidos (etapa ii). Después de quitar el grupo protector -ácido carboxílico se forman derivados sustituidos a través de ciclización intramolecular por medio de ácido fosfórico (etapa iii). Seguidamente estos derivados sustituidos, con derivados 2-propin-1-ol sustituidos según la etapa (iv) se transforman en los compuestos según la invención. El esquema de síntesis anterior se reproduce en la figura 1.

Para medir las propiedades espectrales y fotocromicas de los compuestos según la invención se disolvieron 1,5% en peso del colorante fotocromico con un iniciador UV usual en el mercado para polimerización radical en una matriz de monómero acrilato liquidario viscoso. Con la ayuda de Spin-Coating o rascador se aplicó una capa fina de esta solución viscosa de colorante sobre un sustrato de plástico transparente de forma que el grosor de la capa sea de aproximadamente 40  $\mu\text{m}$ . A continuación se endureció (polimerizó) la capa mediante luz UV.

Las propiedades fotocromicas del cuerpo de ensayo así fabricadas se obtuvieron seguidamente según DIN EN ISO 8980-3 (oscurecimiento a 23° C en las condiciones de iluminación definidas).

Los espectros de absorción a modo de ejemplo de compuestos según la invención en estado activado se muestran en la figura 2. Los resultados de las mediciones del oscurecimiento según DIN EN ISO 8980-3 así como la estabilidad de la durabilidad se muestran en la Tabla 1.

Aquí los compuestos según la invención indicados en la figura 2, referidos a la fórmula (III) muestran la siguiente estructura molecular:

|                                | $R_1$  | $R_3$  | B              | B'             |
|--------------------------------|--------|--------|----------------|----------------|
| Compuesto 1 según la invención | Metilo | H      | 4-Metoxifenilo | 4-Metoxifenilo |
| Compuesto 2 según la invención | Metilo | Metilo | 4-Metoxifenilo | 4-Metoxifenilo |
| Compuesto 3 según la invención | Metilo | Metilo | 4-Metoxifenilo | Fenilo         |

Los compuestos según la invención muestran una banda de absorción doble pronunciada donde el máximo de absorción de onda más corta es algo más pronunciado que el de onda larga. Debido a ello se obtienen tonos marrones en el oscurecimiento.

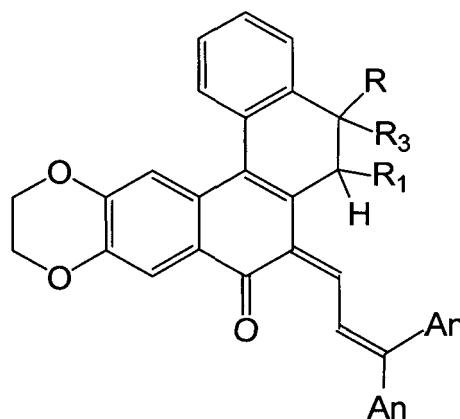
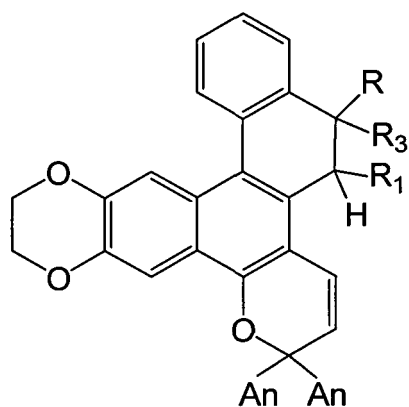
La Tabla 1 muestra una comparación del oscurecimiento (es decir las absorciones de saturación a partir de las mediciones según DIN EN ISO 8980-3 en estado activado antes (es decir directamente después del endurecimiento por UV) así como después del test de durabilidad. Para medir la estabilidad de la durabilidad las muestras se someten en un aparato de iluminación durante 50 horas a una fuerte radiación UV (simulación de una carga de varios años debido a la luz solar).

**Tabla 1:** Propiedades fotocromáticas de los compuestos según la invención (An = Anisil, es decir el resto 4- metoxifenilo)

5

10

15



20

no activado (incoloro)

activado (de color)

La siguiente Tabla 1 contiene dos compuestos del estado de la técnica (US 6.506.538), así como dos compuestos de referencia que no son según la invención con R = fenilo y R<sub>1</sub> = H.

25 Los compuestos según la invención en la Tabla 1 sólo comprenden compuestos con R = fenilo y al mismo tiempo R<sub>1</sub> = metilo. R corresponde a R<sub>2</sub> en las fórmulas anteriores (I) y (II).

**Tabla 1**

30

35

40

45

|  | R      | R <sub>1</sub> | R <sub>3</sub> | Absorción de saturación después del endurecimiento por UV | Absorción de saturación después del test de durabilidad |
|--|--------|----------------|----------------|---|---|
| Estado de la técnica de US 6.506.538             | H      | H              | H              | 63%   | 15%   |
| Estado de la técnica de US 6.506.538             | H      | Metilo         | Etilo          | 65%   | 47%   |
| Compuesto de preferencia (no según la invención) | Fenilo | H              | H              | 64%   | 44%   |
| Compuesto de preferencia (no según la invención) | Fenilo | H              | Fenilo         | 65%   | 49%   |
| Compuesto según la invención 1                   | Fenilo | Metilo         | H              | 77%   | 73%   |
| Compuesto según la invención 2                   | Fenilo | Metilo         | Metilo         | 78%   | 76%   |

Como se puede apreciar en la Tabla 1, únicamente las muestras endurecidas por UV con los compuestos según la invención presentan una estabilidad suficiente de la durabilidad y un endurecimiento suficiente por UV para cristales de gafas fototrópicos endurecidos por UV para fines comerciales, es decir que estas muestras sólo muestran una pérdida mínima de la absorción de saturación después del test de durabilidad.

En los compuestos del estado de la técnica o en los compuestos de referencia que no son según la invención se observa por una parte ya una absorción de saturación inferior comparada con los compuestos según la invención ya antes del test de durabilidad -estos compuestos se descomponen ya parcialmente cuando se someten durante poco tiempo pero a una radiación fuerte por UV en el endurecimiento UV. Por otra parte estos compuestos presentan después del test de durabilidad otra pérdida drástica de absorción de saturación que los convierte en inadecuados para su utilización en cristales para gafa fototrópicos endurecidos por UV.

El motivo de que, contrariamente a lo que ocurre con los compuestos del estado de la técnica, se obtenga una estabilidad de la durabilidad y un endurecimiento por UV drásticamente elevado se debe a la combinación según la invención de la incorporación de un fenil sustituyente R junto con la incorporación de otro sustituyente R<sub>1</sub> en el átomo de carbono contiguo (en la Tabla 1, un grupo metilo).

Los compuestos según la invención pueden utilizarse en materiales u objetos de plástico de cualquier tipo y forma para la multiplicidad de fines para los cuales el comportamiento fotocromico es importante. Se puede utilizar un colorante según la presente invención o una mezcla de estos colorantes. Por ejemplo los colorantes de naftopiranos fotocromicos 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 motoristas, viseras de casco de protección y similares. Además los naftopiranos fotocromicos según la invención se pueden utilizar también como protección antisolar en vehículos y elementos de vivienda en forma de ventanas, diafragmas protectores, cubiertas, tejados o similares.

Para la fabricación de estos objetos fotocromicos los naftopiranos fotocromicos según la invención pueden aplicarse o incrustarse utilizando varios métodos descritos en el estado de la técnica como por ejemplo en WO 99/15518 sobre un material polímero como un material plástico orgánico.

Se distinguen en este caso los denominados métodos de coloración en masa y superficial. Un método de coloración en masa comprende por ejemplo la disolución o dispersión del o de los compuestos fotocromicos según la presente invención en un material de plástico, por ejemplo añadiendo 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 de los materiales plásticos mediante el o los compuestos fotocromicos, sumergiendo el material de plástico en una solución caliente del o de los colorantes fotocromicos según la presente invención o por ejemplo también el método de termo transferencia. El/los compuestos fotocromicos pueden ser también en forma de una capa separada

entre capas contiguas del material de plástico, por ejemplo como parte de una lámina polímera. Además también es posible aplicar el o los compuestos fotocromicos como parte de un recubrimiento que se encuentra sobre la superficie del material de plástico. El término "penetración" se aplica aquí a la migración del o de los compuestos fotocromicos en el material de plástico, por ejemplo mediante la transferencia apoyada por disolvente de los compuestos fotocromicos en una matriz polímera o a transferencia de fase de vapor o cualquier otro proceso de difusión superficial. Estos objetos fotocromicos como por ejemplo cristales para gafas se pueden fabricar, ventajosamente, no solamente utilizando la coloración en masa habitual sino también utilizando la coloración superficial, pudiéndose obtener, en la última variante, una tendencia a la migración sorprendentemente reducida. Esto resulta particularmente ventajoso sobre todo en las etapas siguientes de acabado, ya que -por ejemplo en un recubrimiento anti réflex y debido a la menor difusión en sentido inverso en el vacío- se reducen drásticamente los desprendimientos de capa y defectos similares.

En general, sobre la base de los naftopiranos fotocromicos según la invención se pueden aplicar o incorporar sobre el material plástico las coloraciones compatibles que se deseen (desde el punto de vista químico y de color) con el fin de tener en cuenta puntos de vista estéticos así como aspectos médicos o de moda. Por consiguiente el o los colorantes elegidos pueden variar en función del efecto previsto y de otros requisitos.

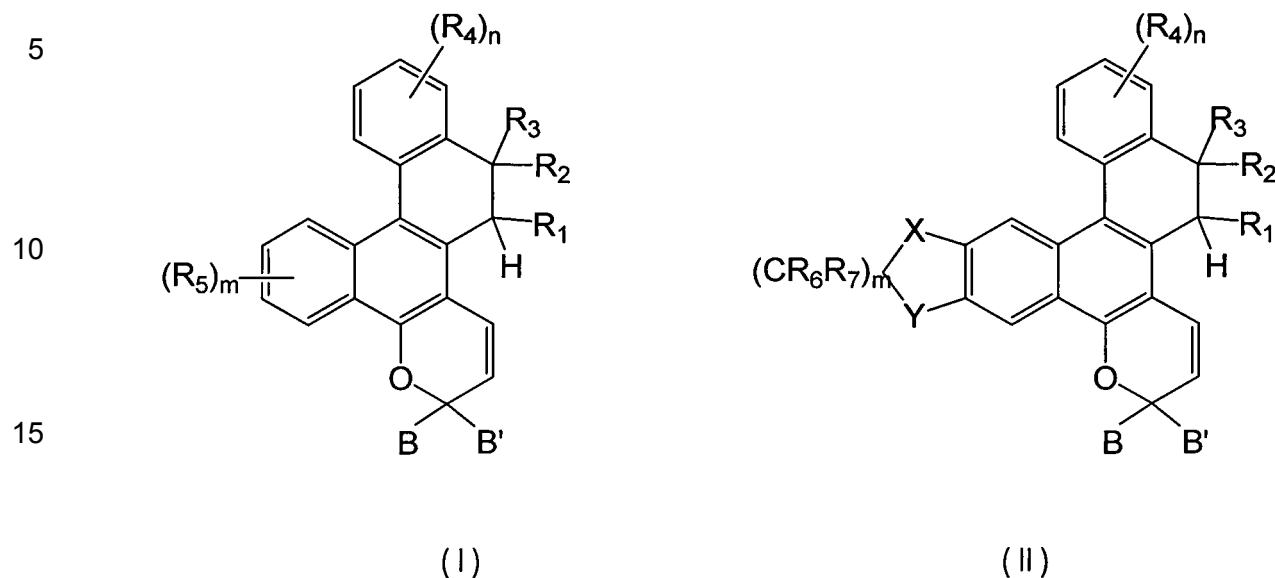
25

30

35

## REIVINDICACIONES

1. En particular se presentan naftopiranos anillados fotocromicos según las fórmulas generales (I) o (II):



20

25

30

donde los restos  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  representan cada uno independientemente entre sí un elegido dentro del grupo  $\alpha$ , que comprende un átomo de hidrógeno, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo, un resto ( $C_1 - C_6$ )-tioalquilo, un resto ( $C_3 - C_7$ )-cicloalquilo, que puede presentar uno o varios heteroátomos, como por ejemplo O o S, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alcoxí, un grupo hidroxí, un grupo trifluórmétilo, bromo, cloro, flúor, un resto insustituido, monosustituido o disustituido de fenilo, fenoxí, bencilo, benciloxí, naftilo o naftoxí donde los sustituyentes pueden elegirse a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ; donde n, cuando no es igual a 0, representa un número entero de 1 a 4; o dos restos  $R_4$  forman un anillo benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ; o dos restos  $R_5$  forman un anillo de benzol anillado, que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes pueden elegirse a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

35

y donde los restos  $R_1$  y  $R_2$ , independientemente unos de otros representan un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo o un resto fenilo insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ; y con la condición de que por lo menos uno de los restos  $R_1$  o  $R_2$  representa un resto fenilo insustituido, monosustituido o disustituido;

40

y donde X e Y independientemente entre sí se eligen dentro del grupo formado por -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>-;

y donde los restos  $R_6$  y  $R_7$  representan, independientemente entre sí, un sustituyente elegido dentro del grupo  $\alpha$ ;

m, si no es igual a 0 representa un número entero de 1 a 4,

o dos o varias agrupaciones contiguas  $-CR_6R_7-$  son parte de un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido -donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

5 o X y/o Y representan juntos con la agrupación  $-CR_6R_7-$  contigua un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

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

10 c) es un resto arilo monosustituido, disustituido o trisustituido, donde el resto arilo es fenilo, naftilo o fenandrilo y

d) es un resto heteroarilo insustituido, monosustituido o disustituido, donde el resto heteroarilo es piridilo, furanilo, cienilo, benzofuranilo, benzotienilo, 1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolilo y juliolidinilo;

15 donde los sustituyentes de los restos arilo y heteroarilo en a) y b) se eligen dentro del grupo  $\alpha$  o el grupo  $\chi$ , constituido por amino mono ( $C_1 - C_6$ )-alquilamino, Di- ( $C_1 - C_6$ )-alquilamino, en el anillo fenilo fenetenilo insustituido, monosustituido o disustituido, (fenil-imino)metileno insustituido, monosustituido o disustituido, (fenilmetilen)imino insustituido, monosustituido o disustituido y

20 mono y difetilamino, monosustituido o disustituido, piperidinilo, 3, 5-dimetilpiperidinilo, N- sustituido, piperacnil, pirrolidinilo, imidazolidinilo, pirazolidino, indolinilo, morfolinilo, 2, 6-dimetilmorfolinilo, tiomorfolinilo, Azacicloheptilo, azaciclooctilo, fenotiacinilo, insustituido, monosustituido o

25 disustituido, fenoacinilo insustituido, monosustituido o disustituido, 9, 10-dihidrodinilo insustituido, monosustituido, disustituido o trisustituido, tetrahydroquinolinilo 1, 2, 3, 4 insustituido, monosustituido o disustituido, 2, 3-dihidro-1, 4-benzoxacinilo insustituido, monosustituido o disustituido, tetrahydroisoquinolinilo insustituido, monosustituido o disustituido, fenacinilo insustituido, monosustituido o disustituido, carbazolilo insustituido, monosustituido o disustituido, 1, 2, 3, 4-tetrahidrocarbazolilo insustituido,

30 monosustituido o disustituido y 10, 11-dihidrodibenz [b], f] acepinilo insustituido, monosustituido o disustituido donde el o los sustituyentes, independientemente entre sí se pueden elegir dentro del grupo  $\alpha$ ;

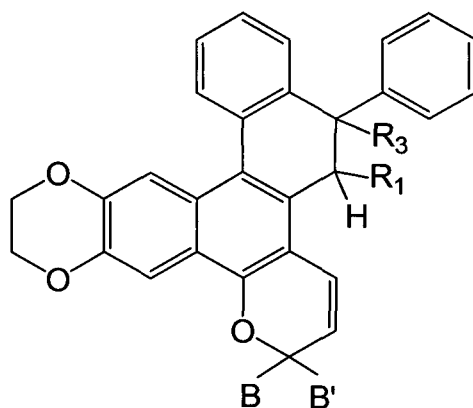
o donde dos sustituyentes contiguos directos de los restos arilo y heteroarilo en a) y b) representan una agrupación  $V-(CR_8R_9)_p -W$ , donde  $p = 1, 2$  o  $3$ , los

35 restos  $R_8$  y  $R_9$ , independientemente entre sí representan un sustituyente elegido dentro del grupo  $\alpha$ , así como V y W independientemente entre sí dentro de las agrupaciones  $-O-$ ,  $-S-$ ,  $-N$  ( $C_1 - C_6$ )-alquilo,  $-NC_6H_5-$ ,  $-CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2$  o  $-C(C_6H_5)_2-$ ;

40 o dos o varias agrupaciones  $-CR_8R_9-$  son parte de un anuncio de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes pueden elegirse a su vez dentro del grupo  $\alpha$ ;

o V y/o W constituyen junto con la agrupación contigua  $-CR_8R_9-$  un anillo de benzol anillado que puede ser insustituido, monosustituido o disustituido, donde los sustituyentes se pueden elegir a su vez dentro del grupo  $\alpha$ .

2. Naftopiranos anillados fotocromicos según la reivindicación 1, donde el resto  $R_3$  en las fórmulas anteriores (I) y (II) se eligen dentro del grupo formado por un átomo de hidrógeno, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo, un resto ( $C_3 - C_7$ )-cicloalquilo o un resto fenilo.
- 5 3. Naftopiranos anillados fotocromicos según la reivindicación 1 o 2, donde en las fórmulas (I) y (II) el resto  $R_2$  es el resto insustituido, monosustituido o disustituido correspondiente.
4. Naftopiranos anillados fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 3, que presentan la fórmula (II).
- 10 5. Naftopiranos anillados fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 4, que presentan la siguiente fórmula (III):



(III)

donde el resto  $R_1$  representa un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo o un resto fenilo;

el resto  $R_3$  es hidrógeno, un resto ( $C_1 - C_6$ )-alquilo o un resto fenilo;

y los restos B y B' se definen según lo indicado anteriormente.

- 25 6. Naftopiranos anillados fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 5:
- 3,3-Bis (4-metoxifenilo)- 6,7- etilendioxí- 13- fenil - 14- metil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano (= compuesto según la invención nº 1)
- 30 3,3-Bis (4-metoxifenil) - 6,7- etilendioxí - 13- fenil - 13, 14- dimetil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano (= compuesto según la invención nº 2)
- 3,3-Bis (4- etoxifenil) -6, 7- etilendioxí - 13- fenil- 14- metil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano
- 3,3-Bis (4- etoxifenil) -6, 7- etilendioxí - 13- fenil - 13, 14- dimetil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano
- 35 3- (4- metoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil - 14- metil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano
- 3- (4- metoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 13, 14- dimetil - 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano (= compuesto según la invención nº 3)
- 3- (4- etoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 14- metil - 13, 14-



dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

3- (4- etoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 13, 14- dimetil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

5 3- (4- butoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 14- metil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

3- (4- butoxifenil)- 3- fenil- 6, 7- etilendioxí- 13- fenil- 13, 14- dimetil- 13, 14- dihidronafto [2,1-d] nafto [1,2-b] pirano

10 7. Naftopiranos anillados fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 6, donde los restos B y B' se eligen, independientemente entre sí, dentro del grupo a) definido anteriormente.

8. Utilización de los naftopiranos anillados fotocromicos según una de las reivindicaciones 1 a 7, y sobre materiales de plástico.

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

15

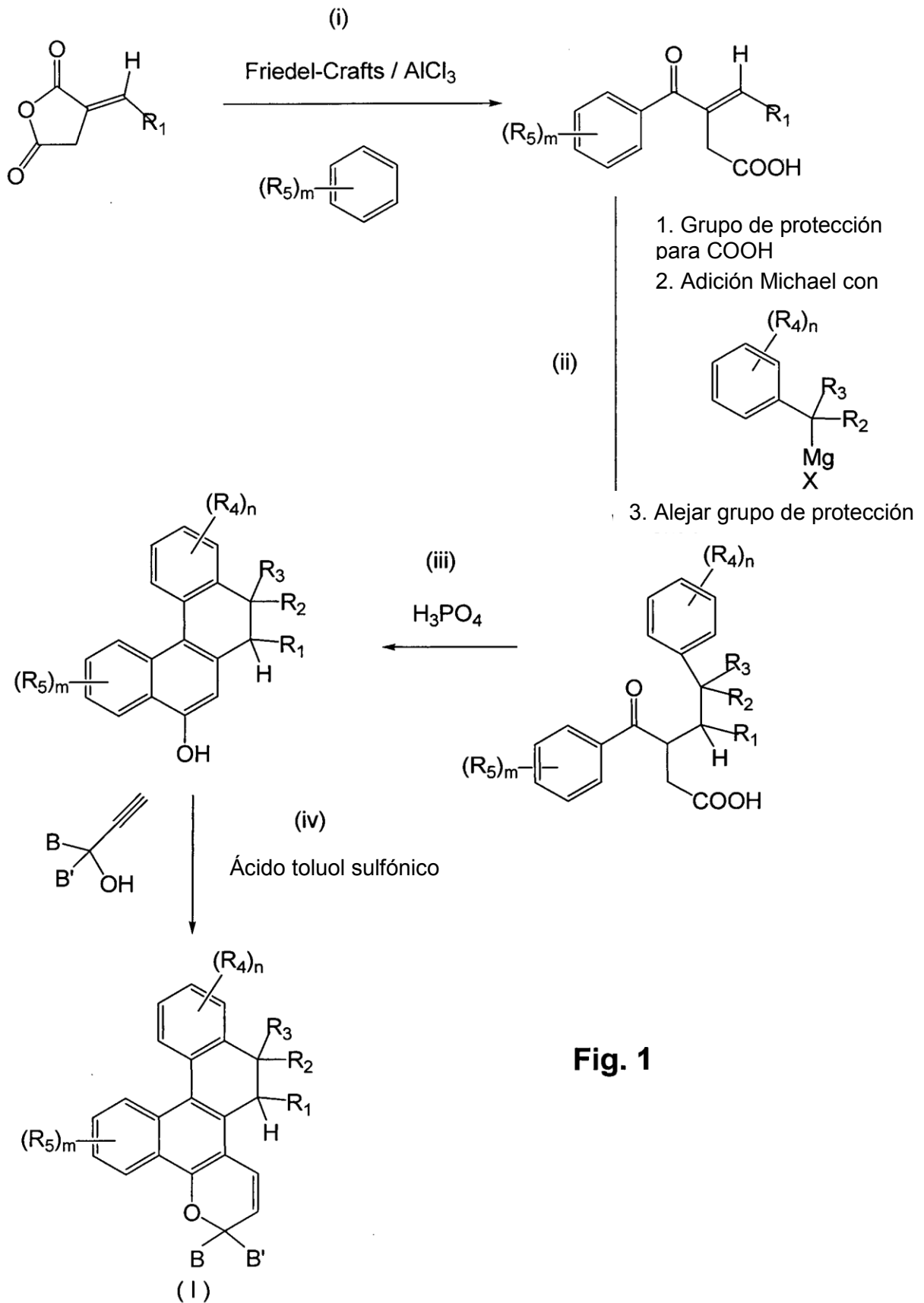


Fig. 1

Fig. 2

