

19



Octrooiraad
Nederland

11 194614

12 C OCTROOI

21 Aanvraag om octrooi: 8301016

22 Ingediend: 22.03.1983

51 Int.Cl.⁷
**C09K9/02, C08K5/00, G03C1/73,
G02C7/10, G02B5/23**

30 Voorrang:
22.03.1982 US 0000360455

43 Ter inzage gelegd:
17.10.1983 I.E. 1983/20

44 Openbaargemaakt:
01.05.2002 I.E. 2002/05

47 Dagtekening:
03.09.2002

45 Uitgegeven:
01.11.2002 I.E. 2002/11

73 Octrooihouder(s):
**American Optical Corporation te Southbridge,
Massachusetts, Verenigde Staten van Amerika
(US).**

74 Gemachtigde:
Drs. A. Kupecz c.s. te 1000 HB Amsterdam.

54 Organisch fotochroom mengsel.

Organisch fotochroom mengsel

De onderhavige uitvinding heeft betrekking op een organisch fotochroom mengsel, bevattende ten minste één fotochrome verbinding met de structuurformule 1 van het formuleblad, waarin één van de groepen R_1 , R_2 en R_3 een waterstofatoom, een halogeenatoom of een lagere alkoxygroep voorstelt, terwijl de andere een waterstofatoom voorstellen, R_4 en R_5 een waterstofatoom, een lagere alkylgroep, een lagere alkoxygroep of een halogeenatoom voorstellen en R_6 een lagere alkylgroep voorstelt.

Een dergelijke fotochrome verbinding is bekend uit de Amerikaanse octrooipublicatie US-4.215.010. Voorwerpen welke zijn vervaardigd onder toepassing van die bekende fotochrome verbinding, zoals lenzen, zijn uitstekend bestand tegen lichtvermoeidheid. Toch is gebleken dat deze verbindingen op het gebied van lichtvermoeidheid niet in alle gevallen voldoen, zodat mengsels die deze verbindingen bevatten niet voor alle toepassingen geschikt zijn.

Het is daarom een doel een verdere verbetering van de bestandheid tegen lichtvermoeidheid te verschaffen, teneinde het toepassingsgebied van het fotochrome voorwerp te verbreden en de nuttige levensduur ervan te verhogen. Tevens is het een doel van de uitvinding om de bestandheid tegen lichtvermoeidheid van de fotochrome mengsels zoals genoemd in de aanhef te verbeteren zonder daarbij de kleurbaarheid door licht te hinderen.

De hiervoor genoemde doelen worden verkregen, doordat het mengsel een ultraviolet-stabilisator omvat, gekozen uit de klasse van verbindingen die geen ultraviolet absorberen, geen of weinig zichtbaar licht absorberen, en welke peroxide ontleden of aangeslagen toestanden quenchen, waarbij de ultraviolet-stabilisator zuurstof in de singlettoestand smooit. De toepassing van dergelijke ultraviolet-stabilisatoren is zeer ongebruikelijk. In tegenstelling tot de gebruikelijke ultraviolet-stabilisatoren, welke ultraviolet licht absorberen, doet de stabilisator volgens de uitvinding dat niet. Daarenboven wordt met de ultraviolet-stabilisator volgens de uitvinding het voordeel verkregen dat de lichtvermoeidheid van het fotochrome mengsel zeer sterk wordt verminderd. Met lichtvermoeidheid wordt het irreversibele ontledingsverschijnsel bedoeld, wat plaats vindt door herhaaldelijk blootstelling van licht van de fotochrome verbinding en waardoor fotochromisme wordt verloren.

Het is gebleken dat de volgens de uitvinding toegepaste ultraviolet-stabilisatoren met name licht in het spectrale traject van 400–300 nm niet absorberen. Daardoor hebben deze ultraviolet-stabilisatoren volgens de uitvinding geen nadelige invloed op de zogenoemde "fotodarkening" van de spiro-oxazine fotochrome verbindingen. Ook bij golflengtes boven 400 nm absorberen de onderhavige stabilisatoren geen of slechts zeer weinig licht. Dat is met name een groot voordeel wanneer kleurovereenstemming en hoge doorlating essentieel zijn, zoals op het gebied van ophthalmische lenzen.

UV-stabilisatoren volgens de uitvinding welke de voorkeur hebben, omvatten een complex van het Ni^{2+} -ion met een organisch ligand.

Met name wordt de voorkeur gegeven aan het Ni^{2+} -complex [2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)-fenolato](butylamine)]nikkel met formule 2 van het formuleblad, dat onder de merknaam Cyasorb UV 1084 door American Cyanamid Company op de markt wordt gebracht; nikkel-bis-[O-ethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)fosfonaat] met formule 3 van het formuleblad, dat onder de merknaam Irgastab 2002 door Ciba-Geigy Corporation op de markt wordt gebracht; nikkeldibutylthiocarbamaat met formule 4 van het formuleblad, dat onder de merknaam Rylex NBC door E.I. duPont de Nemours & Company op de markt wordt gebracht; bis[2,2'-thio-bis-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolato]nikkel met formule 5 van het formuleblad, dat onder de merknaam UV-Chek AM 101 door Ferro Corporation op de markt wordt gebracht.

De uitvinding strekt zich tevens uit tot een fotochroom voorwerp, omvattende:

- a) een doorzichtige gastheer uit kunststof;
- b) ten minste één organisch fotochroom mengsel volgens de uitvinding. In het bijzonder is een dergelijk fotochroom voorwerp een lens. Volgens een bijzondere voorkeur is een dergelijk voorwerp een ophthalmische lens. Een dergelijk voorwerp is zeer goed kleurbaar door licht en heeft een zeer lage lichtvermoeidheid. De levensduur ervan is zeer groot.

Overigens wordt gewezen op de Amerikaanse octrooipublicatie US-3.485.765. Daaruit is het bekend een Ni-n-butylaminechelaat van 2,2'-thio-bis(p-octylfenol) toe te voegen aan een spiro[indoline-benzopyran]verbinding (zie tabel VIII, verbinding 8 uit die publicatie). Ook de verbinding Cyasorb 1084 (verbinding volgens formule 3 van het onderhavige formuleblad) als toevoeging aan spiro[indoline-benzopyran]verbindingen is daaruit bekend. De toevoeging van die verbindingen verbetert de lichtvermoeidheid van de uit deze Amerikaanse publicatie bekende oxazinederivaten zonder de kleurbaarheid door licht daarvan te beïnvloeden. Het organische fotochrome mengsel volgens de onderhavige uitvinding is daaruit echter niet af te leiden, net zomin als de voordelen volgens de onderhavige uitvinding.

Ook wordt verwezen naar het artikel "Developments in polymer stabilisation", door Gerald Scott, volume 1 (1979). Daarin worden een aantal nikkelchelaten genoemd, welke kleurstoffen en polycyclische koolwaterstoffen doeltreffend quenchen. De algemeen in dit artikel beschreven organonikkel-chelaten vertonen echter een sterke absorptie in het zichtbare gebied van het spectrum en in vele gevallen ook in het UV-traject.

- 5 Op grond daarvan zijn die organonikkel-chelaten ongeschikt voor toepassing volgens de onderhavige uitvinding. Met name zijn zij niet geschikt voor toepassing als ooglenzen. Het artikel suggereert geenszins dat dergelijke chelaten de bestandheid tegen licht van spiro-oxazine fototrope verbindingen kunnen verbeteren.

De uitvinding wordt nu nader toegelicht aan de hand van de vergelijkende proeven A en B en de voorbeelden I-VI.

10

Vergelijkende proef A

Een serie celluloseacetaatbutyraat (CAB)-films werd gegoten uit 50 g van een oplossing van 10% CAB in dichloormethaan, welke tevens 100 mg 1,3,3,4,5- en 1,3,3,5,6-pentamethyl-9'-methoxy-spiro[indoline-2,3'-[3H]-naft[2,1-b][1,4]-oxazine], isomeermengsel en 50 mg antioxidant bevatte. De gebruikte antioxidanten

- 15 waren 2,4,6-tri-tert-butylfenol, 6-tert-butyl-2,4-dimethylfenol en N-fenyl-p-fenyleendiamine.

De vier CAB-films werden onderworpen aan blootstelling gedurende cycli van 20 h in een Fadeometer die was vervaardigd door Atlas Electric Devices te Chicago, U.S.A. Na vijf cycli van 20 h werd het fotochromisme van de CAB-films beproefd door deze gedurende 10 min te onderwerpen aan UV-activering met een Hg-lamp. Alle CAB-films verloren hun fotochromisme.

20

Vergelijkende proef B

Een serie CAB-films werd vervaardigd en beproefd overeenkomstig Vergelijkende proef A, met dien verstande dat gebruikelijke ultraviolet-licht-absorptiemiddelen werden gebruikt in plaats van de antioxidanten. De gebruikelijke ultraviolet-licht-absorptiemiddelen, die gebruikt werden, waren 2-hydroxy-4-

- 25 methoxybenzofenon (door American Cyanamid Company onder de merknaam Cyasorb UV 9 op de markt gebracht), 2,2'-dihydroxy-4-methoxybenzofenon (door American Cyanamid Company onder de merknaam Cyasorb UV 24 op de markt gebracht), en 2(2'-hydroxy-5'-methylfenyl)benzotriazool (door Ciba-Geigy Corporation onder de merknaam Tinuvin P op de markt gebracht).

- 30 Na blootstelling in de Fadeometer gedurende 5 cycli van 20 h had het controlemonster geheel zijn fotochromisme verloren. Zoals blijkt uit tabel A was de drie met gebruikelijke UV-absorptiemiddelen gedoteerde CAB-films het na 100 h blootstelling overgebleven percentage kleurbaarheid door licht klein vergeleken met de juist vervaardigde monsters. Tabel A laat tevens de vermindering van de kleurbaarheid door licht van de films vanwege het afschermingseffect door de gebruikelijke ultraviolet-licht-absorptiemiddelen zien.

35

TABEL A

Verbinding	Overgebleven kleurbaarheid door licht na 100 h blootstelling in de Fadeometer (%)	Vermindering van de kleurbaarheid door licht vanwege het afschermingseffect (%)
40 Cyasorb UV 9	18	8
45 Cyasorb UV 24	24	17
Tinuvin P	16	25

Voorbeeld I

- 50 Een serie CAB-films werd vervaardigd en beproefd overeenkomstig Vergelijkende proef A, met dien verstande, dat UV-stabiliserende Ni^{2+} -complexen werden gebruikt in plaats van de antioxidanten en dat de voor een van de Ni^{2+} -complexen, Rylex NBC, gebruikte hoeveelheid 0,25 gew.% was in plaats van de gebruikelijke 1 gew.%.

- 55 Na blootstelling in de Fadeometer gedurende 5 cycli van 20 h had het controlemonster zijn fotochromisme geheel verloren. Zoals blijkt uit tabel B vertoonden na blootstelling gedurende 20 h de met de Ni-complexen gedoteerde CAB-films nog goed fotochromisme in vergelijking met de juist vervaardigde monsters. Tevens is er een verwaarloosbare vermindering van de kleurbaarheid door licht van de films,

wanneer de ongebruikelijke UV-stabiliserende Ni-complexen worden gebruikt.

TABEL B

5	Verbinding	Overgebleven kleurbaarheid door licht na 100 h blootstelling in de Fadeometer (%)	Vermindering van de kleurbaarheid door licht vanwege het afschermingseffect (%)
10			
	Cyasorb UV 1084	68	verwaarloosbaar
	Irgastab 2002	54	verwaarloosbaar
	Rylex NBC	47	verwaarloosbaar
	UV-Chek AM 101	23	verwaarloosbaar
15	UV-Chek AM 105	33	verwaarloosbaar
	UV-Chek AM 126	59	verwaarloosbaar
	UV-Chek AM 205	63	verwaarloosbaar

20 Voorbeeld II

Een serie CAB-films werd vervaardigd en beproefd volgens voorbeeld I, met dien verstande dat 1,3,3-trimethyl-SO-kleurstof werd gebruikt in plaats van 1,3,3,4,5- en 1,3,3,5,6-pentamethyl-9'-methoxy-SO-kleurstof.

Zoals gebruikelijk verloor het controlemonster zijn fotochromisme binnen 100 h bij blootstelling in de

- 25 Fadeometer. Zoals blijkt uit tabel C vertoonden na blootstelling gedurende 100 h de met de Ni-complexen gedoteerde CAB-films nog goed fotochromisme vergeleken met de vers vervaardigde films.

TABEL C

30	Verbinding	Overgebleven kleurbaarheid door licht na 100 h blootstelling in de Fadeometer
	Cyasorb UV 1084	54
35	Irgastab 2002	34
	Rylex NBC	45
	UV-Chek AM 101	42
	UV-Chek AM 105	45
	UV-Chek AM 205	62
40		

Voorbeeld III

Een serie CAB-films werd vervaardigd en beproefd overeenkomstig Vergelijkende proef A, met dien verstande dat 1,3,3-trimethyl-5'-methoxy-SO-kleurstof werd gebruikt in plaats van 1,3,3,4,5- en 1,3,3,5,6-

- 45 pentamethyl-9'-methoxy-SO-kleurstof en dat Cyasorb UV 1084 werd gebruikt in plaats van een antioxidant. Na blootstelling in een Fadeometer gedurende 5 cycli van 20 h had het controlemonster zijn fotochromisme geheel verloren, maar vertoonde de film met Cyasorb UV 1084 nog goed fotochromisme.

Voorbeeld IV

- 50 Een serie films werd vervaardigd en beproefd overeenkomstig voorbeeld I, met dien verstande dat Plexiglas werd gebruikt in plaats van CAB en dat de films aan blootstelling in de Fadeometer gedurende 4 cycli van 20 h in plaats van 5 cycli werden onderworpen. Na 4 cycli had het controlemonster geheel zijn fotochromisme verloren, maar vertoonden alle films met de UV-stabiliserende Ni-complexen een goed fotochromisch effect.

Voorbeeld V

- Een serie films werd vervaardigd en beproefd overeenkomstig voorbeeld I, met dien verstande dat Lexan werd gebruikt in plaats van CAB, 1,3,3-trimethyl-SO-kleurstof werd gebruikt in plaats van 1,3,3,4,5- en 1,3,3,5,6-pentamethyl-9'-methoxy-SO, A, isomeermengsel, en de films onderworpen werden aan blootstelling in een Fadeometer gedurende 8 cycli van 20 h in plaats van de 5 cycli. De controle verloor geheel zijn fotochromisme, maar de films met UV-stabiliserende Ni-complexen vertoonden zelfs na blootstelling gedurende 160 h alle een goed fotochromisch effect.

Voorbeeld VI

- 10 In 20 g CR-39 werd 0,02 g UV-Chek AM 105 opgelost en 0,8 g di-isopropyl-peroxydicarbonaat, een katalysator, werd toegevoegd. Deze oplossing werd gebruikt voor het gieten van een CR-39-plaat met een dikte van 1,25 mm. Eveneens werd een controlemonster zonder het UV-Chek gegoten.
- De CR-39-platen met en zonder UV-Chek AM 105 werden ondergedompeld in een kleurstofbad dat het isomeermengsel van 1,3,3,4,5- en 1,3,3,5,6-pentamethyl-9'-methoxy-SO-kleurstof, isomeermengsel, bevatte.
- 15 De platen werden gedurende een cyclus van 20 h blootgesteld in een Fadeometer. Na acht van dergelijke cycli van 20 h had de controle 78% van de kleurbaarheid door licht verloren. De plaat met UV-Chek AM 105 verloor evenwel slechts 47%.

20 Conclusies

1. Organisch fotochrom mengsel, bevattende: ten minste één fotochrome verbinding met de structuurformule 1 van het formuleblad, waarin één van de groepen R_1 , R_2 en R_3 een waterstofatoom, een halogeenatoom of een lagere alkoxygroep voorstelt, terwijl de andere een waterstofatoom voorstellen, R_4 en R_5 een waterstofatoom, een lagere alkylgroep, een lagere alkoxygroep of een halogeenatoom voorstellen en R_6 een lagere alkylgroep voorstelt, met het kenmerk, dat het mengsel een ultraviolet-stabilisator omvat, gekozen uit de klasse van verbindingen die geen ultraviolet absorberen, geen of weinig zichtbaar licht absorberen, en welke peroxide ontleden of aangeslagen toestanden quenchen, waarbij de ultraviolet-stabilisator zuurstof in de singlettoestand smooit.
2. Mengsel volgens conclusie 1, met het kenmerk, dat de stabilisator een complex van het Ni^{2+} -ion met een organisch ligand is.
3. Mengsel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het Ni^{2+} -complex [2,2'-thio-bis-[4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolato](butylamine)]nikkel is.
4. Mengsel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het Ni^{2+} -complex nikkelbis-[O-ethyl(3,5-di-tert-butyl-4-hydroxybenzyl)]fosfonaat] is.
5. Mengsel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het Ni^{2+} -complex nikkeldibutylidithiocarbamaat is.
6. Mengsel volgens conclusie 2, met het kenmerk, dat het Ni^{2+} -complex bis[2,2'-thio-bis-4-(1,1,3,3-tetramethylbutyl)fenolato]nikkel is.
7. Fotochrom voorwerp omvattende:
 - a) een doorzichtige gastheer uit kunststof;
 - b) ten minste één organisch fotochrom mengsel volgens één der voorgaande conclusies.
8. Fotochrom voorwerp volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het voorwerp een lens is.
9. Fotochrom voorwerp volgens conclusie 7, met het kenmerk, dat het voorwerp een ophthalmische lens is.

Hierbij 1 blad tekening

FORMULEBLAD