

12)

DEMANDE DE BREVET D'INVENTION

A1

22) Date de dépôt : 11.09.98.

30) Priorité :

43) Date de mise à la disposition du public de la
demande : 17.03.00 Bulletin 00/11.

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) : *FLAMEL TECHNOLOGIES Société
anonyme — FR.*

72) Inventeur(s) : CHAN YOU PING et JEAN PATRICK.

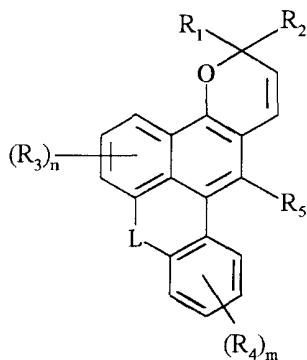
73) Titulaire(s) :

74) Mandataire(s) : BEAU DE LOMENIE.

54) NAPHTOPYRANES ANNELES EN C6-C7, LEUR PREPARATION, ET LES COMPOSITIONS ET MATRICES
(CO)POLYMERES LES RENFERMANT.

57) L'invention concerne de nouveaux naphtopyrans
ayant un groupement cyclique annelé en position 6, 7. Ces
naphtopyrans répondent à la formule (I) donnée ci-après.

L'invention vise également le procédé de préparation de
ces naphtopyrans, ainsi que leurs applications à titre de
photochromes compositions et matrices (co) polymères les
comprenant.



Ces composés (I) présentent d'avantageuses propriétés
photochromiques.



La présente invention concerne de nouveaux composés de type naphtopyranes qui présentent, en particulier, des propriétés photochromiques. Elle concerne, également les compositions photochromiques et articles ophtalmiques photochromiques (par exemple des lentilles) contenant lesdits naphtopyranes.

5 L'invention englobe également la préparation de ces nouveaux naphtopyranes.

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

Les composés photochromiques trouvent des applications 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, vitrages, objets
15 décoratifs, éléments 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 présenter :

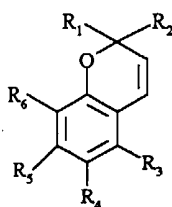
- 20 - une transmission élevée en absence d'ultraviolets,
- une transmission faible (forte colorabilité) sous irradiation solaire,
- une cinétique de coloration et de décoloration adaptée,
- une teinte acceptable par le consommateur (grise ou marron, de préférence) avec, de préférence, un maintien de la teinte choisie au cours de la
25 coloration et de la décoloration de la lentille ,
- 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.

30 Ces caractéristiques de lentille sont, en fait, déterminées par les composés photochromiques actifs qu'elle renferme ; composés, 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
35 peut nécessiter l'emploi d'au moins deux photochromes de couleur différente,

c'est-à-dire ayant des longueurs d'onde d'absorption maximale dans le visible 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.

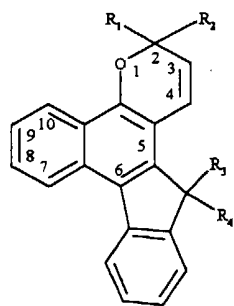
Parmi les nombreux composés photochromiques décrits dans l'art antérieur, on peut citer les benzopyranes ou naphthopyranes décrits dans les brevets ou demandes de brevet US-A-3 567 605, US-A-3 627 690, US-A-4 826 977, US-A-5 200 116, US-A-5 238 981, US-A-5 411 679, US-A-5 429 744, US-A-5 451 344, US-A-5 458 814, US-A-5 651 923, US-A-5 645 767, US-A-5 698 141, WO-A-95 05382, FR-A-2 718 447, WO-A-96 14596, WO-A-97 21 698 qui répondent à la formule réduite ci-après :



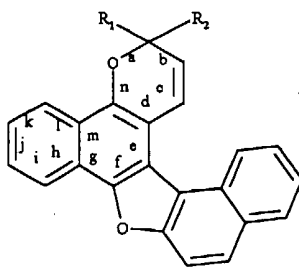
15

Les brevets US-A-5 645 767 et US-A-5 651 923, décrivent plus spécifiquement des naphthopyranes ayant respectivement des groupements indéno, d'une part, et benzo ou naphtofurano, d'autre part, sur le côté *f* du naphthopyrane (structures générales ci-dessous).

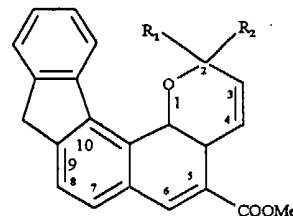
20



US-A-5 645 767



US-A-5 651 923



US-A-5 651 923

Il apparaît que certains des naphthopyranes divulgués dans l'US-A-5 651 923 comprennent des carbocycles annelés du type indène, fusionnés avec les

carbones 9 et 10 du motif naphtopyrane ou des hétérocycles annelés du type benzo ou naphtofurane, fusionnés avec les carbones 5 et 6 du motif naphtopyrane.

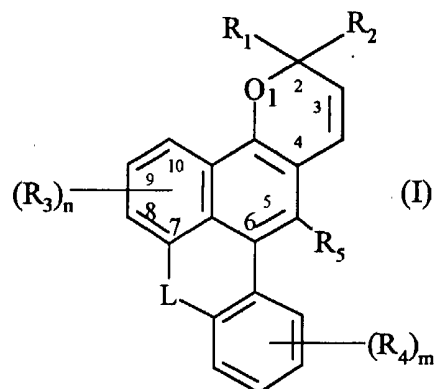
Les composés photochromes selon l'US-A- 5 645 767 sont obtenus à partir de benzophénones substituées ou non, que l'on fait réagir avec un ester de l'acide succinique tel que le diméthylester, en présence de toluène et de tert butoxyde de potassium. On produit ainsi un hémioester que l'on transforme successivement en acétoxynaphtalène et en carboxynaphtol que l'on cyclise pour obtenir un naphtol fusionné avec un reste indénone. La réaction de ce dernier composé avec un alcool propargylique, en présence de DBSA conduit à un naphtopyrane fusionné avec un noyau indénone. On peut obtenir l'homologue indène de ce naphtopyrane en partant du précurseur à fonction cétone réduite. Ce carbone de l'indène peut être substitué de différentes façons.

S'agissant des naphtopyranes fusionnés avec des restes benzo ou naphtofuranes selon l'US-A- 5 651 923, ils sont préparés par réaction d'un naphtol fusionné avec un noyau indénone ou un noyau naphtofurane, d'une part, et avec un alcool propargylique, d'autre part. Le naphtol fusionné avec un noyau indénone est obtenu e.g. comme décrit dans l'US-A-5 645 767; tandis que le naphtol fusionné avec un noyau naphtofurane provient de la réaction entre une naphtoquinone et un 1,3-dihydroxynaphtalène, avec ou sans méthylation subséquente d'au moins un hydroxy.

Ces composés prétendent satisfaire au cahier des charges défini supra. En réalité, si ces composés ont bien une ou plusieurs des propriétés de base recherchées, telles qu'une transmission élevée en absence d'ultraviolets et une forte colorabilité sous irradiation solaire, tous les composés décrits à ce jour n'ont pas la combinaison complète des propriétés recherchées, nécessaire à la production d'articles satisfaisants, susceptibles d'une fabrication industrielle. En particulier, aucun de ces composés n'est intrinsèquement gris ou marron et la nécessité d'utiliser un photochrome complémentaire pour l'obtention de l'une de ces deux teintes subsiste.

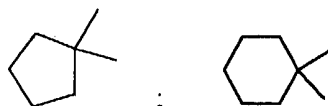
Dans ce contexte, il est du mérite des inventeurs de s'être intéressés à ce type de naphtopyranes comme base de développement de nouveaux photochromes et d'avoir proposé une nouvelle famille de molécules possédant des propriétés photochromiques particulièrement avantageuses.

Ainsi, la présente invention concerne selon un premier de ses aspects des composés-naphtopyranes, répondant à la formule (I) suivante :



dans laquelle :

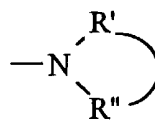
- 5
- L correspond à une liaison directe ou à un reste divalent : O, S, NR₆, (R₆ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone), CR₇R₈, (CR₇R₈)₂, R₇C=CR₈ (R₇ et R₈ identiques ou différents, représentant indépendamment un H, un OH, un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone) ou
- 10
- un carbocycle choisi parmi les suivants :



R₁ et R₂ représentent indépendamment :

- 15
- l'hydrogène,
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,
- 20
- un groupe aryle ou hétéroaryle qui comporte dans sa structure de base respectivement 6 à 24 atomes de carbone ou 4 à 24 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène et l'azote ; ladite structure de base étant éventuellement substituée par au moins un substituant choisi
- 25
- + un halogène et notamment le fluor, le chlore et le brome,

- + un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- + un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- 5 + un groupe halogénoalkyle ou halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes (C₁-C₁₂) alkyle ou alcoxy ci-dessus substitués par au moins un atome d'halogène, et notamment un groupe fluoroalkyle de ce type,
- + un groupe alcényle linéaire ou ramifié qui comporte de 2 à 12 atomes de carbone et notamment le groupe vinyle ou le
- 10 groupe allyle,
- + un groupe -NH₂,
- + un groupe -NHR, R représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone,
- 15 + un groupe



- 20 R' et R'', identiques ou différents, représentant indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone ou représentant ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle de 5 à 7 chaînons qui peut comporter au moins un autre hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, ledit azote étant éventuellement substitué par un groupe R''',
- 25 groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone,
- + un groupe méthacryloyle ou un groupe acryloyle,
- + et les associations de ces substituants,
- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, le groupe alkyle, linéaire
- 30 ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et les groupes aryle et hétéroaryle répondant aux définitions données ci-dessus,

ou

lesdits deux substituants R_1 et R_2 forment ensemble un groupement adamantyle, norbornyle, fluorénylidène, di(C_1 - C_6)alkylanthracénylidène ou spiro(C_5 - C_6) cycloalkyl-anthracénylidène; ledit groupement étant éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour R_1 , R_2 : groupe aryle ou hétéroaryle;

5

• R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment :

10

- l'hydrogène,
- un halogène, et notamment le fluor, le chlore ou le brome,
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),
- un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,

15

- un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),

20

- un groupe halogénoalkyle, halogénocycloalkyle, halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes alkyle, cycloalkyle, alcoxy ci-dessus, substitués par au moins un atome d'halogène, notamment choisi parmi le fluor, le chlore et le brome,

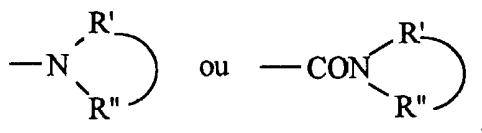
25

- un groupe aryle ou hétéroaryle répondant à la même définition que celle donnée supra pour R_1 , R_2 ,

- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et les groupes aryle et hétéroaryle répondant aux mêmes définitions que celles données supra pour R_1 , R_2 ,

30

- un groupe amine ou amide : $-NH_2$, $-NHR$, $-CONH_2$, $-CONHR$,



R, R', R'' répondant respectivement à leurs définitions données supra pour les substituants aminés des valeurs R_1, R_2 : aryle ou hétéroaryle,

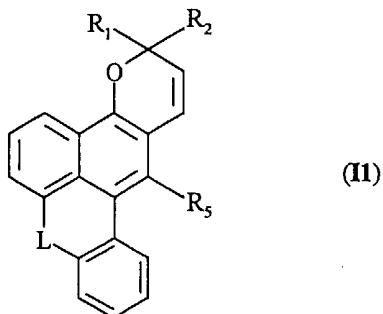
- 5 - un groupe -OCOR₆ ou -COOR₆, R₆ représentant un groupe alkyle droit ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour les valeurs de R_1, R_2 : aryle ou hétéroaryle ;
- 10 • m et n sont, indépendamment, des entiers de 0 à 4 et de 0 à 3 respectivement ;
- R₅ représente :
 - 15 - l'hydrogène,
 - un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),
 - un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,
 - 20 - un groupe alcényle linéaire ou ramifié qui comporte de 2 à 12 atomes de carbone et notamment le groupe vinyle ou le groupe allyle,
 - un groupe phényle ou benzyle, éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour les valeurs de R_1, R_2 : aryle ou hétéroaryle,
 - 25 - un groupe -COR₇, -COOR₇ ou CONHR₇, R₇ représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitué par au moins un des substituants
 - 30 listés ci-dessus dans la définition des radicaux R_1, R_2 de la formule (I), dans le cas où ces radicaux correspondent indépendamment à un groupe aryle ou hétéroaryle.

Les composés de l'invention - naphtopyranes de formule (I) -
 35 présentent des propriétés photochromiques particulièrement avantageuses. Plus précisément, ces nouveaux composés sont doués d'une forte colorabilité (même à

40°C), d'une forte sensibilité aux UV avec λ_{\max} plus élevés que les naphtopyranes de structure analogue connus.

Parmi lesdits composés répondant à la formule (I) ci-dessus, sont préférés ceux qui répondent à la formule (I 1) ci-après :

5

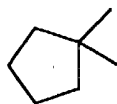


dans laquelle :

- L représente une liaison directe, un radical, un CH₂, un oxygène, un $(\text{CH}_3)_2\text{C}$

10

ou le carbocycle ci-après :



15

- R₁ et/ou R₂, représentent indépendamment des groupes aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués dont la structure de base est choisie parmi celles des groupements phényle, naphthyle, biphényle, pyridyle, furyle, benzofuryle, dibenzofuryle, N-(C₁-C₆)alkylcarbazole, thiényle, benzothiényle, dibenzothiényle, julolidinyle ; R₁ et/ou R₂ représentant avantageusement un groupe phényle substitué en para ou un R₁ et R₂ forment ensemble un groupe adamantyle ou norbornyle;
- R₅ représente l'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitué, un groupe -COR₇, -COOR₇, ou CONHR₇, R₇ représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié

25

comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle ou benzyle, éventuellement substitué.

Les inventeurs sont également méritants en ce qu'ils ont proposé, dans ce domaine des photochromes, une nouvelle voie de synthèse de naphtopyrans annelés donnant accès à de nouveaux composés présentant au moins un carbocycle ou un hétérocycle fusionné avec les carbones 6 et 7 du motif naphtopyrane, cette voie de synthèse faisant intervenir un précurseur du type naphtol qui est obtenu à partir d'au moins une cétone :

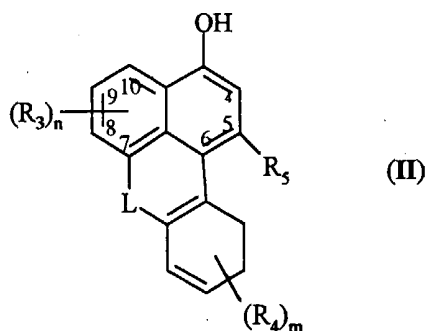
- qui comprend au moins un carbocycle ou un hétérocycle
- et que l'on fait réagir avec au moins un alkylcyanoacétate;

le produit obtenu étant ensuite soumis à une cyclisation.

L'invention concerne aussi, selon un deuxième de ses aspects, un procédé de préparation, notamment des composés de formule (I) tels que définis supra.

15 Ce procédé consiste essentiellement à réaliser la condensation dans laquelle

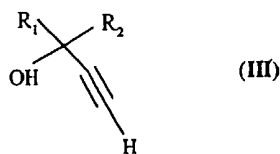
- au moins un composé répondant à la formule (II) ci-après :



20

dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 , L , m et n sont tels que définis en référence à la formule (I) dans la revendication 1;

- avec au moins un dérivé de l'alcool propargylique répondant à la formule (III) ci-après :



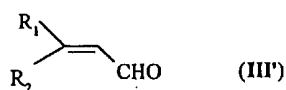
25

dans laquelle R_1 et R_2 sont tels que définis en référence à la formule (I) ci-dessus.

La condensation (II)/(III) s'effectuant avantageusement en présence d'un catalyseur, ce dernier étant de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : l'acide para-toluènesulfonique, l'acide dodécylsulfonique ou l'acide bromoacétique

ou avec au moins un dérivé aldéhyde, répondant à la formule (III') ci-après :

10



dans laquelle R_1 et R_2 sont tels que définis en référence à la formule (I) dans la revendication 1.

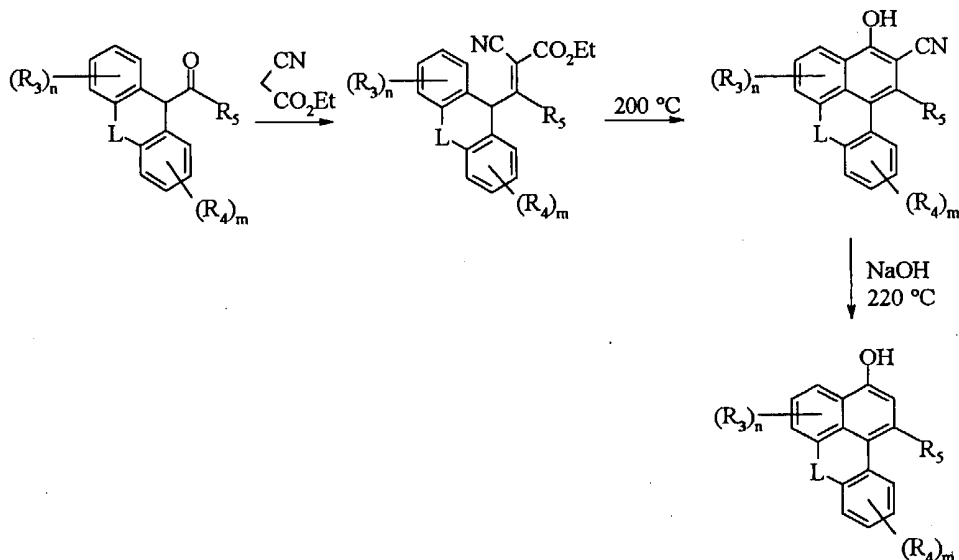
la condensation (II)/(III') s'effectuant avantageusement en présence d'un complexe métallique, de préférence de titane, le tétraéthylate de titane étant particulièrement préféré;

En pratique, la réaction de condensation entre les composés (II) et (III) peut s'effectuer dans des solvants comme le toluène, le xylène ou la tétrahydrofurane, éventuellement additionnés de catalyseurs appropriés.

S'agissant de la condensation des composés (II') et (III'), on peut se référer pour plus de détails à la demande de brevet européen N° 0562315.

Lesdits composés de formule (III) sont connus de l'homme de l'art et sont obtenus à partir de la cétone correspondante selon une méthode décrite notamment dans la demande de brevet WO-A-96 14596. La cétone est elle-même commerciale ou préparée selon des méthodes connues comme la réaction de Friedel & Craft (cf. WO-A-96 14596 et références citées). Les aldéhydes dérivés de (III) sont obtenus par réarrangement en milieu acide (cf. *J. Org. Chem.* 1977, 42, 3403).

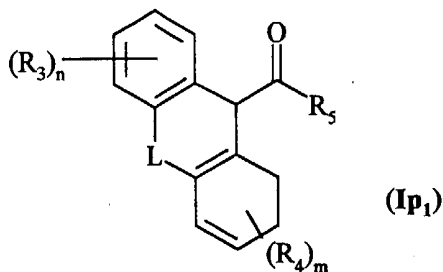
Lesdits composés de formule (II) sont obtenus selon un schéma de synthèse dont les différentes étapes sont des adaptations de méthodes connues. Le schéma de synthèse générale préféré est donné ci-dessous.



Cette voie de synthèse est inspirée des travaux de Sepiol et al.
(*Synthesis* 1979, 290)

D'où il s'ensuit que l'invention vise également un procédé de
5 préparation des naphthols de formule (II), caractérisé en ce qu'il comprend les
étapes essentielles suivantes :

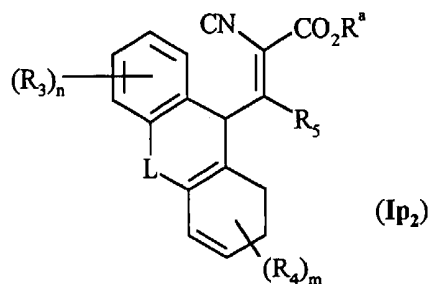
- 1 - Réaction d'un précurseur (Ip_1) de formule :



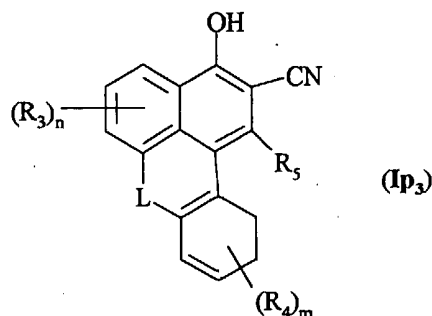
10

avec au moins un cyanoacétate d'alkyle de formule $\text{CN-CH}_2\text{-COOR}^a$
avec $\text{R}^a =$ alkyle de préférence éthyle, de manière à
obtenir le produit intermédiaire (Ip_2) :

15

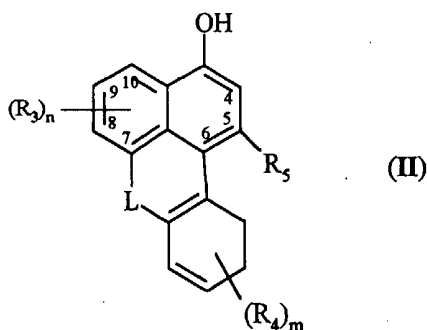


2 - Cyclisation thermique de (Ip₂) conduisant à l'intermédiaire (Ip₃):



5

3 - Décyanation à haute température de (Ip₃) pour produire l'intermédiaire (II) :



10

15 Les détails sur l'ensemble de ce procédé sont donnés dans les exemples qui suivent. Il s'agit réellement d'une nouvelle voie de synthèse dans le domaine des photochromes; et cette voie offre des avantages indéniables en termes de facilité de mise en oeuvre et en termes économiques.

Selon un troisième de ces aspects, la présente invention a pour objet un co(polymère) et/ou réticulat obtenu par polymérisation et/ou réticulation d'au

moins un monomère comprenant un naphtopyrane tel que défini supra. Ainsi les naphtopyranes (I) selon l'invention peuvent être *per se* des (co)monomères et/ou être compris dans des (co)monomères, (co)polymérisables et/ou réticulables. Les (co)polymères et/ou réticulats ainsi obtenus peuvent constituer des matrices photochromes.

5 Selon un quatrième de ses aspects, la présente invention concerne l'utilisation à titre d'agents photochromiques, desdits composés de formule (I). L'invention a donc pour objet :

10 - d'une part, de nouveaux composés photochromiques, constitués par les dérivés du naphtopyrane tels que définis ci-dessus, pris isolément ou en mélange entre eux et/ou avec au moins un autre composé photochromique d'un autre type et/ou avec au moins un colorant non photochromique ;

15 - et d'autre part, de nouvelles compositions photochromiques, qui comprennent au moins un dérivé du naphtopyrane (I) et l'un au moins de ses dérivés, tel que défini ci-dessus et/ou au moins un (co)polymère linéaire ou réticulé renfermant dans sa structure au moins un composé (I) selon l'invention. De telles compositions photochromiques peuvent renfermer au moins un autre composé photochromique, d'un autre type et/ou au moins un colorant non photochromique et/ou au moins un stabilisant. Les composés photochromiques d'un autre type, colorants non photochromiques, stabilisants sont des produits de l'art antérieur connus de l'homme de l'art.

20 Sont particulièrement préconisées, dans le cadre de la présente invention, les associations de composés photochromiques de l'invention, et/ou de composés photochromiques de l'invention et de composés photochromiques d'un autre type, selon l'art antérieur, de telles associations étant intéressantes en ce qu'elles conviennent pour générer des teintes grises ou marron souhaitées par le public dans des applications telles que la lunetterie ophtalmique ou solaire. Ces composés photochromiques complémentaires peuvent être ceux connus de l'homme de l'art et décrits dans la littérature, par exemple des chromènes (US-A- 3 567 605, US-A- 5 238 981, WO-A- 9422850, EP-A 562 915), des spiropyranes ou des naphtopiropyranes (US-A- 5 238 981) et des spiroxazines (CRANO et al., "Applied Photochromic Polymer Systems", Ed. Blackie & Son Ltd, 1992, chapitre 2).

30 Lesdites 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,
- 5 - et/ou un ou plusieurs anti-UV,
- et/ou un ou plusieurs antiradicaux,
- et/ou un ou plusieurs désactiveurs d'états excités photochimiques.

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

Les composés de l'invention, notamment dans le cadre de leurs applications photochromiques, peuvent être utilisés en solution. Ainsi, une solution photochromique peut être obtenue en solubilisant au moins un desdits composés 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 % en poids) pour obtenir une coloration intense.

20 Les composés selon l'invention sont, par ailleurs, compatibles avec des matrices support en polymère organique ou en matériau minéral, aussi bien sous forme incluse dans lesdites matrices que sous forme de revêtement desdites matrices.

25 Aussi, dans le cadre du quatrième de ses aspects relatif aux applications photochromiques, l'invention a pour objet une matrice polymère comportant :

- au moins un composé (I) tel que défini supra,
- et/ou au moins un (co)polymère et/ou réticulat tel que défini supra,
- et/ou au moins une composition telle que présentée ci-dessus.

30 En fait, les applications les plus intéressantes des composés de l'invention sont celles dans lesquelles le photochrome est dispersé uniformément au sein ou sur la surface d'une matrice formée par un polymère, copolymère et/ou un mélange de (co)polymères.

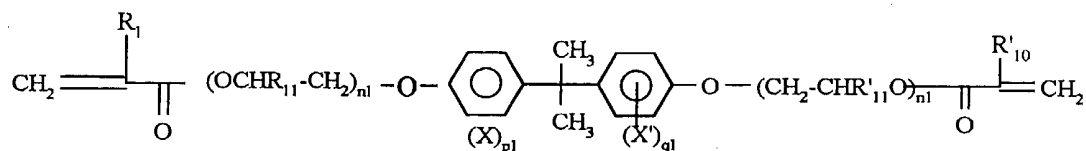
35 A l'instar de leur comportement en solution ou dans une matrice polymère, les composés selon l'invention sont incolores ou légèrement colorés à

l'état initial et développent rapidement une coloration intense sous une lumière UV (365 nm) ou une source lumineuse de type solaire. Enfin, ils retrouvent leur couleur initiale lorsque l'irradiation cesse.

Les procédés de mise en oeuvre envisageables pour l'obtention d'une telle matrice 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 copolymérisation. 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.

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

- polyacrylate ou polyméthacrylate d'alkyle, de cycloalkyle, de (poly ou oligo) éthylène glycol, 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,
- polystyrène, polyéther, polyester, polycarbonate (e.g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate de diallyl diéthylène glycol), polycarbamate, polyépoxy, polyurée, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polymères vinyliques, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate-propionate de cellulose ou polyvinylbutyral,
- monomères difonctionnels répondant à la formule ci-après :



dans laquelle :

- 5 Δ R₁₀ R'₁₀ R₁₁ et R'₁₁ identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;
- Δ m₁ et n₁ sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;
- 10 Δ X et X', identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;
- Δ p₁ et q₁ sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;
- copolymères d'au moins deux types de monomères copolymérisables choisis parmi les monomères précurseurs des polymères listés supra (notamment choisis parmi les (méth)acryliques, les vinyliques, les allyliques et leurs mélanges).
- 15

La quantité de photochrome utilisée dans la matrice (co)polymère dépend du degré d'assombrissement souhaité. De manière habituelle, on en utilise une quantité comprise entre 0,001 et 20 % en poids.

20 Toujours selon le quatrième de ses aspects relatifs aux applications photochromiques des naphtopyranes (I) à titre de photochromes, la présente invention a également pour objet des articles ophtalmiques, tels que les articles de lunetterie ophtalmique ou solaire, comprenant

- 25 - au moins un composé selon l'invention et/ou au moins un (co)polymère et/ou réticulat formé, au moins en partie, de composé(s) de l'invention
- et/ou au moins une composition photochromique telle que définie ci-dessus
- et/ou au moins un (co)polymère et/ou réticulat tel que défini ci-dessus
- 30 - 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 ladite matrice comprenant éventuellement initialement au moins un composé de l'invention.

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

La présente invention est illustrée par les exemples qui suivent, de synthèse et de validation photochromique, des naphtopyranes de l'invention. Ces
10 derniers sont comparés à un composé C1 de l'art antérieur.

EXEMPLE 1 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (1)

Etape 1:

15 Dans un erlen de 100 mL muni d'un collecteur Dean-Stark, on chauffe au reflux pendant 4 heures le mélange suivant : 10 g de 9-acétyl fluorène (Brown et al Tetrahedron Asymetry 1996, 7, 2029), 5,47 g de cyanoacétate d'éthyl, 4 g d'acétate d'ammonium, 2 g d'acide acétique dans 60 mL de toluène. Le mélange réactionnel est dilué avec 50 mL de toluène et ensuite lavé avec 200 mL d'eau puis
20 100 mL d'une solution saturée de bicarbonate de soude. La solution est séchée sur du sulfate de magnésium puis évaporée à sec. On obtient 15 g d'une huile jaunâtre. D'après la RMN du proton, on estime un rendement de 80 %.

Etape 2.:

25 On chauffe à 200 °C pendant 3h le mélange suivant : 14 g du produit de l'étape précédente dans 15 g d'acétamide. Le mélange est ensuite versé à chaud dans 300 mL d'eau sous agitation. On effectue 2 extractions au dichlorométhane (200 + 100 mL). La phase organique est ensuite lavée avec 2x100 mL d'eau, séchée sur du sulfate de magnésium puis réduite à sec. On obtient une huile marron. Le produit
30 est purifié par chromatographie sur silice en éluant avec du toluène puis toluène/chloroforme (1/1). On récupère les fractions les plus pures en produit et on réduit à sec. On isole 1,1 g (10 %) de poudre jaune.

Etape 3 :

Dans réacteur de 125 mL, on chauffe à environ 200-220 °C pendant 6 h le mélange suivant : 1,0 g du produit de l'étape précédente, 2 g de soude dans 10 mL d'éthanol (la pression développée est d'environ 30 bars). Après refroidissement, le mélange
5 est transféré dans un ballon puis réduit à sec. La pâte est ensuite solubilisée dans 50 mL d'eau puis neutralisée par ajout lent et progressif d'acide chlorhydrique concentré. Le précipité est récupéré par filtration, lavé par 2x20 mL d'eau puis séché sous vide à 40 °C pendant une nuit. Rendement 0,9 g (99 %).

10 *Etape 4 :*

Dans un réacteur de 100 mL, on chauffe au reflux pendant 3 heures le mélange suivant : 0,6 g du produit de l'étape précédente (2,58 mmole), 0,98 g 1,1-bis(para - méthoxyphényl)-propyne-1-ol (3,66 mmole), en présence d'une quantité catalytique d'acide bromoacétique dans 10 mL de xylène. Le mélange est ensuite lavé avec
15 3x30 mL de potasse 3N puis avec 50 mL d'eau contenant 2 g de NaCl. Le produit est ensuite purifié par une chromatographie sur silice en éluant avec du toluène. On rassemble les fractions les plus pures et on réduit à sec. Après une recristallisation dans un mélange toluène/etherdisopropylique, on récupère 140 mg du composé (1) sous forme d'un solide jaune clair. Sa structure est confirmée par la spectroscopie
20 RMN.

EXEMPLE 2 : SYNTHÈSE DU COMPOSÉ (2)*Etapes 1 à 3 :*

25 On synthétise de la même façon que pour le composé de l'exemple 1 le dérivé naphтол à partir de la méthyl 9-xanthényl cétone. (Rochlin et al J. Amer Chem. Soc. 1992, 114, 230)

Etape 4 :

30 On chauffe au reflux pendant 2,5 heures le mélange suivant : 1,0 g du produit de l'étape précédente (4 mmole), 1,3 g de 1,1-bis(para - méthoxyphényl)-propyne-1-ol (4,8 mmole) en présence d'une quantité catalytique d'acide bromoacétique dans 15 mL de xylène. Le mélange est ensuite lavé avec 2x25 mL de potasse 3N puis avec 25 mL d'eau. Le produit photochromique est ensuite isolé après 2
35 purifications successives par chromatographie sur colonne de silice (éluant

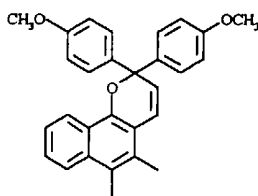
heptane/toluène 70/30 puis acétate d'éthyle/heptane 20/80) suivie d'une recristallisation dans THF/éthanol. On obtient 150 mg d'un produit jaune clair. Rendement 7,5 %. Sa structure est confirmée par la RMN du proton.

5 **EXEMPLE 3** : SYNTHÈSE DU COMPOSE (3)

On chauffe au reflux pendant 1,5 h le mélange suivant : 0,95 g du naphthol issu de l'étape 3 de la synthèse précédente (3,8 mmole), 1,25 g de 1-p-diméthylamino-phényle-1-phényl-propyne-1-ol (5,0 mmole) en présence d'une quantité catalytique
10 d'acide bromoacétique dans 15 mL de toluène. Le mélange est ensuite dilué avec 15 mL de THF puis neutralisé par 1 g de bicarbonate de soude. La solution est ensuite filtrée puis réduite à sec. Le produit est soumis à une purification par chromatographie sur colonne de silice en éluant avec un mélange toluène/heptane 70/30. Les fractions photochromiques sont récupérées, évaporées à sec puis
15 chauffées dans un mélange de 5 mL de THF et 20 mL d'heptane. Après 2 heures d'agitation à température ambiante, on récupère le produit cristallisé de teinte verte par filtration. Rendement : 400 mg (32 %). Sa structure est confirmée par la RMN du proton.

20 **EXEMPLE 4** : COMPOSE C1

On a considéré le composé C1 de l'art antérieur, répondant à la formule :



25

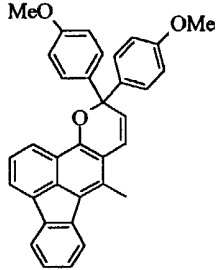
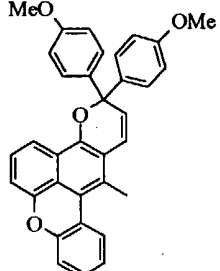
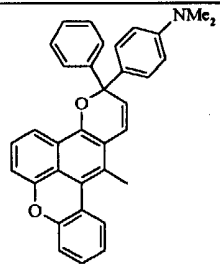
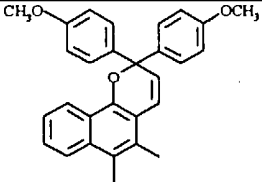
Ce composé est commercialement disponible.

EXEMPLE 5

30

Les propriétés photochromiques desdits composés (1) à (3) et C1 ont été évaluées.

Lesdits composés sont solubilisés, à raison de 5 mg dans 50 mL de THF puis on mesure les absorptions UV-visibles (trajet optique de 1cm) avant et après exposition à une source UV à 365 nm. L'observation des teintes et des intensités développées est faite en plaçant les solutions au soleil ou à un simulateur solaire. Les propriétés de ces composés sont données dans le tableau ci-dessous.

Composé	Structure	$\lambda 1^*$	$\lambda 2^{**}$	T1/2 (décoloration)	Teinte / colorabilité
(1)		415 nm	512 nm	13 s	rouge / forte
(2)		405 nm	564 nm	21 s	violette / forte
(3)		405 nm	594 nm	22 s	bleue / forte
C1		368 nm	490 nm	39 s	rouge / moyenne

* λ max de la bande de plus grande longueur d'onde du composé avant exposition.

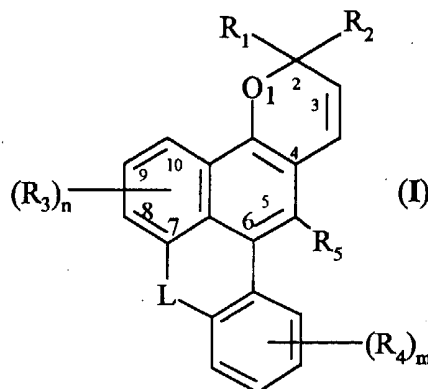
** λ max de la bande de plus grande longueur d'onde du composé après exposition.

Il est démontré par ces mesures que les naphtopyrans de l'invention ont des λ_1 plus élevés que le composé analogue sans le cycle annelé en position 6,7 du naphtopyrane, ce qui améliore sa sensibilité au rayonnement solaire. Les λ_2 des composés sont également plus élevés (déplacement bathochrome) et les intensités développées en présence de rayonnement UV ou solaire sont bien plus élevées que pour le composé analogue.

- REVENDICATIONS -

1. Naphtopyranes de formule (I) suivante:

5

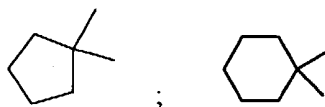


dans laquelle :

10

- L correspond à une liaison directe ou à un reste divalent : O, S, NR₆, (R₆ représente un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone), CR₇R₈, (CR₇R₈)₂, R₇C=CR₈ (R₇ et R₈ identiques ou différents, représentant indépendamment un H, un OH, un groupe alkyle ou alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone) ou un carbocycle choisi parmi les suivants :

15



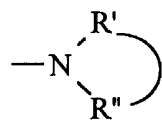
20

R₁ et R₂ représentent indépendamment :

- l'hydrogène,
- un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
- un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,

25

- 5
- un groupe aryle ou hétéroaryle qui comporte dans sa structure de base respectivement 6 à 24 atomes de carbone ou 4 à 24 atomes de carbone et au moins un hétéroatome choisi parmi le soufre, l'oxygène et l'azote; ladite structure de base étant éventuellement substituée par au moins un substituant choisi parmi :
 - + un halogène et notamment le fluor, le chlore et le brome,
 - + un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - + un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone,
 - + un groupe halogénoalkyle ou halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes (C₁-C₁₂) alkyle ou alcoxy ci-dessus substitués par au moins un atome d'halogène, et notamment un groupe fluoroalkyle de ce type,
 - + un groupe alcényle linéaire ou ramifié qui comporte de 2 à 12 atomes de carbone et notamment le groupe vinyle ou le groupe allyle,
 - + un groupe -NH₂,
 - + un groupe -NHR, R représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone,
 - + un groupe
- 10
- 15
- 20



- 25
- 30
- R' et R'', identiques ou différents, représentant indépendamment un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone ou représentant ensemble avec l'atome d'azote auquel ils sont liés un cycle de 5 à 7 chaînons qui peut comporter au moins un autre hétéroatome choisi parmi l'oxygène, le soufre et l'azote, ledit azote étant éventuellement substitué par un groupe R''', groupe alkyle linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 6 atomes de carbone,
 - + un groupe méthacryloyle ou un groupe acryloyle,

+ et les associations de ces substituants,

- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et les groupes aryle et hétéroaryle répondant aux définitions données ci-dessus,

5

ou

lesdits deux substituants R_1 et R_2 forment ensemble un groupement adamantyle, norbornyle, fluorénylidène, di(C_1 - C_6)alkylanthracénylidène ou spiro(C_5 - C_6) cycloalkyl-anthracénylidène; ledit groupement étant éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour R_1 , R_2 : groupe aryle ou hétéroaryle;

10

- R_3 et R_4 , identiques ou différents, représentent indépendamment :

- l'hydrogène,

- un halogène, et notamment le fluor, le chlore ou le brome,

15

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),

- un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,

20

- un groupe alcoxy linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),

- un groupe halogénoalkyle, halogénocycloalkyle, halogénoalcoxy correspondant respectivement aux groupes alkyle, cycloalkyle, alcoxy ci-dessus, substitués par au moins un atome d'halogène, notamment choisi parmi le fluor, le chlore et le brome,

25

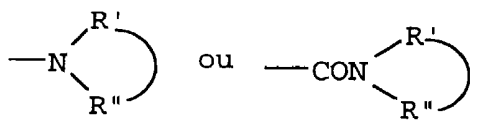
- un groupe aryle ou hétéroaryle répondant à la même définition que celle donnée supra pour R_1 , R_2 ,

30

- un groupe aralkyle ou hétéroaralkyle, le groupe alkyle, linéaire ou ramifié, comportant de 1 à 4 atomes de carbone et les groupes aryle et hétéroaryle répondant aux mêmes définitions que celles données supra pour R_1 , R_2 ,

- un groupe amine ou amide : $-NH_2$, $-NHR$, $-CONH_2$, $-CONHR$,

35



5

R, R', R'' répondant respectivement à leurs définitions données supra pour les substituants aminés des valeurs R₁, R₂ : aryle ou hétéroaryle,

10

- un groupe -OCOR₆ ou -COOR₆, R₆ représentant un groupe alkyle droit ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour les valeurs de R₁, R₂ : aryle ou hétéroaryle ;

15

• m et n sont, indépendamment, des entiers de 0 à 4 et de 0 à 3 respectivement;

• R₅ représente :

20

- l'hydrogène,

- un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 12 atomes de carbone (avantageusement de 1 à 6 atomes de carbone),

- un groupe cycloalkyle qui comporte de 3 à 12 atomes de carbone,

- un groupe alcényle linéaire ou ramifié qui comporte de 2 à 12 atomes de carbone et notamment le groupe vinyle ou le groupe allyle,

25

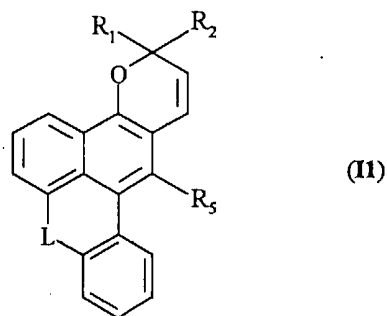
- un groupe phényle ou benzyle, éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus pour les valeurs de R₁, R₂ : aryle ou hétéroaryle,

30

- un groupe -COR₇, -COOR₇ ou CONHR₇, R₇ représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe cycloalkyle comportant de 3 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitué par au moins un des substituants listés ci-dessus dans la définition des radicaux R₁, R₂ de la

formule (I), dans le cas où ces radicaux correspondent indépendamment à un groupe aryle ou hétéroaryle,

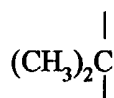
2. Composés selon la revendication 1, de formule (I) :



5

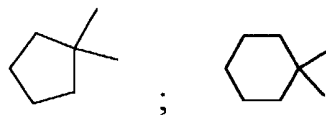
dans laquelle :

- L représente une liaison directe, un radical, un CH₂, un oxygène, un :



10

des carbocycles ci-après :



15

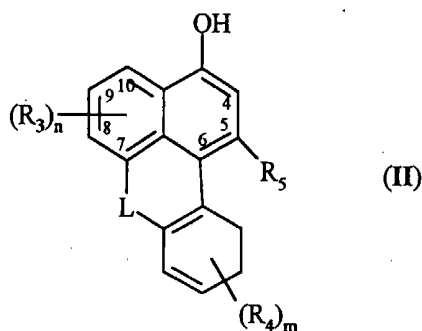
- R₁ et/ou R₂, représentent indépendamment des groupes aryles ou hétéroaryles éventuellement substitués dont la structure de base est choisie parmi celles des groupements phényle, naphthyle, biphényle, pyridyle, furyle, benzofuryle, dibenzofuryle, N-(C₁-C₆)alkylcarbazole, thiényle, benzothiényle, dibenzothiényle, julolidinyle ; R₁ et/ou R₂ représentant avantageusement un groupe phényle substitué en para ou un R₁ et R₂ forment ensemble un groupe adamantyle ou norbornyle;
- R₅ représente l'hydrogène, un groupe alkyle linéaire ou ramifié qui comporte de 1 à 6 atomes de carbone, un groupe phényle ou benzyle éventuellement substitué, un groupe -COR₇, -COOR₇, ou CONHR₇, R₇ représentant un groupe alkyle linéaire ou ramifié

25

comportant de 1 à 6 atomes de carbone ou un groupe phényle ou benzyle, éventuellement substitué.

3. Procédé de préparation de naphtopyranes de formule (I) selon la revendication 1 ou 2 caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser la condensation :

d'au moins un composé répondant à la formule (II) ci-après :

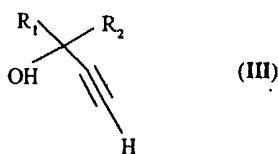


10

dans laquelle R_3 , R_4 , R_5 , L , m et n sont tels que définis en référence à la formule (I) dans la revendication 1;

- avec un dérivé de l'alcool propargylique, répondant à la formule (III) ci-après :

15



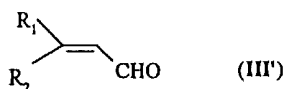
dans laquelle R_1 et R_2 sont tels que définis en référence à la formule (I) ci-dessus.

20

La condensation (II)/(III) s'effectuant avantageusement en présence d'un catalyseur, ce dernier étant de préférence sélectionné dans le groupe comprenant : l'acide paratoluènesulfonique, l'acide dodésulfonique ou l'acide bromoacétique

25

- ou avec un dérivé aldéhyde, répondant à la formule (III') ci-après :

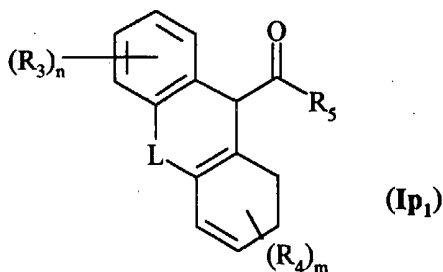


dans laquelle R_1 et R_2 sont tels que définis en référence à la formule (I) dans la revendications 1.

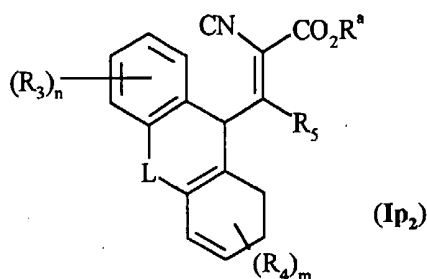
5 la condensation (II)/(III') s'effectuant avantgeusement en présence d'un complexe métallique, de préférence de titane, le tétraéthylate de titane étant particulièrement préféré.

4. Procédé selon la revendication 3, caractérisé en ce que l'on produit le composé de départ (II) par mise en oeuvre des étapes essentielles suivantes :

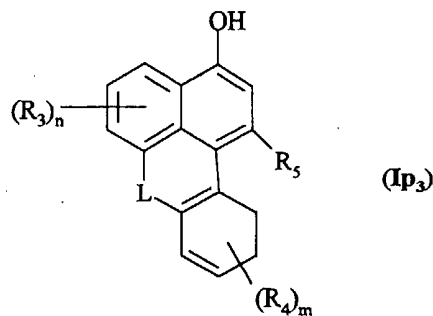
10 1- Réaction d'un précurseur (Ip_1) de formule :



15 avec au moins un cyanoacétate d'alkyle de formule $CN-CH_2-COOR^a$ avec $R^a =$ alkyle de préférence éthyle, de manière à obtenir le produit intermédiaire (Ip_2) :

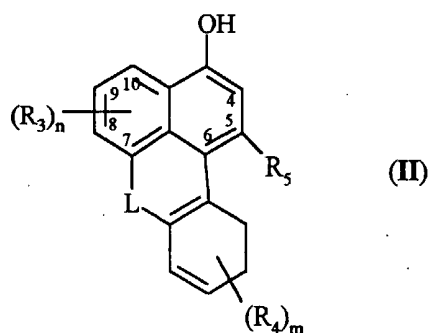


20 2- Cyclisation thermique de (Ip_2) conduisant à l'intermédiaire (Ip_3):



3- Décyanation à haute température de (Ip₃) pour produire l'intermédiaire (II) :

5



5. (Co)polymère et/ou réticulat obtenu par polymérisation et/ou réticulation d'au moins un monomère comprenant au moins un naphtopyrane selon la revendication 1.
6. Composé photochromique caractérisé en ce qu'il consiste en un composé selon la revendication 1 ou la revendication 2, ou en un mélange d'au moins deux composés selon la revendication 1 ou 2 ou en un mélange d'au moins un composé selon la revendication 1 à 2 avec au moins un autre composé photochromique d'un autre type et/ou au moins un colorant non photochromique.
7. Composition photochromique, caractérisée en ce qu'elle comprend :
- au moins un composé selon la revendication 1 ou 2 et/ou au moins un (co)polymère linéaire ou réticulé renfermant dans sa structure au moins un composé (I) selon la revendication 1 ou 2;

- et, facultativement, au moins un autre composé photochromique d'un autre type et/ou au moins un colorant non photochromique et/ou au moins un stabilisant.

5 8. Matrice (co)polymère, caractérisée en ce qu'elle comprend :

- au moins un composé selon la revendication 1 ou 2.
- et/ou au moins un copolymère et/ou réticulat selon la revendication 5,
- et/ou au moins une composition selon la revendication 7.

10

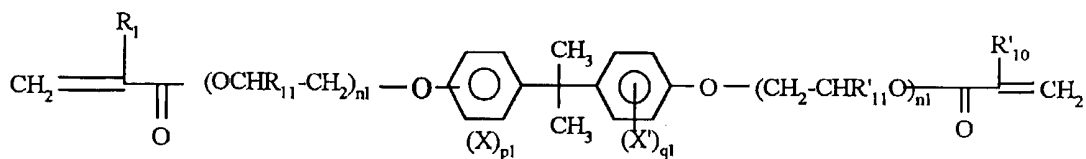
9. Matrice selon la revendication 8, caractérisée en ce que le (co)polymère est choisi dans la liste suivante :

- polyacrylate ou polyméthacrylate d'alkyle, de cycloalkyle, de (poly ou oligo) éthylène glycol, 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,
- polystyrène, polyéther, polyester, polycarbonate (e.g. polycarbonate de bisphénol-A, polycarbonate de diallyl diéthylène glycol), polycarbamate, polyépoxy, polyurée, polyuréthane, polythiouréthane, polysiloxane, polyacrylonitrile, polyamide, polyester aliphatique ou aromatique, polymères vinyliques, acétate de cellulose, triacétate de cellulose, acétate-propionate de cellulose ou polyvinylbutyral,
- monomères difonctionnels répondant à la formule ci-après :

15

20

25



dans laquelle :

30

Δ R_{10} R'_{10} R_{11} et R'_{11} , identiques ou différents, sont indépendamment un hydrogène ou un groupe méthyle ;

- Δ m_1 et n_1 sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ; et sont avantageusement indépendamment égaux à 1 ou 2 ;
- 5 Δ X et X', identiques ou différents, sont un halogène et représentent de préférence un chlore et/ou un brome ;
- Δ p_1 et q_1 sont, indépendamment, des entiers compris entre 0 et 4 inclus ;
- 10 - copolymères d'au moins deux types de monomères copolymérisables choisis parmi les monomères précurseurs des polymères listés supra de préférence ceux appartenant au groupe comprenant : les (méth)acryliques, les vinyliques, les allyliques et leurs mélanges).

10. Article ophtalmique ou solaire comprenant :
- 15 - au moins un composé selon la revendication 1 ou 2,
- et/ou au moins une composition selon la revendication 7,
- et/ou au moins un (co)polymère et/ou réticulat selon la revendication 5,
- et/ou au moins une matrice selon l'une des revendications 8 ou 9.

20

11. Article selon la revendication 12, caractérisé en ce qu'il est constitué par une lentille, par un vitrage ou par un dispositif optique.

INSTITUT NATIONAL
de la
PROPRIETE INDUSTRIELLE

**RAPPORT DE RECHERCHE
PRELIMINAIRE**
établi sur la base des dernières revendications
déposées avant le commencement de la recherche

N° d'enregistrement
national

FA 565982
FR 9811518

DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		Revendications concernées de la demande examinée
Catégorie	Citation du document avec indication, en cas de besoin, des parties pertinentes	
A	WO 95 27914 A (PPG INDUSTRIES INC) 19 octobre 1995 * revendications *	1-11
D	& US 5 451 344 A ---	
D,A	US 5 651 923 A (KNOWLES DAVID B ET AL) 29 juillet 1997 * revendications *	1-11
D,A	US 5 645 767 A (VAN GEMERT BARRY) 8 juillet 1997 * revendications * -----	1-11
		DOMAINES TECHNIQUES RECHERCHES (Int.CL.6)
		C07D C08K G02B
Date d'achèvement de la recherche		Examineur
11 mai 1999		Chouly, J
CATEGORIE DES DOCUMENTS CITES 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		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

1