

19 RÉPUBLIQUE FRANÇAISE
INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE
PARIS

11 N° de publication :
(à n'utiliser que pour les
commandes de reproduction)

2 738 248

21 N° d'enregistrement national : 95 10221

51 Int Cl⁶ : C 07 D 498/10, G 03 C 1/73, G 02 B 1/00, G 02 C 7/10, C 08 K 5/35, C 08 L 33/08

12

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22 Date de dépôt : 30.08.95.

30 Priorité :

43 Date de la mise à disposition du public de la demande : 07.03.97 Bulletin 97/10.

56 Liste des documents cités dans le rapport de recherche préliminaire : *Se reporter à la fin du présent fascicule.*

60 Références à d'autres documents nationaux apparentés :

71 Demandeur(s) : CORNING INCORPORATED — US.

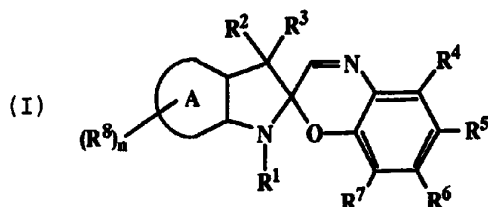
72 Inventeur(s) : CHAN YOU PING.

73 Titulaire(s) :

74 Mandataire : CABINET DE BOISSE.

54 SPIROXAZINES PHOTOCHROMIQUES, COMPOSITIONS ET ARTICLES LES CONTENANT.

57 L'invention concerne des composés photochromiques de la formule suivante:



où R¹ est un groupement polycyclique formé par au moins un groupement alicyclique relié à, ponté ou condensé avec au moins un autre cycle aliphatique et/ou aromatique, ces cycles contenant, éventuellement, au moins un hétéroatome et/ou au moins une insaturation, R²-R⁷ peuvent avoir diverses significations, A représente un cycle (hétéro)aromatique pouvant être substitué et n est un nombre entier. De préférence R¹ est un groupe bicyclique dissymétrique tel qu'un groupe norbornyle.

Application à la production d'articles photochromiques en polymère organique notamment de lentilles.

FR 2 738 248 - A1



La présente invention concerne de nouveaux composés de type spiroxazines et présentant, en particulier, des propriétés photochromiques. Elle concerne, également, les compositions photochromiques et articles ophtalmiques (e.g. 5 lentilles) contenant des spiroxazines.

Les composés photochromiques sont capables de changer de couleur sous l'influence d'une lumière poly- ou monochromatique (e.g. UV) et de retrouver leur couleur initiale, quand l'irradiation lumineuse cesse, ou sous 10 l'influence d'une lumière poly- ou monochromatique différente de la première, ou sous l'influence de la température et/ou d'une lumière poly- ou monochromatique différente de la première.

Ces composés photochromiques trouvent des applications 15 dans divers domaines, par exemple, pour la fabrication de lentilles ophtalmiques, lentilles de contact, lunettes de protection solaire, filtres, optiques de caméra ou d'appareils photographiques ou d'autres dispositifs optiques et d'observation, vitrage, objets décoratifs, éléments 20 d'affichage ou bien encore pour le stockage d'informations par inscription optique (codage).

Dans le domaine de l'optique ophtalmique, et en particulier la lunetterie, une lentille photochrome, comprenant un ou plusieurs composés photochromiques, doit 25 présenter :

- une transmission élevée dans l'obscurité ou en l'absence de lumière solaire,
- une transmission faible (forte colorabilité) sous irradiation solaire,
- 30 - une cinétique de coloration et de décoloration adaptée,
- une teinte acceptable par le consommateur (grise ou marron de préférence) avec, de préférence, un maintien de la teinte choisie au cours de la coloration et de la décoloration de la lentille,
- 35 - un maintien des performances des propriétés dans une gamme

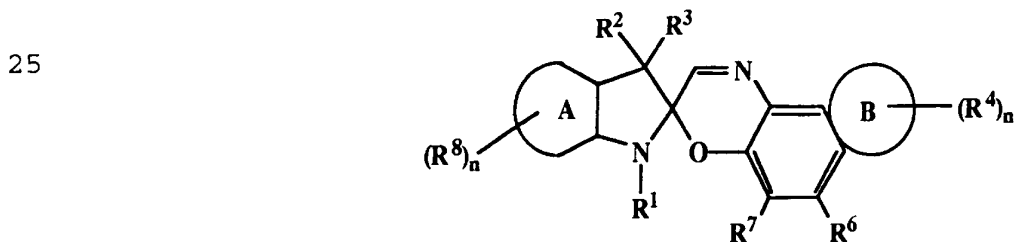
de température de 0-40°C,

- une durabilité importante, car les objectifs visés sont des lentilles correctrices sophistiquées et donc chères.

Ces caractéristiques de lentille sont, en fait, déterminées par les composés photochromiques actifs, qui doivent, en outre, être parfaitement compatibles avec le support organique ou minéral constituant la lentille.

Il est par ailleurs, à noter que l'obtention d'une teinte grise ou marron peut nécessiter l'emploi d'au moins deux photochromes de couleurs différentes, c'est-à-dire ayant des longueurs d'onde d'absorption maximale dans le visible (λ_{\max}) distinctes. Cette association impose encore d'autres exigences aux composés photochromiques. En particulier, les cinétiques de coloration et de décoloration des deux ou plusieurs composés photochromiques actifs associés doivent être sensiblement identiques. Il en va de même pour leur stabilité dans le temps et, également, pour leur compatibilité à un support plastique ou minéral.

Parmi les nombreux composés photochromiques décrits dans l'art antérieur, on peut citer les indolinospironaphtoxazines décrites dans les brevets US 3 578 602, US 3 562 172, US 4 215 010, EP 0 171 909, EP 0 313 941, FR 2 647 789 et EP 0 600 669 :



30 Le groupement R_1 de ces molécules étant des alkyles linéaires ou ramifiés, des alkylaryles ou des alicycliques. Ces composés prétendent satisfaire au cahier des charges défini supra.

35 En réalité, si ces composés ont bien une ou plusieurs des propriétés de base recherchées, telles qu'une

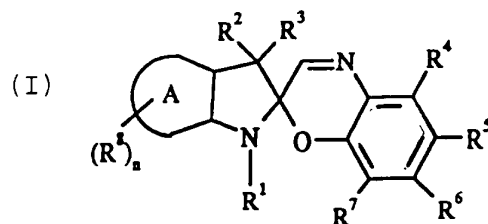
transmission élevée dans l'obscurité, une forte colorabilité sous irradiation solaire, une absorption dans le bleu ou violet (570-630nm), une cinétique rapide de coloration et de décoloration, tous les composés décrits à ce jour n'ont pas la combinaison complète de propriétés recherchées, nécessaire à la production d'articles satisfaisants, susceptibles d'une fabrication industrielle.

Si l'art antérieur enseigne comment modifier la bande d'absorption par ajout de substituants sur les différentes positions des cycles et, également, comment modifier la cinétique de décoloration, par contre, il n'enseigne pas comment augmenter la colorabilité de ces molécules sans augmenter la coloration résiduelle dans l'état inactivé et, surtout, comment les rendre photochimiquement stables, afin de permettre leur utilisation à l'échelle industrielle. En effet, sans une grande stabilité, ces molécules coûteuses, introduites dans une lentille sophistiquée, ne peuvent pas être utilisées.

Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir trouvé, d'une façon surprenante, que la présence de groupements polycycliques, de préférence bicycloalkyle, permettait de résoudre le problème de stabilité, de coloration résiduelle et de colorabilité, essentiels pour les applications visées.

L'originalité de l'invention réside dans l'effet surprenant des groupements polycycliques qui augmente la colorabilité des spiroxazines, sans pour autant augmenter leur coloration résiduelle, tout en assurant une excellente photostabilité.

Ainsi, la présente invention concerne un composé, en particulier photochromique, de formule générale (I) suivante :



- dans laquelle,
- R¹ est un groupement polycyclique formé par au moins par un groupement alicyclique relié à, ponté ou condensé avec au moins un autre cycle aliphatique et/ou aromatique, ces cycles contenant éventuellement au moins un hétéroatome et/ou au moins une insaturation,
 - R², R³ sont identiques ou différents et représentent un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 12 atomes de carbone, alcényle, alcynyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, R² et R³ pouvant, éventuellement, être pris ensemble pour former un groupement carbocyclique ou hétérocyclique de 5 à 10 atomes,
 - R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sont identiques ou différents et représentent :
 - l'hydrogène
 - un groupement alkyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, aryle (de préférence phényle, naphtyle mono, -di-ou tri-substitué par des groupements donneurs ou accepteurs d'électrons), hétéroaryle, aryloxyle ou aralkyle, ledit groupement étant éventuellement halogéné,
 - un halogène, de préférence F, Br, Cl,
 - OR, SR, -OCOR, -COOR, avec R = H, alkyle et/ou cycloalkyle e/ou aryle,
 - un (poly)éther, un (poly)amide, un (poly)carbonate, un (poly)carbamate, une (poly)urée ou un (poly)ester,
 - * un radical amino donnant naissance, une fois lié dans (I), à une amine primaire, secondaire ou tertiaire, ladite amine étant alkyl, aryl ou aralkyl, mono ou disubstituée selon sa nature,
 - * ou un radical aminocyclique contenant, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes,
 - ou un groupement électroattracteur choisi, de préférence, dans le groupe comprenant CF₃, CN, NO₂, SCN,
 - au moins deux des radicaux R⁴, R⁵, R⁶, R⁷, de préférence portés par deux atomes de carbone vicinaux, pouvant

éventuellement former ensemble au moins un cycle
aromatique ayant 5 ou 6 chaînons ou aliphatique ayant de
5 à 7 chaînons, avantageusement 5 ou 6 chaînons, ledit (ou
lesdits) cycle(s) comprenant, éventuellement, au moins un
5 hétéroatome, de façon à former au moins un noyau
hétérocyclique, ce (ces) dernier(s) étant éventuellement
substitué(s) par un ou plusieurs radicaux, identiques ou
différents, et répondant à la même définition que celle
donnée supra pour R^4 à R^7 ,

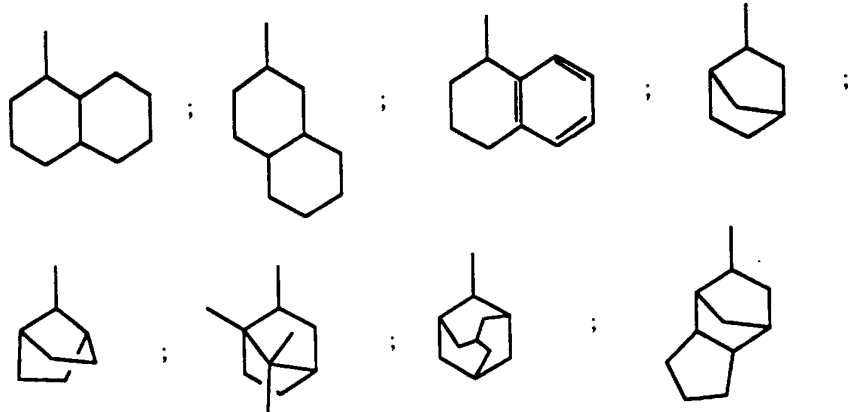
- 10 - A représente un cycle (hétéro)aromatique (contenant par
exemple au moins un atome d'azote) et pouvant être
substitué par un ou plusieurs radicaux R^8 , identiques ou
différents, et répondant à la même définition que celle
donnée supra pour R^4 à R^7 ,
- 15 - n est un nombre entier et quand $n \geq 2$, deux des radicaux
 R^8 pouvant éventuellement être pris ensemble pour former au
moins un cycle aromatique ou hétéroaromatique.

De préférence, R^1 représente un groupe bicyclique. De
manière particulièrement préférée, R^1 représente un groupe
20 bicyclique dissymétrique. La dissymétrie peut résulter tant
de la nature du groupe que de la présence de substituant(s).
Des exemples préférés de tels groupes bicycliques
dissymétriques sont les groupes norbornyle substitués ou
non.

25 Conformément à l'invention, il est possible d'envisager
la substitution d'au moins l'un des cycles de R^1 par au moins
un substituant R^9 répondant à la même définition que celle
donnée supra pour R^4 à R^7 .

Des exemples spécifiques de groupes R^1 sont les
30 suivants :

6

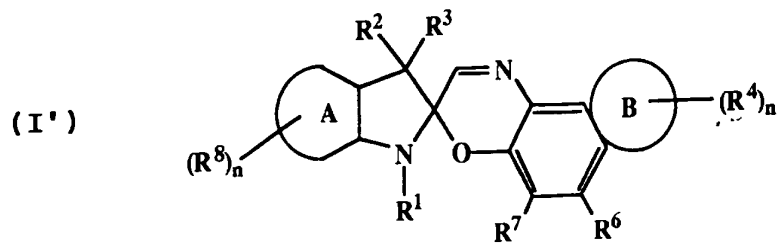


5

10 parmi beaucoup d'autres.

Des composés préférés de l'invention répondent à la formule (I') suivante :

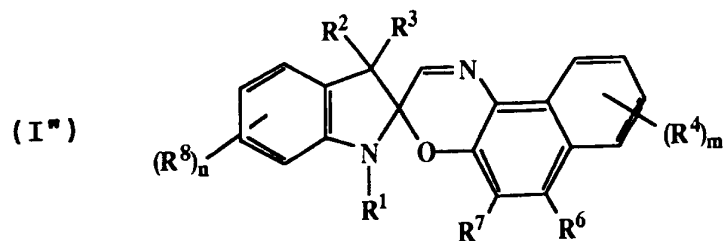
15



20 où A, et R¹ à R⁷ sont tels que définis ci-dessus, et B est un cycle aromatique ou aliphatique de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un hétéroatome, qui peut être substitué ou non par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, et répondant à la même définition que celle donnée pour R⁴ à R⁷.

25 Selon une modalité particulièrement préférée de l'invention, le cycle A est un groupe phényle et R⁴ et R⁵ sont pris ensemble pour former un cycle aromatique annelé ou bicyclique condensé avec le groupement phényle qui les porte. Cela correspond à la formule (I'') suivante :

30



35

dans laquelle R^1 à R^4 et R^6 à R^8 sont tels que définis supra, et n et m prennent les valeurs 0 à 4.

Parmi les substituants envisageables pour les composés de formule (I), (I') et (I'') selon l'invention, il convient d'envisager des groupements R^4 à R^9 comprenant et/ou formant au moins une fonction réactive de polymérisation et/ou réticulation, sélectionnés, de préférence, dans la liste suivante : alcényle - avantageusement vinyle - méthacryloyle, acryloyle, acryloxyalkyle, méthacryloxyalkyle ou époxy.

Ainsi, les composés photochromiques selon l'invention peuvent être conçus comme des monomères, de natures différentes ou non, susceptibles de réagir entre eux ou avec d'autres comonomères, pour former des homopolymères et/ou copolymères, porteurs d'une fonctionnalité photochromique et possédant des propriétés mécaniques de macromolécules. Il s'ensuit que l'un des objets de la présente invention est formé par ces homopolymères ou copolymères comprenant des (co)monomères et/ou par des réticulats, au moins en partie constitués par des composés photochromiques (I), (I') et (I'') selon l'invention.

Dans ce même ordre d'idée, les susdits composés (I), (I') et (I''), peuvent être envisagés comme des agents de réticulation pourvus de fonctions réactives susceptibles de permettre des pontages entre des chaînes de polymères de nature photochromique ou non. Les réticulats, susceptibles d'être ainsi obtenus, constituent également un autre objet de la présente invention.

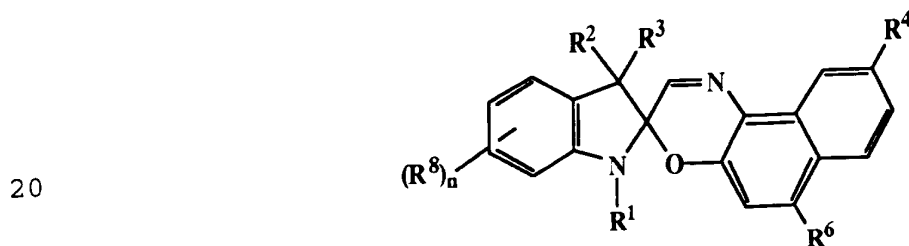
D'une manière générale, dans les formules qui précèdent, on désigne, conformément à l'invention :

- par "alkyle", de préférence, un groupement hydrocarboné linéaire ou ramifié ayant de 1 à 12 atomes de carbone ;
- par "alcoxyle", un groupement, de type -O-alkyle, possédant, de préférence, de 1 à 10 atomes de carbone,
- par "aryle", un groupement hydrocarboné aromatique

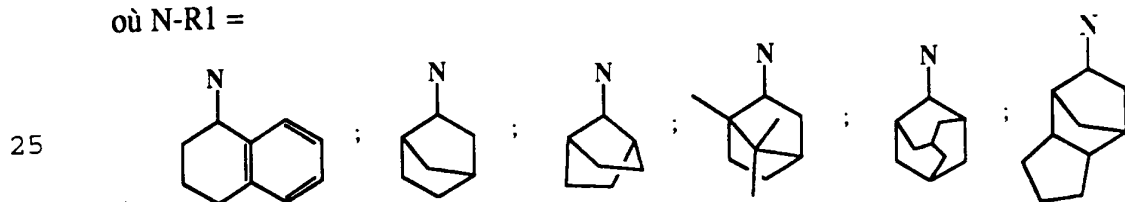
- comprenant au moins 6 atomes de carbone,
- par "hétéroaryle", un groupement hydrocarboné aromatique comprenant au moins 5 atomes et dont au moins un est un hétéroatome,
 - 5 - par "aralkyle", un groupement comprenant au moins un alkyle et au moins un aryle, tels que ci-dessus définis,
 - par "hétéroatome", les atomes différents de C et H et appartenant, de préférence, au groupe suivant : N, O, S et P.

10 Les composants photochromiques mis en oeuvre de façon particulièrement préférée dans le cadre de l'invention sont donc, comme cela ressort de ce qui précède, des indolinospironaphtoxazines ou des indolinospirobenzoxazines.

15 Parmi les indolinospiroxazines les plus avantageux, on peut citer celles de formule :



où N-R1 =



n = 0, 1 ou 2 et

30 R², R³ = alkyle en C₁-C₅,

R⁴ = H, OMe,

R⁶ = H, OMe ou amino.

R⁸ = H, Me, OMe ou CF₃,

35 Il est du mérite de la Demanderesse d'avoir révélé ces composés, car ceux-ci présentent de propriété

photochromiques particulièrement avantageuses. Plus précisément, il sont doués d'une forte colorabilité, en particulier dans le domaine du bleu. Ils se prêtent donc bien à une combinaison - en toute compatibilité et
 5 complémentarité - avec des photochromes absorbant dans le jaune, orange, rouge et violet, de manière à obtenir une large couverture du spectre visible en absorbance et donc des teintes de coloration marron ou gris foncé.

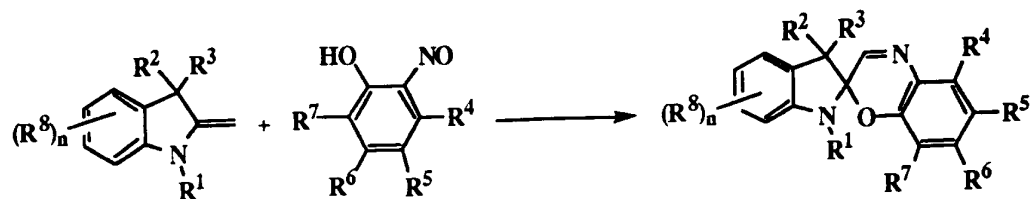
Leur sensibilité, de même que la hauteur et l'aire de
 10 leurs pics λ_{\max} dans le visible, atteignent des valeurs satisfaisantes.

Ces composés sont, par ailleurs, parfaitement stables et compatibles avec des matrices support en polymère organique ou en matériau minéral, aussi bien sous forme
 15 incluse dans la matrice que sous forme de revêtement.

En solution ou dans une matrice polymère, les composés selon l'invention sont incolores ou légèrement colorés à l'état initial et développent rapidement une coloration intense sous une lumière UV (365 nm) ou une source lumineuse
 20 de type solaire. Enfin, ils retrouvent rapidement leur couleur initiale lorsque l'irradiation cesse.

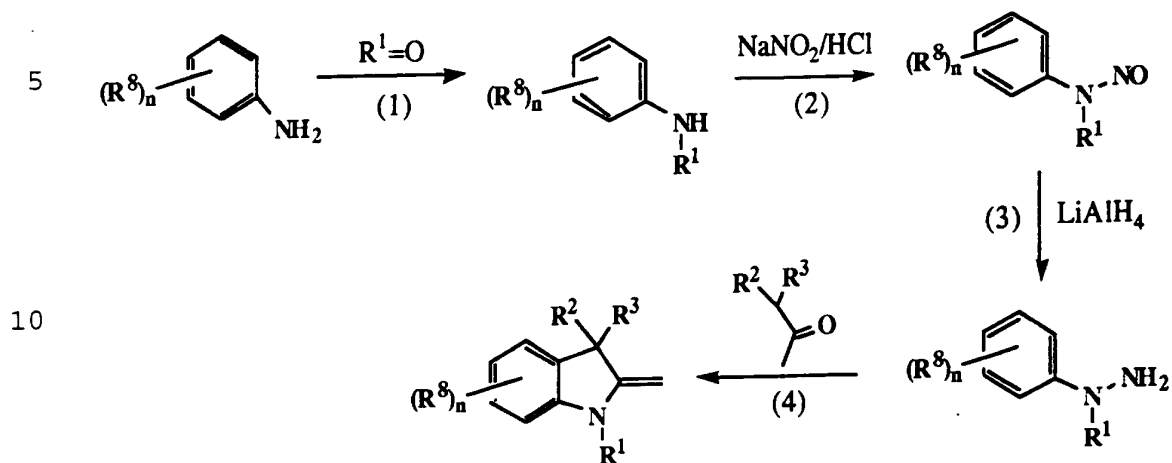
Les composés de l'invention peuvent être obtenus par condensation d'un dérivé indoline substitué par un groupement polycyclique R^1 et d'un dérivé nitrosoalcool
 25 aromatique comme ceux décrits, par exemple, dans les brevets US 3 578 602, US 4 634 767, US 4 913 544 et EP-A-600 669. Cette réaction peut s'effectuer dans des solvants comme l'éthanol, le toluène ou le dichloroéthane.

30



35

Les dérivés d'indoline quant à eux sont obtenus par des méthodes adaptées de la littérature.



L'étape 1 est effectuée d'après une procédure décrite dans Katritzky et al., Tetrahedron, 1991, 47, 2683. La nitrosation de l'amine (étape 2) est effectuée par une réaction avec du nitrite de sodium - acide chlorhydrique et la réduction du dérivé nitroso (étape 3) est réalisée par réaction avec du $LiAlH_4$ dans le THF (Fridman et al. Russian Chemical Reviews 1971, 40(1),34). La dernière étape de synthèse (4) est effectuée par réaction de l'hydrazine avec la cétone appropriée dans un milieu acide, par exemple l'acide chlorhydrique/éthanol ou acide acétique (pour une revue générale sur cette réaction, on peut consulter Robinson "Fischer indole synthesis" Wiley-Interscience, 1982).

30 S'agissant des applications des composés selon la présente invention, il convient de noter qu'ils peuvent être utilisés comme matière photochromique dispersée dans la partie superficielle ou dans la masse d'une matrice polymère ou minérale. Ils peuvent aussi être utilisés en solution.

35 Une solution photochromique peut être obtenue en

solubilisant le composé dans un solvant organique, tel que le toluène, le dichlorométhane, le tétrahydrofurane ou l'éthanol. Les solutions obtenues sont, généralement, incolores et transparentes. Exposées à la lumière solaire, elles développent une forte coloration et reviennent à l'état incolore lorsqu'elles sont placées dans une zone de moindre exposition au rayonnement solaire ou, en d'autres termes, lorsqu'elles ne sont plus soumises aux UV. Il suffit, en général, d'une très faible concentration de produit (de l'ordre de 0,01 à 5 %) pour obtenir une coloration intense.

Les applications les plus intéressantes sont celles dans lesquelles le photochrome est dispersé uniformément au sein ou sur la surface d'un polymère, copolymère ou mélange de polymères. Le procédés de mise en oeuvre envisageables sont très variés. Parmi ceux connus de l'homme de l'art, on peut citer, par exemple, la diffusion dans le (co)polymère, à partir d'une suspension ou solution du photochrome, dans une huile de silicone, dans un hydrocarbure aliphatique ou aromatique, dans un glycol, ou à partir d'une autre matrice polymère. La diffusion est couramment effectuée à une température de 50 à 200°C pendant une durée de 15 minutes à quelques heures, selon la nature de la matrice polymère.

Une autre technique de mise en oeuvre consiste à mélanger le photochrome dans une formulation de matières polymérisables, à déposer ce mélange sur une surface ou dans un moule et à effectuer ensuite la polymérisation.

Ces techniques de mise en oeuvre et d'autres sont décrites dans l'article de CRANO et al. "Spiroxazines and their use in photochromic lenses" publié dans Applied Photochromic Polymer Systems, Ed. Blackie et Son Ltd - 1992.

Conformément à une variante de l'invention, il est également envisageable de greffer les photochromes sur des (co)polymères. Ainsi, un autre objet de l'invention est formé par les (co)polymères greffés par au moins l'un des

photochromes décrits ci-avant.

A titre d'exemples de matériaux polymères préférés pour des applications optiques des composés photochromiques selon l'invention, on peut mentionner les produits suivants :

- 5 - polyacrylate ou polyméthacrylate d'alkyle, de cycloalkyle, d'aryle ou d'arylalkyle (mono, di, tri, ou tétra) éventuellement halogéné ou comportant au moins un groupement éther et/ou ester et/ou carbonate et/ou carbamate et/ou thiocarbamate et/ou urée et/ou amide,
- 10 - polystyrène, polycarbonate (e.g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate d'allyl diéthylène glycol), polyépoxy, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polymères vinyliques, acétate de cellulose,
- 15 triacétate de cellulose, acétate-propionate de cellulose ou polyvinylbutyral,
- copolymères de deux ou plusieurs types de monomère ou mélanges de polymères visés supra, de préférence polycarbonate-polyuréthane, poly(méth)acrylate-
- 20 polyuréthane, polystyrène-poly(méth)acrylate ou encore polystyrène-polyacrylonitrile, avantageusement un mélange de polyester et de polycarbonate ou de poly(méth)acrylate.

La quantité de photochrome utilisée dépend du degré d'assombrissement souhaité. De manière habituelle, on en

25 utilise une quantité comprise entre 0,001 et 20 % en poids.

Les composés photochromiques selon l'invention peuvent être utilisés seuls ou en mélange avec d'autres produits pour former une composition susceptible de se présenter sous

forme solide ou liquide, par exemple en solution ou en

30 dispersion, comme cela a déjà été indiqué supra. Ces compositions, qui constituent un autre objet de l'invention, peuvent donc comprendre les composés (I), (I') de l'invention et d'autres composés photochromiques complémentaires permettant d'obtenir des colorations

foncées, par exemple grises ou brunes, souhaitées par le public dans des applications telles que la lunetterie ophtalmique ou solaire. Ces composés photochromiques complémentaires ont un λ_{\max} et une surface d'absorbance dans le visible telles que, après association avec les composés de l'invention, on obtienne un spectre d'absorbance couvrant tout le visible et conférant la teinte recherchée au mélange de photochromes activés.

Le ou les photochromes, susceptibles d'être associés aux composés de l'invention, sont ceux connus de l'homme de l'art et décrits dans la littérature, par exemple des chromènes (US 3 567 605, US 5 238 981, WO 94 22 850, EP 0 562 915) des spiropyranes ou des naphthospiropyranes (US 5 238 981) et des spiroxazines (J.C. CRANO et al., "Applied Photochromic Polymer Systems", Ed. Blackie & Son Ltd, 1992, chapitre 2).

Ces compositions selon l'invention peuvent également comporter :

- des colorants non photochromiques permettant l'ajustement de la teinte,
- et/ou un ou plusieurs stabilisants, comme par exemple un antioxydant,
- et/ou un ou plusieurs anti-UV,
- et/ou un ou plusieurs antiradicaux,
- et /ou un ou plusieurs désactiveurs d'états excités photochimiques.

Ces additifs peuvent permettre d'améliorer la durabilité desdites compositions.

Selon un autre de ses aspects relatifs à l'application des composés photochromiques (I), (I'), la présente invention a également pour objet des articles ophtalmiques, tels que les articles de lunetterie ophtalmique ou solaire, comprenant au moins un composé selon l'invention et/ou au moins un (co)polymère formé, au moins en partie, d'unités récurrentes du type (I), (I') et/ou au moins une composition

comprenant les composés (I), (I') selon l'invention, tels que définis ci-dessus, et/ou au moins une matrice, telle que définie supra, en matériau polymère organique ou en matériau minéral ou encore en matériau hybride minéral-organique incorporant au moins un composé de l'invention.

En pratique, les articles plus particulièrement visés par la présente invention sont les lentilles optiques ou solaires photochromiques, les vitrages (vitres pour bâtiments, pour engins de locomotion, véhicules automobiles), les dispositifs optiques, les articles décoratifs, les articles de protection solaire, le stockage d'informations, etc...

La présente invention sera mieux comprise à la lumière des exemples qui suivent, de synthèse et de validation photochromique des composés (I), (I') et (I'') qu'elle concerne.

EXEMPLES

SYNTHESE ET PROPRIETES DE COMPOSES PHOTOCHROMIQUES (1) A (8) SELON L'INVENTION (EXEMPLES 1 A 8)

20

Les formules des composés (1) à (8) sont données ci-après (cf. tableau 1)

EXEMPLE 1 : SYNTHESE DU COMPOSE (1).

25

ETAPE 1

SYNTHESE DE LA 2-NORBORNYPHENYLAMINE.

Dans un ballon de 250 ml, muni d'un séparateur "Dean-Stark", on porte au reflux le mélange suivant : 9,3 g d'aniline, 12,1 g de 2-norbornanone, 13,2 g de benzotriazole et 120 ml de xylène. Après 16 heures, le mélange est réduit à sec, puis solubilisé dans 300 ml de méthanol et on réduit le produit par 6 g de NaBH₄ à 50°C pendant 1 heure. Le mélange est ensuite versé dans 200 ml d'eau et le produit organique extrait par 3 x 100 ml de toluène. La phase

organique est récupérée, séchée sur du sulfate de magnésium, puis réduite à sec. On obtient ainsi 20 g de l'amine désirée.

5 **ETAPE 2**

SYNTHESE DE LA 1-(2-NORBORNYPHENYL)-1-PHENYLHYDRAZINE

L'amine de l'étape précédente (20 g) est mise en suspension dans 100 ml d'acide chlorhydrique (1 N), puis le
10 mélange est maintenu à 0°C sous agitation. On y ajoute ensuite, par petites portions, une solution aqueuse de NaNO₂ (7 g dans 20 ml d'eau). On laisse ensuite remonter la température jusqu'à l'ambiante et on extrait le dérivé nitroso par 3 x 100 ml de toluène. Après évaporation du
15 solvant, on récupère 26 g de produit. Ce produit est ensuite ajouté lentement et par petites portions dans du tétrahydrofurane (200 ml) contenant 7 g de LiAlH₄ et, ensuite, le mélange est maintenu à température ambiante pendant 1 heure. A la suite de cela, le mélange est refroidi
20 à 0°C, puis l'excès d'hydrure est neutralisé par une solution aqueuse de soude. On y ajoute ensuite 30 g de Na₂SO₄, puis on récupère la phase organique par filtration et on réduit à sec. On obtient ainsi 21 g de l'hydrazine désirée.

25

ETAPE 3

SYNTHESE DU DERIVE 2-METHYLENE INDOLINE.

Dans un ballon de 100 ml, on fait réagir 21 g de
30 l'hydrazine de l'étape précédente et 8,6 g de 3-méthylbutanone-2 dans 100 ml d'éthanol contenant 2 ml d'acide acétique à 50°C. On y ajoute ensuite 15 ml d'acide chlorhydrique concentré et on porte au reflux pendant 30 minutes. Le milieu est ensuite neutralisé par de la soude
35 jusqu'à pH 10 et le dérivé indole extrait par 3 x 100 ml

d'éther isopropylique. Après évaporation du solvant, on obtient 17 g du produit désiré.

ETAPE 45 **SYNTHESE DE LA SPIROXAZINE (1)**

Le produit de l'étape précédente (3 g) et 1,5 g de 1-nitroso-2-naphtol sont solubilisés dans 50 ml d'éthanol absolu, puis le mélange est chauffé à 60°C pendant 1 heure. 10 Le mélange est ensuite refroidi à 0°C. Après 30 minutes, le produit précipité est récupéré par filtration, et lavé à l'éthanol (20 ml). Le solide est ensuite recristallisé dans de l'éthanol. On isole, après filtration, 820 mg de produit désiré. Sa structure est confirmée par spectroscopie de RMN 15 et cette dernière révèle, de plus, l'existence de deux isomères (du fait du positionnement de l'azote sur le noyau norbornyle-endo et exo).

EXEMPLE 2 : SYNTHESE DU COMPOSE (2)

20

Le produit de l'étape 3 de l'exemple 1 (2,6 g) et 1,9 g de 1-nitroso-2,7-dihydroxy naphtalène sont solubilisés dans 130 ml d'éthanol et le mélange est porté au reflux pendant 5 heures. La spiroxazine hydroxylée en position 9' 25 est isolée du mélange réactionnel par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant un mélange toluène-éthanol (9/1). La méthylation du produit est ensuite effectuée par du sulfate de diméthyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium et à 30°C pendant 4 30 heures. On isole 1,8 g de la spiroxazine (2) après purification par chromatographie sur colonne de silice avec comme éluant un mélange toluène-heptane (1/1). Sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

35 **EXEMPLE 3 : SYNTHESE DU COMPOSE (3)**

Le composé (3) est synthétisé de façon analogue à celle de l'exemple 1. On utilise dans l'étape 1 la 3,4-diméthylaniline à la place de l'aniline. Les étapes 2 et 3 conduisent au dérivé indoline qui est ensuite condensé avec le 1-nitroso-2-naphtol pour donner la spiroxazine 3. Elle est purifiée comme précédemment par chromatographie sur colonne de silice. Sa structure est confirmée par spectroscopie RMN. Cette dernière dévoile l'existence d'un mélange de deux isomères diméthyle (position 4,5 et 5,6 sur le noyau phényle de l'indole).

EXEMPLE 4 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (4)

Le composé 4 est synthétisé de façon analogue à celle de l'exemple 2. On utilise dans l'étape 4 le dérivé indoline obtenu dans l'exemple 3 et le 1-nitroso-2,7-dihydroxynaphtalène. L'intermédiaire obtenu est ensuite méthylé par du sulfate de diméthyle dans l'acétone en présence de carbonate de potassium. La spiroxazine est purifiée comme précédemment par chromatographie sur colonne de silice. Sa structure est confirmée par spectroscopie RMN.

EXEMPLE 5 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (5)

Ce composé est synthétisé de façon analogue à celle de l'exemple 1 avec comme produit de départ le camphre à la place de 2-norbornanone dans l'étape 1 de la synthèse.

EXEMPLE 6 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (6)

Ce composé est synthétisé de façon analogue à celle de l'exemple 1 avec comme produit de départ la 3,4-diméthylaniline et le camphre dans l'étape 1 de la synthèse.

EXEMPLE 7 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (7)

Ce composé est synthétisé de façon analogue à celle de l'exemple précédent avec la 3,5-diméthyl aniline à la place de la 3,4-diméthyl aniline dans l'étape 1 de la synthèse.

5 **EXEMPLE 8 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (8)**

Ce composé est synthétisé de façon analogue à celle de l'exemple 3 avec la 3-méthyl-2-pentanone à la place de la 3-méthyl-2-butanone dans l'étape 3 de la synthèse.

10

APPLICATIONS

EXEMPLE 9 : INCORPORATION DES COMPOSÉS (1) A (8) DANS UN POLYACRYLATE.

15 Procédure générale : 10 mg de chacun des composés (1) à (8) sont solubilisés dans du diméthylméthacrylate de bisphénol A tétraéthoxylé commercialisé sous le nom de DIACRYL 121 par la société AKZO) contenant également 40 mg de 2'2'-azobis(2-méthylbutyronitrile). La solution est ensuite dégazée,
20 inertée à l'argon, puis versée dans un moule à lentille en verre de 8 cm de diamètre et de 2 mm d'épaisseur. Le moule est ensuite placé dans une étuve à 70°C pendant 12 heures. Après démoulage, on obtient une lentille transparente et rigide. Sous irradiation de type solaire, le verre développe
25 rapidement une coloration bleu intense et redevient incolore dans l'obscurité. Les caractéristiques photochromiques sont données dans le tableau 1 ci-après. A titre de comparaison, les caractéristiques des composés C1, C2, C3, C4 et C5 de l'art antérieur sont également données dans le tableau 1
30 ci-après.

TABLEAU 1

LEGENDES :

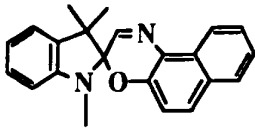
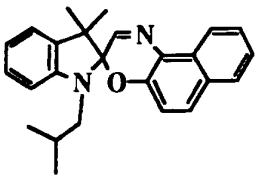
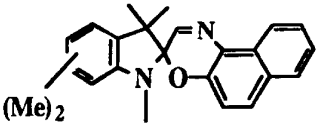
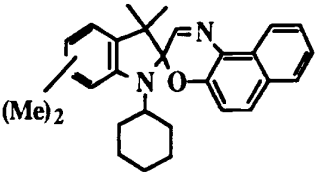
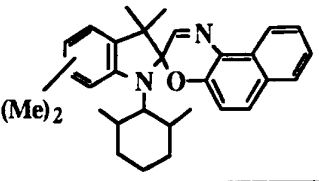
- 35 - λ_{\max} mesuré dans le D121 sous 2 mm d'épaisseur sous exposition d'une lampe au xénon de 60 000 Lux, à 22°C,
- T0 = transmission initiale (état non activé) mesurée au

- λ_{\max} , TD15 = transmission après 15 min d'exposition mesurée au λ_{\max} ,
- DOI = Densité Optique Induite [$\text{Log}(T_0/\text{TD15})$],
- 5 - R^5 = % de récupération de la transmission initiale après 5 min de décoloration,
- $(Y_0/YD15)_{0h}$ = transmission intégrée initiale et après 15 min d'exposition, respectivement et avant vieillissement,
- 10 - $(Y_0/YD15)_{300h}$ = transmission intégrée initiale et après 15 min d'exposition après 300 heures de vieillissement sous 60 000 Lux.

TABLEAU 1

Composé	structure	Taux %	λ_{\max} nm	TO %	TD15 %	DOI	R5 %	(Y0/YD15) _{0h} (Y0/YD15) _{300h}
Ex. 1		0,1	612	90	35	0,41	82	90/57 89/56
Ex. 2		0,1	608	89	23	0,59	77	89/42 89/40
Ex. 3		0,1	624	91	9	0,99	65	90/39 87/38
Ex. 4		0,1	618	91	8	1,08	67	91/32 88/28
Ex. 5		0,1	616	88	15	0,77	67	-
Ex. 6		0,1	624	88	0,5	2,25	35	88/18 86/24
Ex. 7		0,1	616	89	1,0	1,95	22	89/17 80/22
Ex. 8		0,1	622	89	2,3	1,59	36	89/26 87/29

TABLEAU I (Suite)

Composé	structure	Taux %	λ_{\max} nm	T0 %	TD15 %	DOI	R5 %	(Y0/YD15) _{0h} (Y0/YD15) _{300h}
C1		0,1	604	90	39	0,36	83	-
C2		0,1	610	86	22	0,59	74	86/44 86/43
C3		0,1	616	86	18	0,69	68	-
C4		0,1	624	91	17	0,73	70	91/48 90/40
C5		0,1	620	81	19	0,53	63	85/48 83/47

30

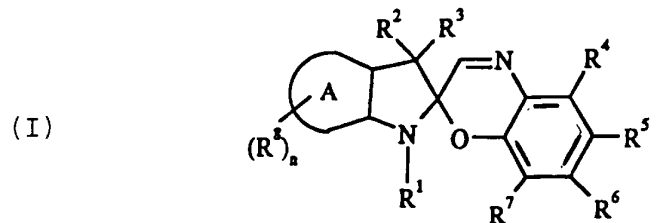
Une comparaison des propriétés des exemples 1, 2 et 5 et des exemples comparatifs C₁ et C₂, d'une part, et des exemples 3, 4 et 6 et des exemples comparatifs C₃-C₅, d'autre part, montrent que les composés de l'art antérieur de structure analogue mais ne possédant pas un groupement

35

polycyclique selon l'invention, ne possèdent pas la combinaison avantageuse de propriétés recherchées. En particulier, on constate que les composés de l'invention ont un meilleur compromis coloration initiale faible et densité
5 optique induite forte et sont photochimiquement très stables avec peu ou pas de perte de colorabilité ou de diminution de la transmission initiale.

REVENDICATIONS

1 - Composés photochromiques de la formule générale (I) suivante :



dans laquelle,

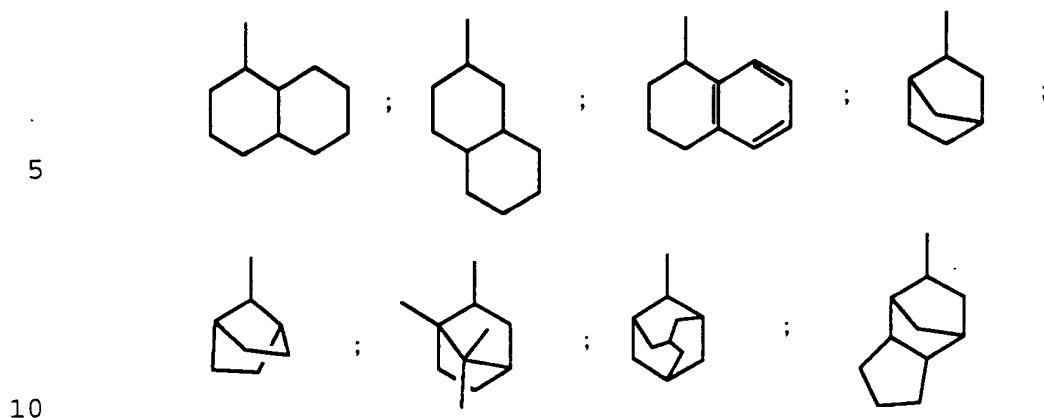
- R¹ est un groupement polycyclique formé par au moins un groupement alicyclique relié à, ponté ou condensé avec au moins un autre cycle aliphatique et/ou aromatique, ces cycles contenant, éventuellement, au moins un hétéroatome et/ou au moins une insaturation,
- R², R³ sont identiques ou différents et représentent un groupement alkyle, linéaire ou ramifié, de 1 à 12 atomes de carbone, alcényle, alcynyle, aryle, alkylaryle, cycloalkyle, R² et R³ pouvant, éventuellement, être pris ensemble pour former un groupement carbocyclique ou hétérocyclique de 5 à 10 atomes,
- R⁴, R⁵, R⁶, R⁷ sont identiques ou différents et représentent :

- l'hydrogène
 - un groupement alkyle, cycloalkyle, alcényle, alcynyle, aryle, hétéroaryle, aryloxy ou aralkyle, ledit groupement étant éventuellement halogéné,
 - un halogène,
 - OR, SR, -OCOR, -COOR, avec R = H, alkyle et/ou cycloalyle et/ou aryle,
 - un (poly)éther, un (poly)amide, un (poly)carbonate, un (poly)carbamate, une (poly)urée ou un (poly)ester,
 - * un radical amino donnant naissance, une fois lié dans (I), à une amine primaire, secondaire ou
- 35

- tertiaire, ladite amine étant alkyl, aryl ou aralkyl, mono ou disubstituée selon sa nature,
- * ou un radical aminocyclique contenant, éventuellement, un ou plusieurs hétéroatomes,
 - 5 ■ ou un groupement électroattracteur choisi dans le groupe comprenant CF_3 , CN, NO_2 e SCN,
 - au moins deux des radicaux R^4 , R^5 , R^6 , R^7 pouvant éventuellement former ensemble au moins un cycle aromatique ayant 5 ou 6 chaînons ou aliphatique ayant de 10 5 à 7 chaînons, ledit ou lesdits cycle(s) comprenant, éventuellement, au moins un hétéroatome, de façon à former au moins un noyau hétérocyclique, ce (ces) dernier(s) étant éventuellement substitué(s) par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, et répondant à la même 15 définition que celle donnée supra pour R^4 à R^7 ,
 - A représente un cycle (hétéro)aromatique pouvant être substitué par un ou plusieurs radicaux R^8 , identiques ou différents, et répondant à la même définition que celle donnée supra pour R^4 à R^7 ,
 - 20 - n est un nombre entier et quand $n \geq 2$, deux des radicaux R^8 pouvant éventuellement être pris ensemble pour former au moins un cycle aromatique ou hétéroaromatique.
2. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que le groupement polycyclique R^1 est un groupe 25 bicyclique.
3. Composés selon la revendication 2, caractérisés en ce que le groupe bicyclique est dissymétrique.
4. Composés selon la revendication 1, caractérisés en ce que R^1 est choisi parmi les groupements suivants :

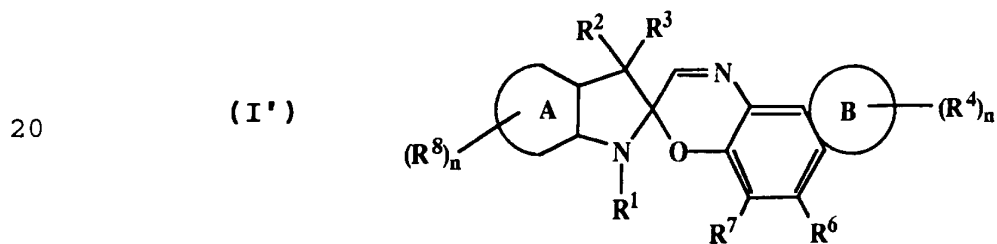
30

35



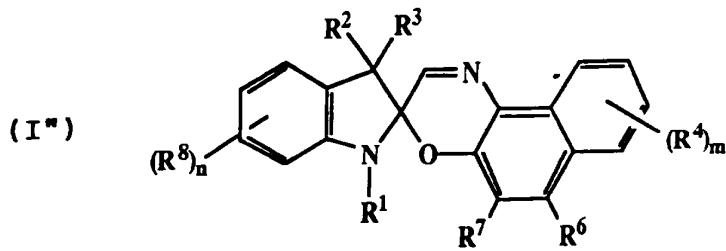
5. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 3, caractérisés en ce que le groupement R^1 est un groupement norbornyle, substitué ou non.

15 6. Composés photochromiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 5, caractérisés en ce qu'ils répondent à la formule générale :



25 où A, et R^1 à R^7 sont tels que définis dans les revendications précédentes, et B est un cycle aromatique ou aliphatique de 5 à 7 chaînons, comprenant éventuellement un hétéroatome, qui peut être substitué ou non par un ou plusieurs radicaux, identiques ou différents, et répondant à la même définition que celle donnée pour R^4 à R^7 .

30 7. Composés photochromiques selon l'une quelconque des revendications 1 à 6, caractérisés en ce qu'ils ont la formule générale (I'') suivante :



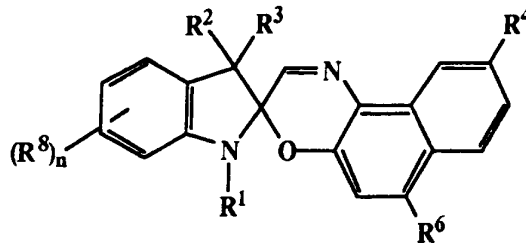
5

dans laquelle R^1 à R^4 et R^6 à R^8 sont tels que définis dans la revendication 1, et n et m prennent les valeurs de 0 à 4.

8. Composés selon les revendications 1 à 6, caractérisés en ce que les groupements R^1 à R^8 des formules (I), (I') et (I'') selon l'invention, comprennent et/ou forment au moins un groupe réactif de polymérisation et/ou réticulation, sélectionné parmi les suivants : alcényle, méthacryloyle, acryloyle, acryloxyalkyle, méthacryloxyalkyle et époxy.

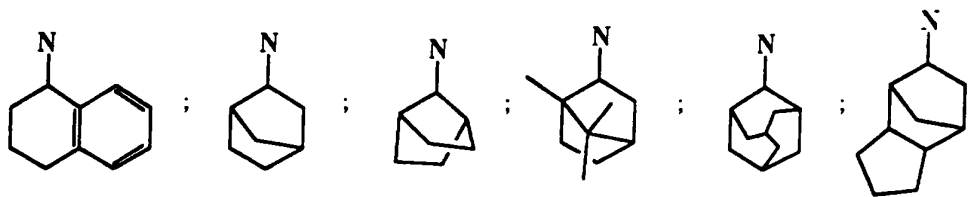
15

9. Composés selon l'une quelconque des revendications 1 à 8, caractérisés en ce qu'ils présentent la formule suivante :



20

où $N-R1 =$



25

et avec $n = 0, 1$ ou 2 .

30

10. (Co)polymère et/ou réticulat obtenu par polymérisation et/ou réticulation d'au moins un monomère constitué par au moins un composé photochromique selon la revendication 8.

11. (Co)polymère, caractérisé en ce qu'il est greffé à l'aide d'au moins l'un des composés photochromiques selon

35

l'une quelconque des revendications 1 à 9.

12. Composition photochromique, caractérisée en ce qu'elle comprend :

5 - au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9 et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 10 ou 11,

- et éventuellement au moins un autre composé photochromique et/ou au moins un colorant et/ou au moins un stabilisant.

10 13. Matrice (co)polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,

15 - et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 10 ou 11,

et/ou au moins une composition selon la revendication 12.

20 14. Matrice selon la revendication 13, caractérisée en ce que le (co)polymère est choisi dans la liste suivante :

25 - polyacrylate ou polyméthacrylate d'alkyle, de cycloalkyle, d'aryle ou d'arylalkyle (mono, di, tri ou tétra) éventuellement halogéné ou comportant au moins un groupement éther et/ou ester et/ou carbonate et/ou carbamate et/ou thiocarbamate et/ou urée et/ou amide,

30 - polystyrène, polycarbonate, polyépoxy, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, acétate de polyvinyle, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate-propionate de cellulose ou polyvinylbutyral,

- copolymères de deux ou plusieurs types de monomères ou mélanges de polymères visés supra.

15. Article ophtalmique ou solaire comprenant :

35 - au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,

- et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 10 ou 11,

- et/ou au moins une composition selon la revendication 11.

5 16. Article selon la revendication 15, caractérisé en ce qu'il est constitué par une lentille.

17. Vitrage et/ou dispositif optique comprenant :

- au moins un composé selon l'une quelconque des revendications 1 à 9,

10 - et/ou au moins un (co)polymère selon la revendication 10 ou 11,

- et/ou au moins une composition selon la revendication 12,

15 - et/ou au moins une matrice selon la revendication 13 ou 14.

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	DE-A-19 27 849 (LICENTIA PATENT-VERWALTUNG) * revendications 1,10 * -----	1,12
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07D G03C
Date d'achèvement de la recherche		Examinateur
24 Avril 1996		Voyiazoglou, D
<p>CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES</p> <p>X : particulièrement pertinent à lui seul Y : particulièrement pertinent en combinaison avec un autre document de la même catégorie A : pertinent à l'encontre d'au moins une revendication ou arrière-plan technologique général O : divulgation non-écrite P : document intercalaire</p> <p>T : théorie ou principe à la base de l'invention E : document de brevet bénéficiant d'une date antérieure à la date de dépôt et qui n'a été publié qu'à cette date de dépôt ou qu'à une date postérieure. D : cité dans la demande L : cité pour d'autres raisons & : membre de la même famille, document correspondant</p>		

1

EPO FORM 1503 03.82 (F04C13)