(19) RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication : **2 584 833**
(à n'utiliser que pour les commandes de reproduction)

(21) N° d'enregistrement national : **86 09923**

(51) Int Cl⁴ : G 02 C 7/10; C 07 D 498/10.

(12) DEMANDE DE BREVET D'INVENTION A1

(22) **Date de dépôt :** 8 juillet 1986.

(30) **Priorité :** JP, 9 juillet 1985, n° 149343/85; 26 décembre 1985, n° 292347/85.

(43) **Date de la mise à disposition du public de la demande :** BOPI « Brevets » n° 3 du 16 janvier 1987.

(60) **Références à d'autres documents nationaux apparentés :**

(71) **Demandeur(s) :** *Société dite : KUREHA KAGAKU KOGYO KABUSHIKI KAISHA.* — JP.

(72) **Inventeur(s) :** Teruo Sakagami, Katsuichi Machida, Yasufumi Fujii, Noriyuki Arakawa et Naohiro Murayama.

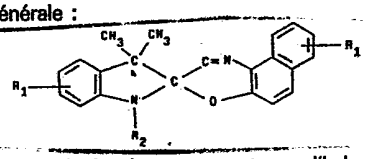
(73) **Titulaire(s) :**

(74) **Mandataire(s) :** Cabinet Weinstein.

(54) Verre photochromique pour lunettes.

(57) L'invention concerne un verre photochromique.

Selon l'invention, il comprend un organe formant verre fait d'une résine; et une couche photochromique appliquée sur au moins une face de l'organe formant verre et qui est formée en une résine ayant une structure réticulée tridimensionnelle, la résine contenant un composé de spirooxazine représenté par la formule générale :



où R_1 indique un hydrogène ou un atome d'halogène ou un groupe cyano, alcoyle C_{1-6} ou alcoxy C_{1-6} et R_2 désigne un groupe alcoyle C_{1-6}, $+CH_2+_nCOOH$, $+CH_2+_nCN$, un groupe arylalcoyle substitué, ou $+CH_2+_nCOOR$ où R est un groupe alcoyle C_{1-6} et *n* indique un nombre entier de 1 à 4.

L'invention s'applique notamment à la production de lunettes de soleil, lunettes sur ordonnance et lunettes de protection.

FR 2 584 833 - A1

La présente invention se rapporte à un verre photochromique équipé, sur au moins l'une de ses faces, d'une couche photochromique formée d'une résine qui contient un composé de spirooxazine en tant que substance photochromique.

Le photochromisme est un phénomène de changements réversibles de couleur , qui ont lieu lorsque des composés d'une certaine sorte sont exposés à la lumière du soleil ou à de la lumière contenant des ultraviolets telle que la lumière émise par une lampe à vapeur de mercure et après enlèvement de cette lumière du soleil ou de cette lumière contenant des ultraviolets. Les verres utilisant la fonction ci-dessus mentionnée de tels composés sont largement connus en tant que verres photochromiques. Ils ont trouvé une large utilité commerciale pour des lunettes de soleil, des lunettes sur ordonnance, des lunettes protectrices et ainsi de suite.

Les verres ayant une telle fonction ont jusqu'à maintenant été limités à ceux obtenus par la dispersion de particules minuscules d'un halogénure d'argent dans des verres de lunettes ou lentilles faits d'un verre inorganique. L'on n'a cependant presque pas employé de verres de lunettes photochromiques faits en résine à une échelle commerciale, bien que de plus en plus de verres de lunettes en résine aient été utilisés de nos jours.

Les raisons suivantes peuvent être mentionnées pour le manque de verres photochromiques en résine. Une matière inorganique telle que les particules d'halogénure d'argent a une faible compatibilité avec les résines, il est donc impossible de les disperser uniformément à une concentration suffisamment élevée dans les résines. Bien que les composés photochromiques organiques semblent avoir une haute compatibilité avec les résines , il n'y a que quelques composés photochromiques organiques qui sont stables et utiles.

Par exemple, des composés de spiropyrane qui

sont les composés photochromiques organiques les plus courants, présentent un photochromisme utile tant qu'ils restent dans un solvant organique. Leurs allures d'altération , c'est-à-dire les allures auxquelles ils regagnent leur couleur d'origine sont extrêmement lentes dans des matériaux de fort poids moléculaire largement employés en tant que matériaux optiques et ayant des températures de transition du second ordre relativement élevées. Pour cette raison, des limites sensibles sont imposées sur l'application sur des matériaux photochromiques résultants.

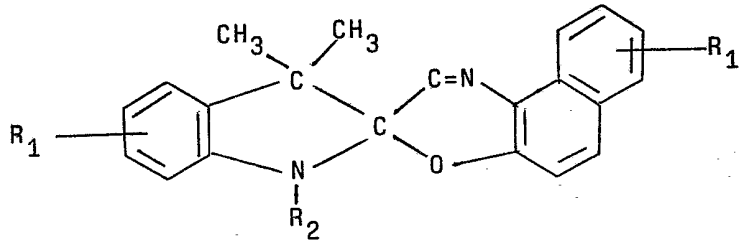
Par ailleurs, la publication du brevet japonais N° 28892/1970 révèle que des composés de spirooxazine montrent des effets photochromiques dans des polymères usuels non réticulés quelles que soient les températures de transition du second ordre des polymères. Comme cela est indiqué dans la publication du brevet japonais N° 48631/1974, ces composés de spirooxazine sont cependant accompagnés d'un inconvénient par le fait qu'ils ne se colorent pas d'une manière sensible aux hautes températures au delà de la température ambiante du fait de leurs allures élevées d'altération à de si hautes températures bien qu'ils changent très bien de couleur , c'est-à-dire qu'ils se colorent et s'altèrent de manière significative lors d'une exposition à la lumière et l'enlèvement de la lumière à de basses températures inférieures à 10°C. Comme un verre photochromique est généralement destiné à développer une couleur ou à changer de couleur lors d'une exposition à une forte lumière rayonnée par le soleil afin de réduire la transmission de la lumière, il est évident qu'il doit avoir un effet suffisant de coloration dans des environnements de température un peu supérieure à la température normale. Il est certain ici que des limites sont généralement imposées sur l'utilisation de tels composés de spirooxazine en tant que matériaux photochromiques pour des verres photochromiques.

La présente invention a pour objet un verre photochromique en résine, qui a des effets suffisants de coloration même dans des environnements de température un peu plus élevée que la température normale, en utilisant un composé de spirooxazine en tant que matériau photochromique. Par suite d'une recherche entreprise par les présents inventeurs, on a trouvé de manière inattendue que certains composés de spirooxazine présentaient un superbe photochromisme même dans des environnements à de relativement hautes températures lorsqu'ils sont contenus soit seuls ou avec un composé de forte polarité dans un milieu dur. On a également découvert de manière surprenante qu'une lentille ou verre en résine équipé d'une couche photochromique contenant l'un de ces composés de spirooxazine avec ou sans une résine phénol et/ou un composé phénolique dans une résine d'une structure réticulée tridimensionnelle montrait une fonction particulièrement bonne en tant que lentille ou verre photochromique. La présente invention a trouvé son aboutissement en se basant sur cette découverte.

Selon un aspect de l'invention, on prévoit ainsi un verre photochromique comprenant :

un organe formant verre ou lentille fait d'une résine de verre ou de lentille; et

une couche photochromique appliquée sur au moins une face de l'organe formant lentille et formée en une résine ayant une structure réticulée tridimensionnelle, ladite résine formant une couche contenant un composé de spirooxazine représenté par la formule générale (I) qui suit :



(I)

où R_1 signifie un atome d'hydrogène ou d'halogène ou un groupe cyano, alcoyle C_{1-6} ou alcoxy C_{1-6}, et R_2 désigne un groupe alcoyle C_{1-6}, $-(CH_2)_n COOH$, $-(CH_2)_n CN$, un groupe arylalcoyle substitué ou bien $-(CH_2)_n COOR$ où R est un groupe alcoyle C_{1-6} et n indique un nombre entier de 1 à 4.

Selon un autre aspect de l'invention, la résine formant une couche contient une résine phénolique et/ou un composé phénolique en plus du composé de spirooxazine de formule générale (I).

En conséquence, le verre photochromique de cette invention a pour caractéristique que la couche photochromique formée de la résine ayant la structure à réseau tridimensionnel est prévue sur au moins une face de l'organe formant verre ou lentille fait de la résine et appelé "verre ou lentille en plastique" généralement, et le composé de spirooxazine est contenu, avec ou sans au moins la résine phénolique ou le composé phénolique, dans la couche photochromique dure.

Du fait de la construction ci-dessus mentionnée, un superbe photochromisme est présenté par le composé de spirooxazine non seulement à température normale mais également dans un environnement à une température un peu plus haute que la température normale, ce qui offre ainsi des effets photochromiques suffisants.

Le composé de spirooxazine représenté par la formule générale (I) peut développer une couleur à une étendue remarquable même dans un environnement à une relativement haute température comme on l'a décrit ci-dessus. La raison suivante peut être envisagée pour cette caractéristique. Dans la couche photochromique formée de la résine ayant un degré élevé de dureté du fait de sa structure de réseau tridimensionnel, un ou plusieurs isomères colorés de spirooxazine se forment probablement en tant qu'ions lors d'une exposition à la lumière et ont alors la possibilité de rester à un état relativement stable. Cela semble être amélioré lorsque la résine

phénolique et/ou le composé phénolique sont également contenus. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, l'état coloré peut suffisamment rester.

Il est inutile de dire que le verre photochromique de cette invention a également une excellente résistance aux rayures parce que la couche photochromique protège la surface associée de l'organe formant verre ou lentille en résine.

Les composés de spirooxazine utiles dans la mise en pratique de l'invention sont représentés par la formule générale (I). Comme exemples représentatifs de tels composés de spirooxazine, on peut mentionner :

1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto-[2,1-b] (1,4)-oxazine] ;

1,3,3,5-tétraméthylspiro [indoline-2,3'-naphto-[2,1-b] (1,4)-oxazine] ;

5-chloro-1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine];

5-méthoxy-1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine];

1-isopropyl-3,3-diméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine]; et

1-benzyl-3,3-diméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine] .

Chacun de ces composés de spirooxazine peut être synthétisé en soumettant au reflux une solution dans l'éthanol d'un mélange équimolaire d'un dérivé de 1,3,3-triméthyl-2-méthylène-indoline qui contient un ou plusieurs des divers groupes substituants et de 2-nitroso-1-naphtol et en les faisant réagir dans une atmosphère d'azote gazeux. En alternative, on peut également les synthétiser individuellement en soumettant au reflux un iodure d'indolinium, qui correspond au composé de méthylèneindoline, avec un composé basique tel que la triéthylamine et le 2-nitroso-1-naphtol.

De tels composés de spirooxazine présentent leurs effets de manière marquée lorsqu'ils sont contenus dans

des couches photochromiques formées sur les surfaces d'organes formant lentilles , en particulier lorsqu'ils sont contenus avec une résine phénolique et/ou un composé phénolique.

Le procédé suivant peut de préférence être employé pour former une couche photochromique faite d'une résine, qui contient l'un des composés ci-dessus mentionnés de spirooxazine de formule générale (I), sur au moins une face d'un organe formant verre ou lentille.

Une résine formant une couche ou son précurseur (c'est-à-dire son monomère ou oligomère correspondant qui subit une polymérisation ou un durcissement pour donner une matière ressemblant à de la résine par la chaleur ou autre moyen de polymérisation) et un composé approprié de spirooxazine sont mélangés avec ou sans résine phénolique et/ou composé phénolique en présence ou en l'absence d'un solvant pour préparer une formule de revêtement appropriée à une utilisation pour former une couche photochromique. Cette formule de revêtement est ensuite appliquée sur au moins une face d'un organe formant lentille en résine. Là, l'isopropanol, la méthyl éthyl cétone, l'acétone, l'éthylcellosolve ou analogues peuvent de préférence être utilisés comme solvant. Le solvant peut ne pas être spécifiquement requis lorsque le précurseur de résine est sous une forme liquide. En chauffant et en séchant l'organe formant lentille ou verre enduit à la suite de l' opération de revêtement, il se forme une couche photochromique. L'utilisation d'un précurseur de résine dans la formule de revêtement permet la formation d'une résine ayant une structure à réseau tridimensionnel lors de son durcissement à la chaleur.

Des résines transparentes ayant une bonne compatibilité avec les composés ci-dessus décrits de spirooxazine peuvent être utilisées pour former des couches photochromiques contenant les composés de spirooxazine. Des résines acryliques ou méthacryliques polyfonctionnelles peuvent être mentionnées comme exemples de telles résines

transparentes. Lorsque des précurseurs de résine sont employés, de tels précurseurs peuvent comprendre des précurseurs de résines thermoplastiques durcissables par leur chauffage, comme des résines époxy, des résines phénoliques, des résines uréthanes, des résines mélamines, des résines alkydes et analogues. Parmi celles-ci, les résines époxy sont particulièrement préférées. Il est également possible d'utiliser des résines de silicone ou des agents durs de revêtement à base de silicone qui sont employés pour former des couches dures de revêtement comme on le décrira subséquemment. En particulier, les résines thermodurcissables et résines de silicone ci-dessus décrites permettent aux composés de spirooxazine de présenter totalement leurs effets photochromiques car elles ont des structures à réseau tridimensionnel.

Lors de la formation de la couche photochromique ci-dessus mentionnée, un ou plusieurs de divers additifs peuvent évidemment également être incorporés. Une addition d'un composé phénolique de haute polarité en tant que cet additif est particulièrement efficace pour améliorer le développement d'une couleur par chacun des composés de spirooxazine représentés par la formule générale (I).

Bien que le rapport du composé de spirooxazine à sa résine associée dans chaque couche photochromique varie selon les types, il est préférable d'utiliser le composé de spirooxazine en une quantité comprise entre 3 et 60 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine. L'épaisseur préférable de la couche photochromique peut généralement être comprise entre 0,2 µm et 200 µm environ.

Il est également possible de prévoir, en plus, une couche supérieure dure à la surface de la couche photochromique dans la présente invention. Cette couche supérieure dure peut être formée par application d'une formule de revêtement, qui, à son tour, a été obtenue en diluant un agent dur de révêtement avec un solvant, sur le verre photochromique formé sur au moins une face de

l'organe formant verre ou lentille puis en soumettant la formule ainsi appliquée de revêtement à un traitement de durcissement selon une méthode appropriée qui peut être choisie selon le type de l'agent dur de revêtement, par exemple, par séchage ou chauffage ou exposition à un rayon ultraviolet ou un faisceau d'électrons. L'application de la formule de revêtement peut être effectuée en utilisant toute technique conventionnelle de revêtement. Plus particulièrement, la formule de revêtement peut être appliquée , par exemple, en l'enduisant uniformément au moyen d'un centrifugeur ou analogue ou par pulvérisation. La couche dure de revêtement peut être formée sur une face de l'organe formant verre ou lentille seulement. Alternativement, on peut la former sur chaque face de l'organe formant verre ou lentille. L'épaisseur préférable de la couche supérieure dure peut être dans une gamme de 1 µm-100 µm.

Comme agent dur de revêtement employé pour la formation de la couche supérieure dure de la présente invention, un agent dur de revêtement à base de silicone, un agent dur acrylique polyfonctionnel de revêtement, un agent dur de revêtement à base de mélamine, un agent dur de revêtement à base d'uréthane, un agent dur de revêtement à base d'alkyde, un agent dur de revêtement à base d'un sol de silice ou un autre agent dur organique de revêtement peut être utilisé de préférence, en préférant particulièrement un agent dur de revêtement à base de silicone tel qu'un agent dur de revêtement de silicone ou un agent dur de revêtement d'un sol de silice.

Tout agent dur de revêtement de silicone peut être utilisé dans la présente invention, tant qu'il forme un organopolysiloxane, c'est-à-dire une structure multi-dimensionnellement réticulée par l'intermédiaire d'un silanol, par son auto-condensation par suite de l'hydrolyse d'un organoalcoxy silane comme le montre la formule réactionnelle suivante :

$$R_nSi(OR')_{4-n} \longrightarrow R_nSi(OH)_{4-n} \longrightarrow -\overset{|}{\underset{|}{Si}}-O-\overset{|}{\underset{|}{Si}}-$$

Afin d'améliorer la dureté de surface, il est généralement approprié d'employer un agent dur de revêtement qui contient des unités trifonctionnelles ou polyfonctionnelles supérieures de polysiloxane comme

$$R-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{Si}}-O- \quad \text{ou} \quad -O-\overset{\overset{O}{|}}{\underset{\underset{O}{|}}{Si}}-O-$$

Un tel agent dur de revêtement est également employé comme agent dur de revêtement préférable dans la présente invention. Dans les formules ci-dessus, R signifie un groupe fonctionnel organique tel que $-CH=CH_2$, $-\overset{O}{\underset{CH_2}{CH}}$, $-CH_2NH_2$, $-OOC-C(CH_3)=CH_2$, $-CH_2Cl$ ou $-CH_2SH$, un groupe actif pour condensation hydrolytique tel -H, -Cl ou -OH, ou un groupe résiduel d'hydrocarbure aliphatique ou aromatique, n indique un nombre entier de 2 ou moins et R' désigne un groupe résiduel d'hydrocarbure aliphatique ou aromatique ou analogue.

Comme agents durs spécifiques préférables de revêtement, on peut mentionner le méthyltriméthoxysilane, le tétraméthoxysilane, le phényltriméthoxysilane, le méthacryloxytriéthoxysilane, le γ-glycidoxypropyltriméthoxysilane, le γ-aminopropyltriéthoxysilane, le vinyltriméthoxysilane, le vinyl-tris(2-méthoxyéthoxy)silane, et autres. Il faut cependant garder à l'esprit le fait que l'agent dur de revêtement n'est pas nécessairement limité à ceux indiqués ci-dessus à titre d'exemple.

Le fait de prévoir la couche dure de revêtement dans la présente invention peut améliorer la résistance aux solvants et en même temps la dureté de surface pour augmenter la résistance à l'abrasion, c'est-à-dire la

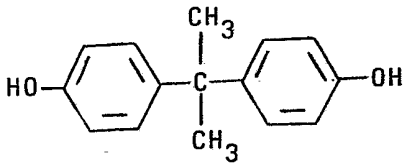
résistance aux rayures de manière significative bien que le verre soit un verre photochromique. Contrairement à d'autres composés photochromiques, les composés de spirooxazine de la formule générale (I) présentent d'excellentes fonctions dans des conditions telles qu'ils puissent contacter l'oxygène. Comme une couche supérieure dure à base de silicone d'un agent dur de revêtement de silicone ou d'un agent dur de revêtement d'un sol de silice a un degré élevé de transmittance de l'oxygène gazeux, elle permet au composé associé de spirooxazine de présenter ses effets photochromiques de manière appropriée dans l'organe formant verre associé ou couche photochromique. Lorsque le verre photochromique de cette invention est utilisé sur une extrêmement longue période de temps dans des conditions écologiques naturelles, il y a un changement possible par le fait que le composé de spirooxazine peut s'hydrolyser par suite de son contact avec l'humidité de l'air, la sueur de l'utilisateur et/ou analogues et la fonction photochromique du verre photochromique peut par conséquent être réduite. Le fait de prévoir une telle couche supérieure dure peut cependant encore améliorer sa résistance aux intempéries. L'épaisseur d'une telle couche supérieure dure à base de silicone peut être de 0,1 µm - 200 µm , de préférence de 0,5 µm - 100 µm.

Dans la présente invention, il est bien entendu possible d'utiliser deux des divers agents durs de revêtement ci-dessus décrits ou plus, en combinaison,ou de former une couche supérieure dure sous la forme d'un feuilletage composé de deux couches ou plus.

Aucune limite particulière n'est imposée sur le composé phénolique qui peut également être incorporé en même temps que le composé de spirooxazine dans la couche photochromique de cette invention. Le composé phénolique peut être soit un phénol monohydrique ou un phénol polyhydrique. Il peut de plus contenir un ou plusieurs noyaux de benzène comme le naphtol, au lieu d'un seul noyau de phénol. Il est inutile de dire que ces composés phénoliques

peuvent être substitués par des groupes alcoyles, des atomes d'halogène et/ou analogues.

Plus particulièrement, un phénol substitué en alcoyle tel que le p-tert-butylphényle, le 2,6-di-tert-butyl-4-méthylphénol ou le 2,4,6-tri-tert-butylphényle peut de préférence être utilisé en tant que composé phénolique. Par ailleurs, un composé phénolique de haute polarité d'un poids moléculaire élevé est généralement approprié pour dériver le photochromisme du composé de spirooxazine en particulier. Par exemple, le bisphénol A ayant la formule chimique suivante ou son dérivé est préféré.



Spécifiquement, il est préférable d'utiliser le bisphénol A, le tétrabromobisphénol A, le 2-(4-hydroxy-éthoxyphényl)-2-(4'-hydroxyphényl)propane est obtenu par suite de l'addition d'oxyde d'éthylène à l'un des deux groupes -OH ou analogues.

Des exemples de résines phénoliques utilisables dans la présente invention peuvent comprendre des résines obtenues par polycondensation entre des phénols comme le phénol, le crésol, le xylénol et la résorcine et des aldéhydes tels que le formaldéhyde, l'acétaldéhyde et le furfural ainsi que leurs résines modifiées. Par celles-ci, une résine phénolique obtenue à partir du phénol et du formaldéhyde est particulièrement préférée.

Lorsqu'une résine phénolique et/ou un composé phénolique sont incorporés, leur proportion totale peut être de 0,02-100 parties en poids, de préférence de 0,1-100 parties en poids pour 100 parties en poids de la résine dans la couche photochromique. Toute proportion inférieure à 0,02 partie en poids est trop faible pour

assurer le photochromisme de la couche photochromique à de hautes températures. Si la proportion totale est supérieure à 100 parties en poids, par ailleurs, l'allure d'altération de la couche photochromique à partir de son état coloré baisse.

Afin d'optimiser les effets de régulation de la lumière de la lentille photochromique résultante, un ou plusieurs des divers additifs appropriés comme des colorants, des absorbants des ultraviolets et des sensibilisateurs peuvent également être utilisés en combinaison avec le composé de spirooxazine dans la présente invention.

Aucune limite particulière n'est imposée sur un matériau qui doit être employé pour former un organe formant lentille ou verre en résine dans la présente invention. Il est possible d'utiliser, par exemple, un matériau employé traditionnellement en tant que matériau pour les verres en plastique comme un polyméthylméthacrylate, une résine de diéthylène glycol bis(allylcarbonate) (telle que "CR-39", dénomination commerciale), un polycarbonate ou du polystyrène; ou bien une résine à base de nylon, une résine à base de polyacroléine, une résine à base de méthacrylate aromatique substitué en brome ou analogue , qui a trouvé une utilité croissante ces dernières années et a un fort indice de réfraction.

Le verre photochromique de cette invention, qui est produit à la manière ci-dessus décrite, présente des effets de régulation de la lumière lors de son exposition à la lumière ou après enlèvement de la lumière. A la température normale de 25°C environ, et même à des températures encore plus élevées, il développe une couleur d'une densité suffisante et par ailleurs, ses allures de coloration et d'altération sont suffisamment élevées pour assurer son application pratique.

Les verres photochromiques de cette invention peuvent être utilisés en tant que lunettes de soleil, lunettes sur ordonnance, diverses lunettes de protection et autres, et sont par conséquent utiles.

EXEMPLES

La présente invention sera décrite ci-après en plus de détail par les exemples suivants. Il faut cependant garder à l'esprit que la présente invention n'est pas nécessairement limitée à ou par les exemples suivants.

EXEMPLE 1

1) Synthèse de la 1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)oxazine] :

On a dissous un mélange équimolaire de 1-nitroso-2-naphtol et de 1,3,3-triméthyl-2-méthylèneindoline dans l'éthanol. Tout en soufflant de l'azote gazeux, la solution résultante a été soumise au reflux pendant 2 heures. Après avoir retiré le solvant de la réaction, tel que de l'éthanol, le résidu a été repris dans l'acétone et la solution résultante dans l'acétone a alors été refroidie pour obtenir la 1,3,3-triméthylspiro- [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine] sous la forme de cristaux bruts. On les a recristallisés dans l'acétone pour obtenir le produit voulu sous la forme de cristaux marron clair .

2) Préparation d'une formule de résine pour la formation de couches photochromiques :

On a vigoureusement mélangé à la température ambiante 40 parties en poids de phényltriméthoxysilane, 7,6 parties en poids de méthylphényldiméthoxysilane, 45,6 parties en poids de tétraméthoxysilane et 100 parties en poids d'isopropanol, avec ensuite addition goutte à goutte de 35 parties en poids d'acide chlorhydrique à 0,05N. Le mélange résultant a été soumis à agitation pendant deux autres heures. L'agitation a alors été arrêtée et le mélange vieilli à température ambiante pendant 24 heures, pour ainsi obtenir une formule de résine de la formation des couches photochromiques.

3) Préparation d'une formule de revêtement et son enduction :

Dans 100 parties en poids de la formule de résine obtenue au processus 2) ci-dessus, on a dissous 1,7 parties

du composé de spirooxazine synthétisé dans le processus 1) ci-dessus, pour ainsi obtenir une formule de revêtement. La formule de revêtement a été enduite par la technique de pulvérisation sur un organe formant verre ou lentille dont le matériau était une résine de diéthylène glycol bis(allylcarbonate), "CR-39" (dénomination commerciale). Après avoir préséché l'organe formant verre enduit pendant 1 heure dans un séchoir à air chaud à 50°C, on l'a chauffé et durci pendant une nuit à 80°C pour obtenir un verre photochromique de cette invention. Le verre photochromique était un peu bleuâtre et transparent. Lorsque le verre photochromique a été exposé à un rayon ultraviolet d'une lampe d'inspection aux ultraviolets "Modèle UVL-21" (dénomination commerciale; fabriquée par UVP Inc.), une couleur bleue s'est instantanément développée . Lorsque le rayonnement du rayon ultraviolet a été arrêté, son altération a eu lieu rapidement et il a sensiblement regagné son état d'origine 9 minutes plus tard à 30°C. Par le fait ci-dessus, on a reconnu que le verre photochromique ci-dessus avait une allure élevée d'altération et d'excellents effets photochromiques.

EXEMPLE 2

Un verre photochromique de cette invention a été produit de la même manière qu'à l'exemple 1 à l'exception qu'à la préparation d'une formule de revêtement, on a également dissous 1,5 parties en poids de bisphénol A en même temps que 1,7 parties en poids du composé de spirooxazine. Le verre photochromique était également un peu bleuâtre et transparent.

Lorsque le verre photochromique a été exposé à 30°C à un rayon ultraviolet de la lampe d'inspection aux ultraviolets "Modèle UVL-21U(dénomination commerciale; fabriquée par UVP Inc.), une couleur bleue s'est instantanément développée. L'intensité de la couleur bleue atteignait environ le double de la couleur développée par le verre photochromique de l'exemple 1. Lorsque le rayonnement du rayon ultraviolet a été arrêté, son

altération a rapidement eu lieu pour revenir sensiblement à son état d'origine 9 minutes après à 30°C.

Par le fait ci-dessus, on a reconnu que même à une température atteignant 30°C, le verre photochromique ci-dessus présente une fonction de production de couleur extrêmement bonne et par ailleurs, a une allure élevée d'altération et par conséquent d'excellents effets photochromiques.

EXEMPLE 3

1) Synthèse de la 5-chloro-1,3,3-triméthylspiro-[indoline-2,3'-naphto[2,1-b](1,4)oxazine]:

On a dissous un mélange équimolaire de 1-nitroso-2-naphtol et d'iodure de 5-chloro-1,2,3,3-tétraméthylindole, en même temps que de la triéthylamine, en une quantité double de celle du 1-nitroso-2-naphtol, dans l'éthanol. Tandis que l'on soufflait de l'azote gazeux, la solution résultante a été soumise au reflux pendant 2 heures. Après avoir retiré le solvant de la réaction, c'est-à-dire l'éthanol, le résidu a été repris dans l'actétone et la solution résultante dans l'acétone a alors été refroidie pour obtenir de la 5-chloro-1,3,3-triméthylspiro[indoline-2,3'-naphto[2,1-b](1,4)-oxazine]sous la forme de cristaux bruts. On les a recristallisés dans l'acétone pour obtenir le produit voulu sous forme de cristaux marron clair.

2) Préparation d'une formule de revêtement et son enduction :

Dans 100 parties en poids de la formule de résine obtenue au processus 2) de l'exemple 1, on a dissous 1,7 parties en poids du composé de spirooxazine synthétisé dans le processus 1) ci-dessus pour produire une formule de revêtement. La formule de revêtement a été enduite par la technique de pulvérisation sur un organe formant verre dont le matériau était "CR-39". Après préséchage de l'organe formant verre enduit pendant 1 heure dans un séchoir à air chaud à 50°C, on a chauffé et durci pendant une nuit à 80°C pour obtenir un verre photochromique de cette invention. Le verre photochromique était un peu

bleuâtre et transparent. Lorsque le verre photochromique a été exposé à la lumière du soleil, une couleur bleue s'est instantanément développée. Lorsque le verre photochromique a alors été immédiatement placé dans un emplacement sombre, il est revenu sensiblement à son état incolore d'origine 9 minutes après à 30°C. On a ainsi pu reconnaître que le verre photochromique avait une allure élevée d'altération et d'excellents effets photochromiques.

EXEMPLE 4

Un verre photochromique de cette invention a été produit de la même manière qu'à l'exemple 3 à l'exception qu'à la préparation d'une formule de revêtement, on a également dissous 1,5 parties en poids de p-tert-butylphénol en même temps que 1,7 parties en poids du composé de spirooxazine. Le verre photochromique était un peu bleuâtre et transparent. Lorsque le verre photochromique a été exposé à la lumière du soleil, une couleur bleue s'est instantanément développée. L'intensité de la couleur bleue était bien plus importante , en comparaison avec la couleur développée par le verre photochromique produit à l'exemple 3. Lorsque le verre photochromique a alors été immédiatement placé dans un endroit sombre, il est revenu sensiblement à son état incolore d'origine 9 minutes après à 30°C. On a ainsi pu reconnaître que le verre photochromique avait une allure élevée d'altération et des effets photochromiques extrêment bons.

EXEMPLE 5

Dans 40 parties en poids d'isopropanol, on a dissous 1,0 partie en poids d'un composé de spirooxazine synthétisé à l'exemple 1, c'est-à-dire la 1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine]en même temps que 30 parties en poids d'un enduit de silicone du commerce "PH 39" (dénomination commerciale; produit de Toshiba Silicone Co., Ltd), pour ainsi obtenir une formule de revêtement. La formule de revêtement a alors été appliquée par la technique de pulvérisation sur un

organe formant verre dont le matériau était "CR-39". Après séchage de l'organe formant verre ainsi enduit à 50°C pendant 1 heure, une autre formule de revêtement qui avait été obtenue en diluant l'enduit "PH 39" à un volume double de son volume d'origine par de l'isopropanol a été enduite par la technique de pulvérisation. Le verre résultant a été séché de nouveau à 50°C pendant 1 heure.

Ensuite, le verre ci-dessus préparé a été enduit d'un agent de revêtement de silicone "TOSGUARD 505" (dénomination commerciale; produit de Toshiba Silicone Co., Ltd) par la technique d'immersion. Après son préséchage à 50°C pendant 1 heure, on l'a chauffé et durci pendant une nuit à 90°C pour obtenir un verre photochromique de cette invention. Ce verre photochromique était incolore et transparent.

Lorsque le verre photochromique a été exposé à la lumière du soleil, il a instantanément développé une couleur bleu foncé . Lorsqu'on l'a placé dans un emplacement sombre immédiatement après, son éclaircissement a rapidement eu lieu pour revenir complètement à son état incolore d'origine 5 minutes après à 30°C. On a ainsi pu reconnaître que le verre photochromique avait une allure élevée d'éclaircissement et d'excellents effets de régulation de la lumière.

EXEMPLE 6

Un verre photochromique de cette invention a été obtenu de la même manière qu'à l'exemple 5 à l'exception qu'à la préparation d'une formule de revêtement, on a dissous 1,0 partie en poids de tétrabromobisphénol A en même temps que 1,0 partie en poids du composé de spiro-oxazine et une formule obtenue en diluant "TOSGUARD 520" (dénomination commerciale; produit de Toshiba Silicone Co., Ltd) à une concentration de 30% avec de l'isopropanol a été utilisée en tant qu'agent de revêtement de silicone à la place de "TOSGUARD 505". Le verre photochromique était incolore et transparent.

Lorsque le verre photochromique a été exposé à

la lumière du soleil à 30°C, il a instantanément développé une couleur bleu foncé. En comparaison avec le verre photochromique préparé à l'exemple 5, l'intensité de la couleur bleue était supérieure au double. Lorsqu'on l'a placé dans un emplacement sombre immédiatement après , il est retourné sensiblement à son état incolore d'origine 5 minutes après à 30°C.

Du fait ci-dessus, on a pu reconnaître que même à 30°C, le verre photochromique présente une excellente fonction de développement de la couleur et par ailleurs son allure d'éclaircissement est élevée et par conséquent il présente d'extrêmement bons effets photochromiques.

EXEMPLE 7

Dans une solution de résine phénolique du commerce, "PLY-O-PHEN TD-447" (dénomination commerciale; produit de Dainippon Ink & Chemicals, Inc.), en une quantité de 100 parties en poids en termes de sa teneur en résine, on a dissous 1,5 parties en poids du composé de spirooxazine synthétisé à l'exemple 1, c'est-à-dire la 1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b](1,4)-oxazine] et 1,0 partie en poids de bisphénol A, avec ensuite addition de 100 parties en poids d'une solution d'un sol de silice "LOSCAL -1432" (dénomination commerciale; produit de Catalysts & Chemicals Industries, Co., Ltd; teneur en SiO_2: 30%) pour obtenir une formule de revêtement.

La formule de revêtement a été appliquée par la technique d'immersion sur un organe formant verre dont le matériau était "CR-39". L'organe formant verre ainsi enduit a été séché à 80°C pendant 5 heures pour ainsi obtenir un verre photochromique de cette invention. Ce verre photochromique était légèrement jaunâtre et transparent.

Lorsque le verre photochromique a été exposé à la lumière du soleil à 30°C, une couleur bleu foncé s'est instantanément développée. Il était par conséquent utile en tant que verre photochromique. Lorsqu'on l'a placé dans un emplacement sombre immédiatement après, il est

retourné sensiblement à son état incolore d'origine 10 minutes après à 30°C. Du fait ci-dessus, on a reconnu que même à 30°C, le verre photochromique présente une excellente fonction de développement de la couleur et par ailleurs son allure d'altération est élevée et il a par conséquent d'excellents effets photochromiques.

EXEMPLE 8

Dans 75 parties en poids d'une solution de résine époxy du commerce "EPONIX N° 1100 CLEAR" (dénomination commerciale; produit de Dai Nippon Toryo Co., Ltd), on a dissous 2,0 parties en poids du composé de spirooxazine synthétisé à l'exemple 1, c'est-à-dire 1,3,3-triméthyl-spiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)-oxazine] et 2,0 parties en poids de bisphénol A pour obtenir une formule de revêtement. La formule de revêtement a été appliquée par la technique d'immersion sur un organe formant verre dont le matériau était "CR-39". L'organe formant verre ainsi enduit a été séché à 60°C pendant 24 heures. Une solution, qui avait été préparée en diluant un agent de revêtement de silicone "TOSGUARD 520" (dénomination commerciale; produit de Toshiba Silicone Co., Ltd) à une concentration de 30% avec de l'isopropanol, a été de plus enduitesur le verre ci-dessus enduit par la technique d'immersion. Après préséchage du verre résultant à 50°C pendant 1 heure, on l'a chauffé et durci à 90°C pendant 2 heures pour obtenir un verre photochromique de cette invention.

Même avant application de la couche de revêtement avec l'agent de revêtement de silicone, le verre avait la couche dure supérieure d'une dureté de surface considérablement élevée du fait de l'utilisation de la résine époxy et par conséquent , le verre avait une utilité pratique en tant que verre photochromique. Une meilleure dureté de surface a cependant été impartie grâce à l'application de la couche de revêtement avec l'agent de revêtement de silicone.

Le verre photochromique obtenu ci-dessus était incolore et transparent. Lorsqu'on l'a exposé à la lumière du soleil à 30°C, une couleur bleu foncé s'est développée 3 secondes plus tard. Lorsqu'on l'a placé dans un emplacement sombre immédiatement après, il est revenu totalement à son état incolore d'origine 5 minutes après à 30°C. Du fait ci-dessus, on a pu reconnaître que même dans des environnements à de relativement hautes températures, le verre photochromique montre une excellente fonction de développement de couleur et par ailleurs, son allure d'éclaircissement est élevée et il a par conséquent d'excellents effets photochromiques.

EXEMPLE 9

Dans 100 parties en poids d'une solution d'un précurseur de résine époxy "EPONIX 1100" (dénomination commerciale ; produit de Dai Nippon Toryo Co., Ltd.), on a dissous 10 parties en poids de 5-chloro-1,3,3-triméthylspiro [indoline-2,3'-naphto [2,1-b] (1,4)oxazine] synthétisée à l'exemple 3 , avec ensuite sa dilution avec 100 parties en poids de méthyl éthyl cétone pour obtenir une formule de revêtement.

La formule de revêtement a été appliquée par la technique d'immersion sur un organe formant verre dont le matériau était "CR-39". L'organe formant verre ainsi enduit a été séché à 120°C pendant 3 heures pour former des couches photochromiques de 25 µm d'épaisseur, et ainsi préparer un verre photochromique.

Un agent dur de revêtement à base de silicone "X-12-1100" (dénomination commerciale; produit de Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.), a alors été enduit sur les couches photochromiques par la technique d'immersion. Après préséchage du verre résultant en le laissant reposer à la température ambiante pendant 30 minutes, on l'a chauffé et durci à 80°C pendant 3 heures pour obtenir des couches supérieures dures de 20 µm d'épaisseur, et préparer ainsi un verre photochromique de cette invention.

La dureté de surface du verre photochromique s'est révélée être de 3H en termes de l'échelle de dureté de crayon, montrant ainsi une excellente résistance à l'abrasion. Les divers solvants ne l'ont pas endommagé . Par ailleurs, il a présenté une fonction photochromique stable et excellente.

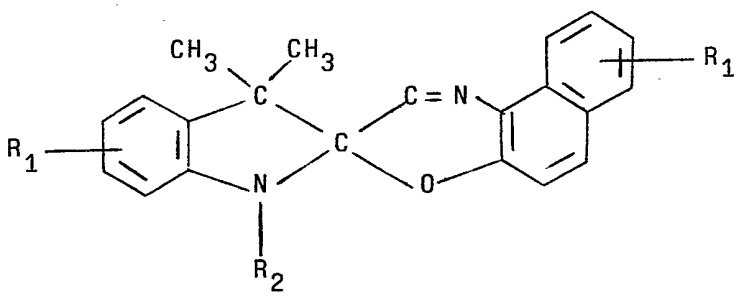
La durabilité du verre photochromique a été testée. En effet, un essai d'exposition accélérée a été entrepris au moyen de "SUPER LONG LIFE SUNSHINE WEATHEROMETER" (dénomination commerciale ; fabriqué par Suga Testing Machine Co., Ltd.) en utilisant le verre photochromique ci-dessus comme échantillon. On a pu confirmer que même après un temps écoulé de 80 heures, il conservait son état incolore et transparent et présentait sensiblement les mêmes effets photochromiques que ceux présentés au début.

REVENDICATIONS

1.- Verre photochromique caractérisé en ce qu'il comprend :

un organe formant verre fait d'une résine; et

une couche photochromique appliquée sur au moins une face dudit organe formant verre et formée d'une résine d'une structure réticulée tridimensionnelle, ladite résine formant une couche contenant un composé de spirooxazine représenté par la formule générale (I) qui suit :



(I)

où R_1 signifie un hydrogène ou un atome d'halogène ou un groupe cyano, alcoyle C_{1-6} ou alcoxy C_{1-6} et R_2 désigne un groupe alcoyle C_{1-6}, $-(CH_2)_n COOH$, $-(CH_2)_n CN$, un groupe arylalcoyle substitué ou $-(CH_2)_n COOR$ où R est un groupe alcoyle C_{1-6} et n indique un nombre entier de 1 à 4.

2.- Verre photochromique selon la revendication 1, caractérisé en ce que la résine formant une couche précitée contient de plus une résine phénolique et/ou un composé phénolique.

3.- Verre photochromique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé phénolique précité est un composé phénolique substitué en alcoyle.

4.- Verre photochromique selon la revendication 2, caractérisé en ce que le composé phénolique précité est le bisphénol A ou son dérivé.

5.- Verre photochromique selon l'une quelconque

des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce que la résine précitée formant une couche est une résine époxy.

6.- Verre photochromique selon l'une quelconque des revendications 1 ou 2, caractérisé en ce qu'il comprend de plus une couche supérieure dure à la surface de la couche photochromique.

7.- Verre photochromique selon la revendication 6, caractérisé en ce que la couche supérieure dure est une couche supérieure dure à base de silicone.