ROYAUME DE BELGIQUE

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

# BREVET D'INVENTION

NUMERO DE PUBLICATION : 1006104A6

NUMERO DE DEPOT : 09301095

Classif. Internat. : G02B C09K C08F

Date de délivrance le : 10 Mai 1994

---

**Le Ministre des Affaires Economiques,**

Vu la Convention de Paris du 20 Mars 1883 pour la Protection de la propriété industrielle;

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l' arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 15 Octobre 1993 à 11H40 à l 'Office de la Propriété Industrielle

# ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : ENICHEM SYNTHESIS S.p.A.
Via Medici del Vascello 40, I-20138 MILANO(ITALIE)

représenté(e)(s) par : de KEMMETER François, CABINET BEDE, Place de l'Alma, 3 - B 1200 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes annuelles, pour : ARTICLES PHOTOCHROMES ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION.

INVENTEUR(S) : Girelli Daniele, Via D'Ovidio Francesco N. 3, I-20131 Milan (IT);Crisci Luciana, Via Statuto 2, I-20079 S. Angelo Lodigiano / Milan (IT);Allegrini Pietro, Via Europe 34, I-20097 S. Donato Milanese / Milan (IT)

PRIORITE(S) 16.10.92 IT ITA92MI2379

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs(s).

Bruxelles, le 10 Mai 1994
PAR DELEGATION SPECIALE :

NUYTS -
Directeur

DESCRIPTION

# ARTICLES PHOTOCHROMES ET PROCEDE POUR LEUR PREPARATION

La présente invention concerne des articles photochromes et un procédé pour leur préparation.

Plus spécifiquement, la présente invention concerne des articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques, ainsi qu'un procédé pour leur préparation.

Des composés phctochromes sont des substances qui possèdent la caractéristique de changer de couleur et/ou de degré de translucidité de manière réversible lorsqu'ils sont exposés à certains types de rayonnement électromagnétique et à la lumière du soleil et de revenir à leur cculeur et à leur degré de translucidité d'origine lorsque la source initiale de lumière est supprimée.

Il existe de nombreuses substances connues manifestant des caractéristiques photochromes, qui appartiennent à différents groupes de composés à la fois organiques et inorganiques tels que, par exemple, ceux décrits dans les textes "Photochromism" par G.H. Brown (éd.) volume III de la série Weissberger "Techniques of Crganic Chemistry", Wiley Interscience New York (1971) et dans "Photochromism : Molecules and Systems" par H. Durr

et H. Bouas-Laurent (éd.) volume 40 de la série "Studies in Organic Chemistry", Elsevier (1990).

Les composés photochromes organiques particulièrement connus comptent ceux appartenant aux groupes des spiro-indolino-oxazines, des spiropyranes et des chromènes.

Les composés susmentionnés sont capables de conférer des caractéristiques photochromes à des matières organiques polymérisées utilisées comme articles photochromes, comme décrit par exemple dans les brevets ci-après : US 3.562.172, US 3.567.605, US 3.578.602, US 4.170.567, US 4.215.010, US 4.342.668, EP 146.135, WO 85/02619, WO 89/07597, EP 134.633, EP 141.407, EP 245.020, ainsi que dans les demandes de brevets italiens : IT 21209 A/85, IT 22529 A/87, IT 22660 A/89, IT 19389 A/90 et MI 91 A 002038, toutes déposées par la demanderesse.

Une des applications les plus importantes des composés photochromes susmentionnés est leur utilisation dans le domaine optique.

En fait, divers procédés sont connus pour introduire des composés photochromes dans des matières définies en général comme du verre organique.

Les procédés décrits consistent par exemple à introduire une couche d'une matière appropriée contenant la substance photochrome, entre deux couches de verre organique. Toutefois ce procédé est laborieux et coûteux, et en plus, les produits finis, étant donné qu'ils sont composés de différentes matières qui adhèrent l'une à l'autre à l'aide d'adhésifs, ont tendance à perdre leur

unité structurelle ou, en tout cas, les bonnes caractéristiques du verre organique.

Un autre procédé consiste en une imprégnation superficielle du verre organique en plongeant le verre dans une solution de la substance photochrome dans un solvant organique à l'aide d'une technique similaire à celle de la teinture par immersion.

Les inconvénients liés à ce procédé résident dans l'utilisation de solvants organiques souvent inflammables, dans des temps d'immersion extrêmement élevés, avec l'éventualité d'une dégradation du verre organique lors du contact prolongé avec le solvant.

En variante, l'addition du composé photochrome peut être réalisée par transfert thermique comme décrit par exemple dans la demande de brevet européen EP 88202408-6 déposée par la demanderesse, ou encore par transfert en phase vapeur.

Toutefois, des inconvénients sont liés à ces procédés également. En fait, le composé photochrome reste dans les couches superficielles du produit fini et est par conséquent soumis à l'action dégradante d'agents atmosphériques.

En outre, étant donné que la résistance à la fatigue dépend de la concentration en composé photochrome, les techniques précitées d'imprégnation superficielle donnent des produits finis ayant une durée de vie limitée.

D'autres procédés consistent à disperser l'agent photochrome dans des peintures ou des résines qui sont

alors déposées à la surface de la lentille ou du verre organique en général. Les inconvénients mentionnés ci-dessus, quant au caractère laborieux, au coût élevé et aux performances limitées sont également liés à ces systèmes.

Par ailleurs, il est connu que des produits obtenus par polymérisation d'un monomère largement utilisé dans le domaine du verre organique, tel que le bis(allyl-carbonate) de diéthylèneglycol également désigné par les dénominations commerciales CR 39 ou RAV 7 de EniChem Synthesis, en présence d'un composé photochrome avec la concentration habituelle en catalyseur (3% en poids par rapport au mélange) n'exercent pas une activité photochrome étant donné la dégradation du principe actif.

La demande de brevet européen EP 227.337 révèle un procédé pour la préparation de produits finis photochromes composés de verre organique, à même d'éliminer les inconvénients de la technique connue.

Le procédé utilisé consiste à dissoudre le composé photochrome dans des monomères liquides tels que le diméthacrylate de triéthylèneglycol, et à préparer ensuite des lentilles photochromes par la technique de moulage.

Le moulage consiste à introduire le mélange dans un moule en présence d'un initiateur de polymérisation et ensuite, à chauffer la masse à une température appropriée pendant plusieurs heures.

Le procédé mentionné ci-dessus est avantageux étant donné que le verre organique devient photochrome au cours de sa préparation et, en outre, élimine les problèmes

liés à la position du principe actif en couches minces généralement à la surface du produit fini.

Toutefois, des inconvénients sont également liés à ce procédé. En fait, comme il est connu de l'homme de métier, la préparation de verre organique photochrome faisant appel au procédé ci-dessus pose des problèmes de production, tels que par exemple la séparation prématurée du produit fini par rapport au moule au cours de la polymérisation. En outre, les polymères acryliques utilisés ont une application limitée dans le domaine des lentilles ophtalmiques, en général à cause de leurs propriétés optiques médiocres (couleur).

En particulier, dans le cas du polyméthylméthacrylate, le faible indice de réfraction limite considérablement son utilisation dans le domaine des lentilles correctrices.

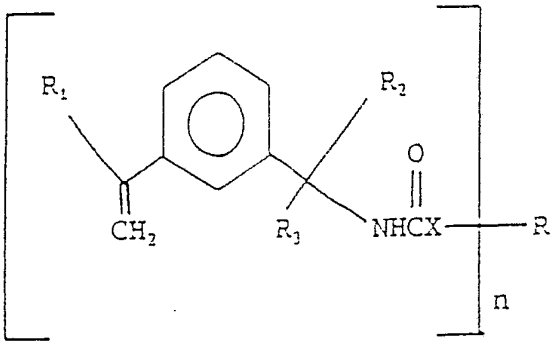
Un autre inconvénient tient au fait que, comme indiqué dans les exemples de comparaison, la technique de moulage ne permet pas d'obtenir des lentilles photochromes à indice de réfraction élevé en utilisant des mélanges du commerce.

La demanderesse a maintenant découvert un certain verre organique photochrome à indice de réfraction élevé obtenu avec la technique de moulage, qui supprime les inconvénients de l'état de la technique.

En conséquence, la présente invention concerne des articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques obtenus par la réticulation de compositions liquides qui peuvent

être polymérisées par des radicaux composés fondamentalement:

a) d'au moins une résine d'uréthane diluée dans un ou plusieurs composés réactifs du type acrylate et/ou méthacrylate et/ou styrène, correspondant à la formule présentant la structure (I) :



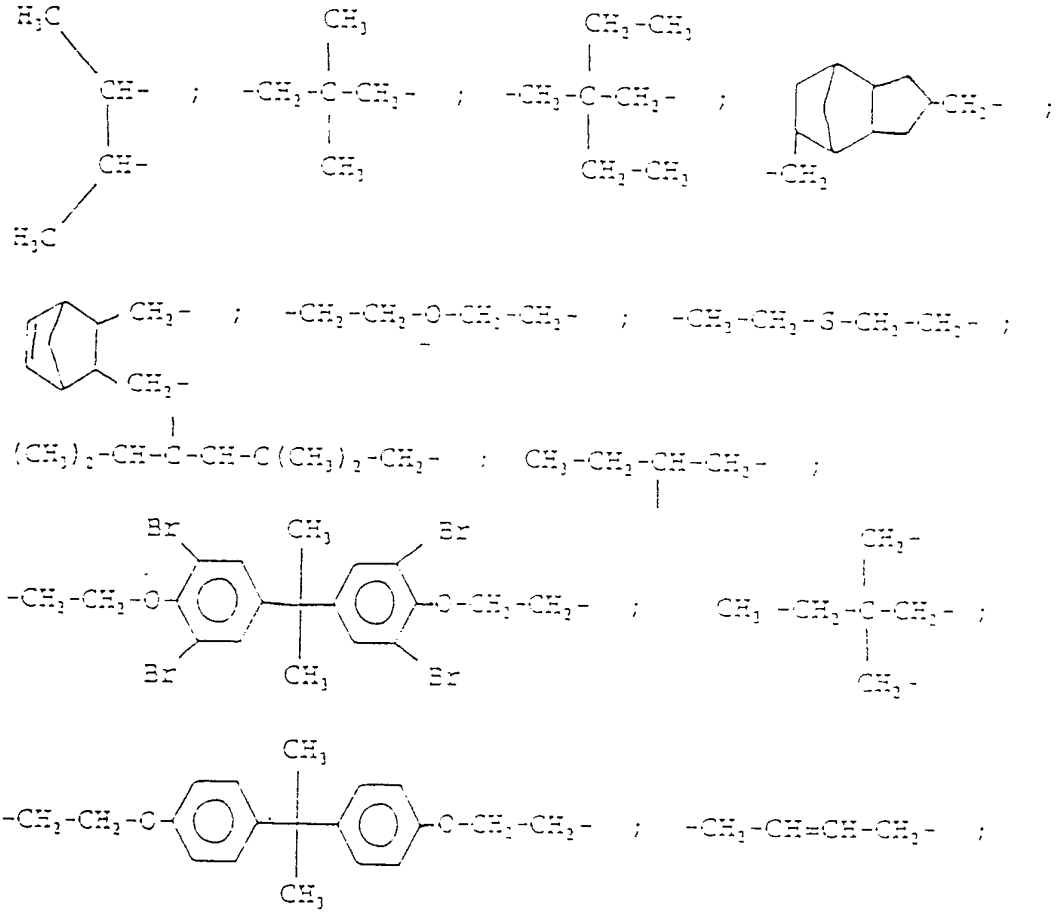
(I)

dans laquelle

- R représente un résidu alkyle ou cycloalkyle d'un glycol, d'un polyol, d'un polythiol, d'un dimercaptan, contenant de 2 à 19 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes de soufre ou d'oxygène;
- $R_1$, $R_2$ et $R_3$, identiques ou différents, représentent H ou $CH_3$;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre;
- n est égal à 2 ou 3;

b) d'au moins une substance photochrome choisie parmi celles appartenant aux groupes des spiro-indolino-oxazines, des spiropyranes et des chromènes.

Dans l'exécution préférée, la résine d'uréthane correspondant à la formule présentant la structure (I) est celle dans laquelle n est égal à 2, X représente un atome d'oxygène, R représente un radical bivalent possédant une des structures ci-après :



tandis que $R_1$, $R_2$ et $R_3$, identiques, représentent un groupe méthyle.

La résine d'uréthane correspondant à la formule présentant la structure (I) peut être aisément obtenue en faisant réagir deux moles d'un isocyanate répondant à la formule (II)

dans laquelle $R_1$, $R_2$ et $R_3$ ont la signification précitée, avec un glycol ou un dimercaptan correspondant à la formule présentant la structure (III) :

HX-R-XH (III)

où X, comme spécifié ci-dessus, correspond à un atome de soufre ou d'oxygène, et R a la signification définie ci-dessus.

En général, cette réaction est mise en oeuvre dans un laps de temps de l'ordre de 2 à 24 heures à une température entre 20°C et 120°C, en ajoutant le glycol ou le thiol (III) à l'isocyanate répondant à la formule (II), ou vice-versa.

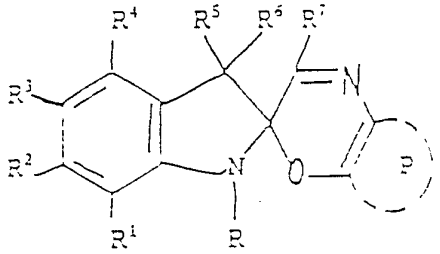
Pour accélérer la synthèse de la résine (I), des catalyseurs classiques généralement adoptés dans la synthèse des uréthanes peuvent être utilisés (Saunders and Frisch: "Polyurethanes Chemistry and Technology", Interscience, New York, 1964), tels que par exemple des dérivés organométalliques d'étain (laurate de dibutylétain), ainsi que des amines tertiaires ou encore leurs combinaisons. Les quantités de ces catalyseurs sont généralement de l'ordre de 0,01% à 1% en poids par rapport à la quantité des deux réactifs (II) et (III).

La réaction de formation de l'uréthane est exothermique et il est nécessaire de contrôler la température au cours de l'addition du glycol à l'isocyanate ou vice-versa. La gamme de température préférée se situe entre 60°C et 100°C.

Des exemples spécifiques de substances photochromes

appartenant au groupe des spiro-indolino-oxazines appropriées pour les objets de la présente invention sont par exemple celles décrites dans les brevets EP 245.020, EP 141.407, DE 3.602.087, US 4.215.010, DD 153.690, FR 2.647.789, EP 388.660 et dans les demandes de brevets ci-après EP 88202408-6, EP 90203216-8, IT MI 91 A 002038 déposée par la demanderesse.

Des exemples de substances photochromes préférées appartenant au groupe des spiro-indolino-oxazines selon la présente invention sont celles choisies parmi des composés répondant à la formule générale (IV) :



(IV)

dans laquelle :

a) R représente un atome d'hydrogène; un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe alkyle similaire $C_1$-$C_5$ substitué par 1-5 atomes d'halogène choisis parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, des groupes hydroxyle, des groupes alcoxy $C_1$-$C_5$, des groupes alkylcarboxyle $C_1$-$C_5$, des groupes cyano; un groupe alcényle $C_2$-$C_5$; un groupe phényle; un groupe benzyle;

b) $R^1$, $R^2$, $R^3$ et $R^4$, identiques ou différents, représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe alkyle similaire $C_1$-$C_5$

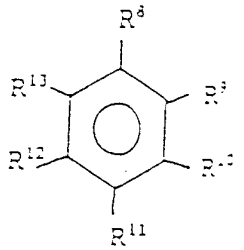
substitué par 1-5 atomes d'halogène choisis parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, des groupes hydroxyle, des groupes alcoxy $C_1$-$C_5$, des groupes alkylcarboxyle $C_1$-$C_5$, des groupes cyano; un groupe alcényle $C_2$-$C_5$; un groupe benzyle; un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode; un groupe hydroxyle; un groupe alcoxy $C_1$-$C_5$; un groupe amino; un groupe monoalkyl($C_1$-$C_5$)amino, un groupe dialkyl($C_1$-$C_5$)amino un groupe cycloalkyl ($C_3$-$C_{10}$)amino, un groupe pipéridino, pipérazino ou morpholino; un groupe carboxyle; un groupe carboxyalkyle $C_1$-$C_5$, un groupe carboxyalcényle $C_2$-$C_5$, un groupe amidocarboxyle, un groupe N-alkyl-($C_1$-$C_5$)-amidocarboxyle substitué, un groupe N,N-dialkyl($C_1$-$C_5$)amidocarboxyle substitué; un groupe cyano, un groupe nitro; un groupe sulfonique; un groupe alkyl($C_1$-$C_5$)sulfonique; un groupe trifluorométhanesulfonique; un groupe arylsulfonique choisi parmi les groupes benzènesulfonique, p-toluènesulfonique, p-chlorotoluènesulfonique; un groupe aryle choisi parmi les groupes phényle, biphényle, naphtyle; un groupe acyle du type alkylcétonique, arylcétonique ou benzylcétonique;

c) deux substituants successifs entre $R^1$ et $R^4$ peuvent représenter les positions de jonction avec d'autres cycles aromatiques, hétérocycliques ou quinoniques;

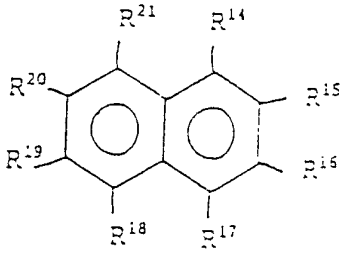
d) $R^5$ et $R^6$, identiques ou différents, représentent chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe phényle; ou bien $R^5$ et $R^6$, conjointement avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, représentent ensemble un groupe cycloalkyle $C_4$-$C_7$;

e) $R^7$ représente un atome d'hydrogène; un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe phényle; un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le chlore et le brome; un groupe alcoxy $C_1$-$C_5$; un groupe phénoxy;

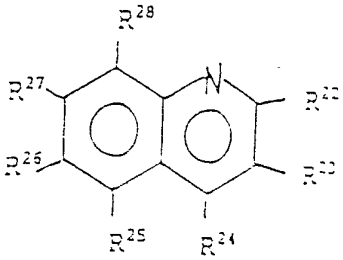
f) P représente un noyau aromatique monocyclique ou polycyclique du type benzénique, naphtalénique, quinoléinique, isoquinoléinique, coumarinique ou quinazolinique, qui peut être représenté respectivement par les formules (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X) :



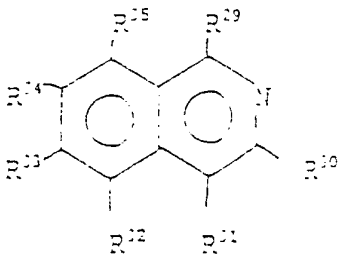
(V)



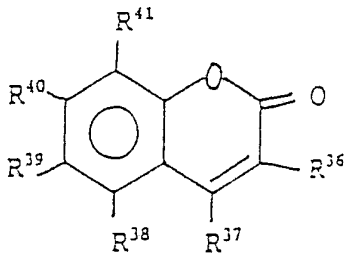
(VI)



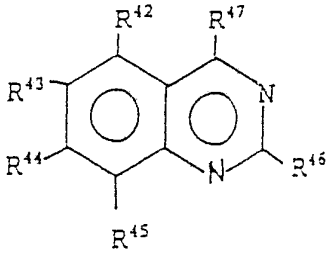
(VII)



(VIII)



(IX)



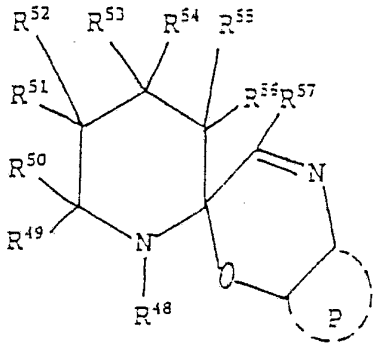
(X)

dans lesquelles :

- au moins deux substituants contigus entre $R^8$ et $R^{13}$, $R^{14}$ et $R^{21}$, $R^{22}$ et $R^{28}$, $R^{30}$ et $R^{35}$, $R^{36}$ et $R^{41}$, $R^{42}$ et $R^{47}$, représentent les positions de jonction avec le cycle oxazinique;

- les substituants restants de $R^8$ à $R^{47}$ représentent ce qui est décrit au point b).

En variante, dans la formule générale (IV) le cycle indolino peut être substitué par un cycle pipéridino comme représenté dans la formule générale (XI) ci-après :



(XI)

dans laquelle

- $R^{48}$ représente ce qui est décrit au point a);

- les substituants de $R^{49}$ à $R^{54}$ représentent ce qui est décrit aux points b) et c);

- $R^{55}$ et $R^{56}$ représentent ce qui est décrit au point d);

- $R^{57}$ représente ce qui est décrit au point e).

Des exemples spécifiques des substances photochromes appartenant au groupe des spiropyranes appropriées pour les objets de la présente invention sont par exemple celles décrites dans "Photochromism : Molecules and Systems" par H. Durr et H. Bouas-Laurent (éd.), volume 40, chapitre 8 de la série "Studies in Organic Chemistry", Elsevier (1990).

Des exemples spécifiques de substances photochromes appartenant au groupe des chromènes appropriées pour les objets de la présente invention sont par exemple celles décrites dans les brevets US 3.567.605, US 4.931.221 et EP 250.193.

La présente invention concerne également un procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques.

Un procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques comprend:

a) la préparation d'une composition liquide polymérisable par addition d'un ou de plusieurs composés réactifs du type acrylate et/ou méthacrylate et/ou styrène, d'une substance photochrome organique et d'un initiateur de polymérisation à une résine d'uréthane répondant à la formule (I);

b) la polymérisation de ladite composition liquide dans un moule ayant la forme de l'article désiré.

Dans l'étape (a), la résine d'uréthane est présente dans une quantité de 90% à 30%, de préférence dans une quantité de 70% à 55% en poids par rapport au poids de la composition liquide à polymériser. Les résines peuvent éventuellement être mélangées l'une à l'autre.

La composition liquide contient au moins un diluant réactif dans une quantité de 10% à 70%, de préférence de 30% à 45% en poids par rapport au poids de la composition liquide à polymériser.

Des diluants réactifs du type acrylate et/ou méthacrylate et/ou styrène, avec lesquels la résine (I) est diluée peuvent être mono-, bi- ou polyfonctionnels en ce qu'ils contiennent 1 ou 2 insaturations ou plus. Ceux-ci sont choisis dans les groupes de composés acryliques, méthacryliques et styréniques parmi ceux ayant un indice de réfraction élevé, une faible viscosité et de bonnes propriétés optiques.

Des exemples de diluants réactifs préférés selon la présente invention sont le styrène, le divinylbenzène, l'α-méthylstyrène, le (méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de phénoxyéthyle, le (méth)acrylate

d'isobutyle, l'éthylvinylbenzène, le 2-isopropényl-naphtalène, le (o, m, p)Cl-styrène, le (o, m, p)Br-styrène, etc. Les diluants réactifs peuvent éventuellement être mélangés l'un à l'autre.

La substance photochrome choisie parmi celles décrites ci-dessus est présente dans une quantité de 0,005% à 5%, de préférence de 0,01% à 2% en poids par rapport au total "résine d'uréthane + diluant réactif".

Des exemples spécifiques d'initiateurs de polymérisation appropriés pour les objets de la présente invention sont des peroxydes appartenant au groupe des peresters tels que le peroctoate de tert.-butyle; des percarbonates tels que le percarbonate de diisopropyle; des peroxydes diacylés tels que le peroxyde de dibenzoyle; ou encore des dérivés diazoïques tels que l'azo-bis-isovaléronitrile, l'azo-bis-isobutyronitrile.

Des initiateurs de polymérisation radicalaire peuvent être ajoutés à l'étape a) dans une quantité de 0,01 à 5%, de préférence de 0,1% à 2% en poids par rapport au total "résine d'uréthane + diluant réactif" lors de l'utilisation de peroxydes; de 0,001% à 0,5%, de préférence de 0,01% à 0,3% en poids lors de l'utilisation de dérivés diazoïques.

La composition liquide polymérisable de l'étape a) peut également contenir d'autres additifs tels que par exemple des colorants, des stabilisants UV qui n'interfèrent pas avec le procédé d'activation, des agents de démoulage, etc. Toutefois, leur pourcentage est relativement minime et n'excède pas 1% en poids par rapport au total "résine d'uréthane + diluant réactif".

A l'étape b), la composition liquide polymérisable de l'étape a) est versée dans un moule à noyau plein généralement réalisé en verre, dont la forme et les dimensions varient en fonction de la forme désirée de l'article final.

La polymérisation (réticulation) de la composition liquide ci-dessus est alors assurée et cette dernière durcit par voie thermique dans un laps de temps de 1 à 48 heures, de préférence de 6 à 24 heures, à une température de l'ordre de 40°C à 130°C, de préférence de 50°C à 120°C.

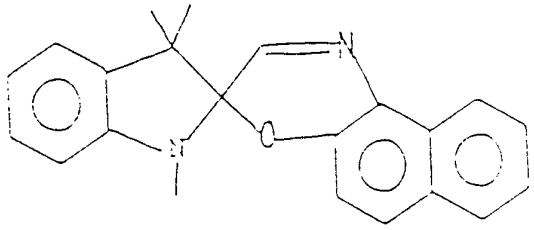
La polymérisation (réticulation) de la composition liquide ci-dessus pour obtenir du verre organique a généralement lieu en deux étapes différentes : au cours de la première étape, la composition à réticuler est chauffée dans le moule qui a la forme du produit final, à une température qui est inférieure de quelques dizaines de degrés à celle correspondant à une demi-vie de l'initiateur radicalaire de 10 heures. En général, la composition est maintenue à cette température pendant un laps de temps de 6 à 15 heures.

Au cours de la seconde étape, la composition est maintenue à une température supérieure de 30°C à 50°C à celle de la première étape et pendant un laps de temps de 1 à 6 heures.

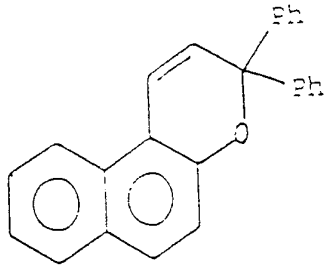
La réticulation des compositions est retardée par la présence d'oxygène et, par conséquent, un durcissement correct des formulations nécessite l'absence d'air.
Les exemples expérimentaux qui suivent sont une illustra-

tion de la présente invention et ne doivent la restreindre en aucune manière. Dans les exemples expérimentaux ci-après, les additifs photochromes mentionnés ci-dessous ont été utilisés seuls ou en mélange l'un avec l'autre:

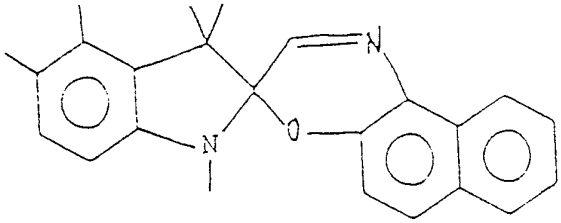
(A):

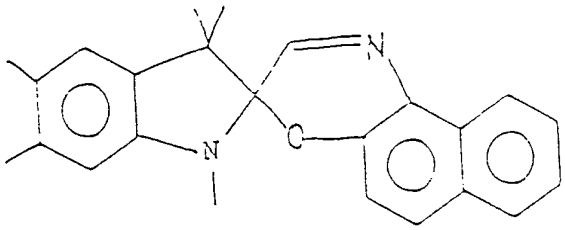


(B):

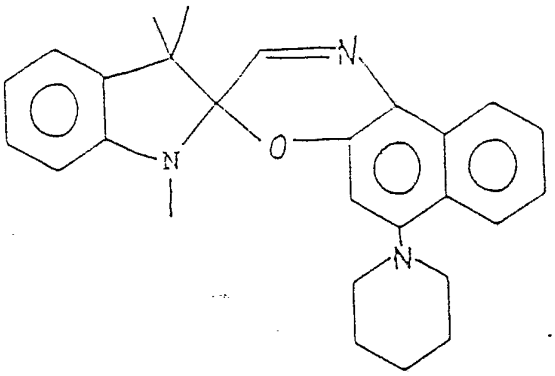



(C):

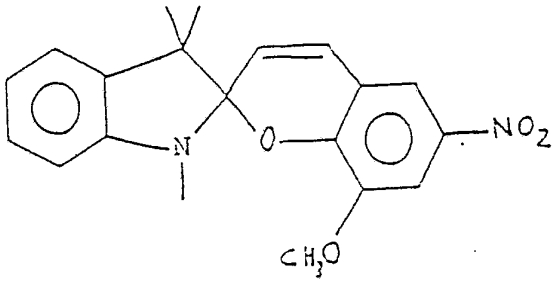




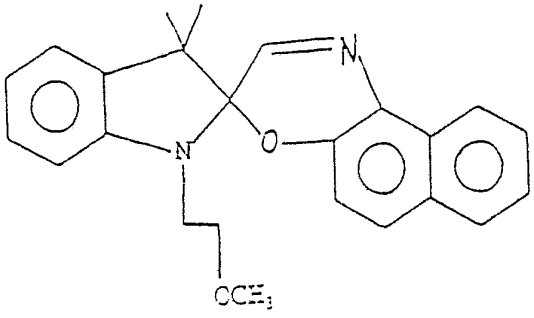
(D):



(E):



(F):



Le tableau 1 présente les quantités (% en poids) de la résine d'uréthane répondant à la formule (I), du diluant, du catalyseur et de l'additif photochrome utilisé dans les exemples 1 et 14 ci-dessous.

Le tableau 2 présente les valeurs de la coordonnée trichromatique Y correspondant à l'absorption à la lumière verte mesurée avec un spectrophotomètre UV VIS HP, modèle P452A. La coordonnée Y est proportionnelle au facteur de transmission en gardant à l'esprit le spectre de la sensibilité de l'oeil humain à la lumière visible.

Y désactivé représente la valeur de la coordonnée trichromatique obtenue sur l'article photochrome tel quel (lentille circulaire convexe ayant un diamètre de 7 cm et une épaisseur, constante sur toute la surface, de 2 mm); Y activé représente la valeur de la coordonnée trichromatique obtenue après exposition de l'article photochrome ci-dessus pendant 60 secondes à une lampe Philips UVA ayant un éclairement énergétique de 9 $W/m^2$ à une distance de 1 cm par rapport à la lampe.

EXEMPLE 1

34,05 g (0,1077 mole) de diéthoxylate de bisphénol A, 43,31 g (0,2155 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzyl-isocyanate (TMI) et 0,4 g de monométhyléther d'hydroquinone sont chargés dans un tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote, 10 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) étant ajoutés tout en agitant à température ambiante.

La suspension est agitée à une température qui n'est pas supérieure à 80°C, jusqu'à ce que l'absorption IR du groupe NCO ait disparu (bande à 2260 $cm^{-1}$), ce qui a généralement lieu après environ 2-3 heures.

La résine obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs est refroidie à 65°C et est diluée à cette température avec du styrène (47,8 g).

Un agent de démoulage est alors ajouté au mélange (résine + styrène) refroidi à température ambiante.

44,6 mg (0,33% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml d'acétone et 13,3 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 13,2 g du mélange obtenu comme décrit ci-dessus.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 3 heures et enfin à 90°C pendant 6 heures.

EXEMPLE 2

50 mg (0,48% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 10 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome (B) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 10,4 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 1.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pen

dant 3 heures et enfin à 90°C pendant 6 heures.

EXEMPLE 3

39,4 mg (0,33% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml d'acétone et 11,8 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome (C) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 11,7 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 1.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 3 heures et enfin à 90°C pendant 6 heures.

EXEMPLE 4

51 mg (0,45% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 11,2 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome (D) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 11,5 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 1.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 3 heures et enfin à 90°C pendant 6 heures.

EXEMPLE 5

47,5 mg (0,4% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 11,9 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome, correspondant à un mélange 70/30 d'additifs photochromes (C)/(D),

dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 11,6 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 1.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 3 heures et enfin à 90°C pendant 6 heures.

EXEMPLE 6

46,8 mg (0,4% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml d'acétone et 12 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome, correspondant à un mélange 50/50 d'additifs photochromes (B)/(C), dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 11,3 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 1.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 3 heures et enfin à 90°C pendant 6 heures.

EXEMPLE 7

31,6 g (0,1 mole) de diéthoxylate de bisphénol A, 40,2 g (0,2 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI) et 0,4 g de monométhyl-éther d'hydroquinone sont chargés dans un tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. 10 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) sont ajoutés tout en agitant à température ambiante.

La suspension est agitée à une température qui n'est pas supérieure à 80°C, jusqu'à ce que l'absorption IR du groupe NCO ait disparu (bande à 2260 $cm^{-1}$), ce qui a généralement lieu après environ 2-3 heures.

La résine obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs est refroidie à 65°C et est diluée à cette température avec du divinylbenzène (29,9 g) et du styrène (17,9 g).

Un agent de démoulage est alors ajouté au mélange (résine + divinylbenzène et styrène) refroidi à température ambiante.

55,2 mg (0,34% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 24,8 mg (0,15% en poids) d'additif photochrome, correspondant à un mélange 70/30 d'additifs photochromes (C)/(D), dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 16,3 g du mélange obtenu comme décrit ci-dessus.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 16 heures, à 80°C pendant 1 heure, à 90°C pendant 2 heures et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 8

50,5 mg (0,3% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml d'acétone et 11,2 mg (0,067% en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml d'acétone sont ajoutés à 16,6 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 7.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 2 heures, à 65°C pendant 16 heures, à 80°C pendant 1 heure, à 90°C pendant 2 heures et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 9

31,6 g (0,1 mole) de diéthoxylate de bisphénol A, 40,2 g (0,2 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI) et 0,4 g de monométhyl-éther d'hydroquinone sont chargés dans un tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. 10 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) sont ajoutés tout en agitant à température ambiante.

La suspension est agitée à une température qui n'est pas supérieure à 80°C, jusqu'à ce que l'absorption IR du groupe NCO ait disparu (bande à 2260 $cm^{-1}$), ce qui a généralement lieu après environ 2-3 heures.

La résine, obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs, est refroidie à 65°C et est diluée à cette température avec du (méth)acrylate de benzyle (24,3 g).

Un agent de démoulage est alors ajouté au mélange (résine + méthacrylate de benzyle) refroidi à température ambiante.

30 mg (0,3% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 6,8 mg (0,07% en poids) d'additif photochrome, correspondant à un mélange 70/30 d'additifs photochromes (C)/(D), dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 9,7 g du mélange obtenu comme décrit ci-dessus.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 2 heures et enfin à 90°C pendant 7 heures.

EXEMPLE 10

36,1 mg (0,28% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 25,6 mg (0,2% en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml d'acétone sont ajoutés à 12,7 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 9.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 2 heures et enfin à 90°C pendant 7 heures.

EXEMPLE 11

31,6 g (0,1 mole) de diéthoxylate de bisphénol A, 40,2 g (0,2 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI) et 0,4 g de monométhyl

éther d'hydroquinone sont chargés dans un tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. 10 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) sont ajoutés tout en agitant à température ambiante.

La suspension est agitée à une température qui n'est pas supérieure à 80°C, jusqu'à ce que l'absorption IR du groupe NCO ait disparu (bande à 2260 $cm^{-1}$,) ce qui a généralement lieu après environ 2-3 heures.

La résine, obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs, est refroidie à 65°C et diluée à cette température avec du styrène (38,6 g).

Un agent de démoulage est alors ajouté au mélange (résine + styrène) refroidi à température ambiante.

29,8 mg (0,24% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 12,6 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome (E) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 12,5 g du mélange obtenu comme décrit ci-dessus.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 2 heures et enfin à 90°C pendant 7 heures.

EXEMPLE 12

31,1 mg (0,25% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 5,9 mg (0,047% en pcids) d'additif photochrome (C) dis-

sous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 12,5 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 11.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 2 heures et enfin à 90°C pendant 7 heures.

EXEMPLE 13

31,6 g (0,1 mole) de diéthoxylate de bisphénol A, 40,2 g (0,2 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI) et 0,4 g de monométhyl-éther d'hydroquinone sont chargés dans un tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. 10 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) sont ajoutés tout en agitant à température ambiante.

La suspension est agitée à une température qui n'est pas supérieure à 80°C, jusqu'à ce que l'absorption IR du groupe NCO ait disparu (bande à 2260 $cm^{-1}$), ce qui a généralement lieu après environ 2-3 heures.

La résine, obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs, est refroidie à 65°C et diluée à cette température avec du divinylbenzène (38,6 g).

Un agent de démoulage est alors ajouté au mélange (résine + divinylbenzène) refroidi à température ambiante.

40,5 mg (0,35% en poids) de peroctoate de tert.-butyle (tBPO) dissous dans 0,5 ml de chlorure de

méthylène et 8,3 mg (0,07% en poids) d'additif photochrome (C) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 11,5 g du mélange obtenu comme décrit ci-dessus.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation, à 65°C pendant 15 heures, à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 2 heures et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 14

6,7 g (0,05 mole) de 1,2,6-hexanetriol, 30,15 g (0,15 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI) et 0,4 g de monométhyléther d'hydroquinone sont chargés dans un tricol de 250 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. 10 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) étant ajoutés tout en agitant à température ambiante.

La suspension est agitée à une température qui n'est pas supérieure à 80°C, jusqu'à ce que l'absorption IR du groupe NCO ait disparu (bande à 2260 $cm^{-1}$), ce qui a généralement lieu après environ 2-3 heures.

La résine, obtenue avec des rendements pratiquement quantitatifs, est refroidie à 65°C et diluée à cette température avec du styrène (15,8 g).

Un agent de démoulage est alors ajouté au mélange (résine + styrène) refroidi à température ambiante.

60 mg (0,75% en poids) de peroctoate de tert.-butyle (tBPO) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 10

mg (0,125% en poids) d'additif photochrome (F) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 8 g du mélange obtenu comme décrit ci-dessus.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation, à 65°C pendant 16 heures, à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 4 heures et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 15 (de comparaison)

12,2 g (0,025 mole) de tétramercaptoacétate de pentaérythritol (TMA) et 9,4 g (0,05 mole) de xylylène diisocyanate (XDI) en présence d'un agent de démoulage sont chargés dans un bicol de 50 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

10,6 mg (0,049% en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés au mélange maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 65°C pendant 16 heures, à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 2 heures et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 16 (de comparaison)

32,4 g (0,075 mole) de tétramercaptoacétate de pentaérythritol (TMA) et 24,9 g (0,1 mole) de triallylisocyanate en présence d'un agent de démoulage sont chargés dans un bicol de 100 ml équipé d'un thermo

mètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

45 mg (0,3% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) et 7,5 mg (0,05 % en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 15 g du mélange ainsi obtenu, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 3 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 1 heure, à 90°C pendant 1 heure et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 17 (de comparaison)

45 mg (0,3% en poids) d'azobisisobutyronitrile (AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 7,7 mg (0,05% en poids) d'additif photochrome (E) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 15 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 16, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 3 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 1 heure, à 90°C pendant 1 heure et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 18 (de comparaison)

36,6 g (0,3% en poids) d'azobisisobutyronitrile

(AIBN) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène et 6,1 mg (0,05% en poids) d'additif photochrome (C) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 12 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 16, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 50°C pendant 3 heures, à 65°C pendant 14 heures, à 80°C pendant 1 heure, à 90°C pendant 1 heure et enfin à 100°C pendant 2 heures.

EXEMPLE 19 (de comparaison)

21,6 g (0,05 mole) de tétramercaptoacétate de pentaérythritol (TMA) et 22,2 g (0,1 mole) d'isophoronediisocyanate (PDI) en présence d'un agent de démoulage et 20 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) sont chargés dans un bicol de 100 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

8 mg (0,05% en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 15,5 g du mélange ainsi obtenu, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 18 heures et enfin à 110°C pendant 4 heures.

EXEMPLE 20 (de comparaison)

6,6 mg (0,05% en poids) d'additif photochrome (E) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés à 13,5 g du mélange obtenu comme décrit à l'exemple 19, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 18 heures et enfin à 110°C pendant 4 heures.

EXEMPLE 21 (de comparaison)

7,2 g (0,016 mole) de tétramercaptoacétate de pentaérythritol (TMA), 3,35 g (0,016 mole) de diméthyl-m-isopropénylbenzylisocyanate (TMI) et 4,4 g (0,018 mole) de m-tétraméthylxylylènediisocyanate (TMXDI) en présence d'un agent de démoulage sont chargés dans un bicol de 50 ml à deux tubulures équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

14,6 mg (0,1% en poids) d'additif photochrome (D) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés au mélange ainsi obtenu, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 65°C pendant 16 heures, à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 6 heures et enfin à 100°C pendant 14 heures.

EXEMPLE 22 (de comparaison)

14,3 mg (0,096% en poids) d'additif photochrome (E) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés au mélange obtenu comme décrit à l'exemple 21, maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 65°C pendant 16 heures, à 80°C pendant 2 heures, à 90°C pendant 6 heures et enfin à 100°C pendant 14 heures.

EXEMPLE 23 (de comparaison)

17 g (0,05 mole) de diglycidyléther de bisphénol A, 9,8 g (0,02 mole) de tétramercaptopropionate de pentaérythritol (TMP) et 3,6 g (0,02 mole) d'anhydride méthyl-5-norbornène-2,3-dicarboxylique en présence d'un agent de démoulage et de 40 mg de catalyseur de dilaurate de dibutylétain (SnDBL) sont chargés dans un bicol de 50 ml équipé d'un thermomètre, d'un agitateur mécanique et d'une soupape pour l'azote. Le mélange est agité à température ambiante jusqu'à obtention d'un mélange homogène.

46 mg (0,15% en poids) d'additif photochrome (A) dissous dans 0,5 ml de chlorure de méthylène sont ajoutés au mélange maintenu sous agitation.

La solution est alors purgée, transférée dans un moule approprié et soumise à une réticulation à 90°C pendant 16 heures, à 110°C pendant 1 heure, à 130°C pendant 1 heure et enfin à 150°C pendant 2 heures.

**TABLE 1**

| exemple numéro | résine p/p % | diluant p/p % | catalyseur p/p % | additif photochrome p/p % |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 60 | 40 | 0.33 | 0.1 |
| 2 | 60 | 40 | 0.48 | 0.1 |
| 3 | 60 | 40 | 0.33 | 0.1 |
| 4 | 60 | 40 | 0.45 | 0.1 |
| 5 | 60 | 40 | 0.40 | 0.1 |
| 6 | 60 | 40 | 0.41 | 0.1 |
| 7 | 60 | 25<br>15 | 0.34 | 0.15 |
| 8 | 60 | 25<br>15 | 0.30 | 0.067 |
| 9 | 74 | 26 | 0.30 | 0.07 |
| 10 | 74 | 26 | 0.28 | 0.2 |
| 11 | 65 | 35 | 0.24 | 0.1 |
| 12 | 65 | 35 | 0.25 | 0.047 |
| 13 | 65 | 35 | 0.35 | 0.07 |
| 14 | 70 | 30 | 0.75 | 0.125 |

TABLE 2

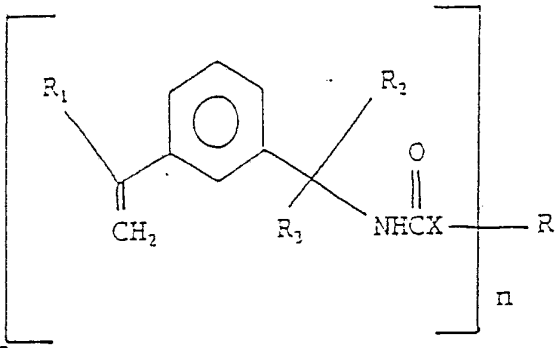
| exemple numéro | Y désactivé | Y activé | Δ Y | additif photochrome |
|---|---|---|---|---|
| 1 | 70.0 | 47.0 | 23 | (A) |
| 2 | 66.7 | 59.4 | 7.3 | (B) |
| 3 | 66.7 | 37.5 | 29.2 | (C) |
| 4 | 50.8 | 23.0 | 27.8 | (D) |
| 5 | 57.5 | 22.1 | 35.4 | (C)/(D) |
| 6 | 85.8 | 56.6 | 29.2 | (B)/(C) |
| 7 | 82.0 | 25.0 | 57.0 | (C)/(D) |
| 8 | 89.4 | 57.8 | 31.6 | (A) |
| 9 | 83.9 | 25.3 | 58.6 | (C)/(D) |
| 10 | 88.3 | 48.8 | 39.5 | (A) |
| 11 | 60.0 | 11.4 | 48.6 | (E) |
| 12 | 89.6 | 57.0 | 32.6 | (C) |
| 13 | 85.5 | 44.2 | 41.3 | (C) |
| 14 | 88.9 | 66.3 | 22.6 | (F) |
| 15 | 82.7 | 82.7 | 0 | (A) |
| 16 | 89.2 | 88.9 | 0.3 | (A) |
| 17 | 86.4 | 86.0 | 0.4 | (E) |
| 18 | 88.0 | 87.6 | 0.4 | (C) |
| 19 | 82.7 | 82.7 | 0 | (A) |
| 20 | 84.9 | 84.5 | 0.4 | (E) |
| 21 | 34.0 | 30.9 | 3.1 | (D) |
| 22 | 88.3 | 87.9 | 0.4 | (E) |
| 23 | 44.3 | 42.6 | 1.7 | (A) |

**REVENDICATIONS**

1. Articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques obtenus par la réticulation de compositions liquides qui peuvent être polymérisées via des radicaux composés fondamentalement:

a) d'au moins une résine d'uréthane diluée dans un ou plusieurs composés réactifs du type acrylate et/ou méthacrylate et/ou styrène, correspondant à la formule présentant la structure (I) :

(I):



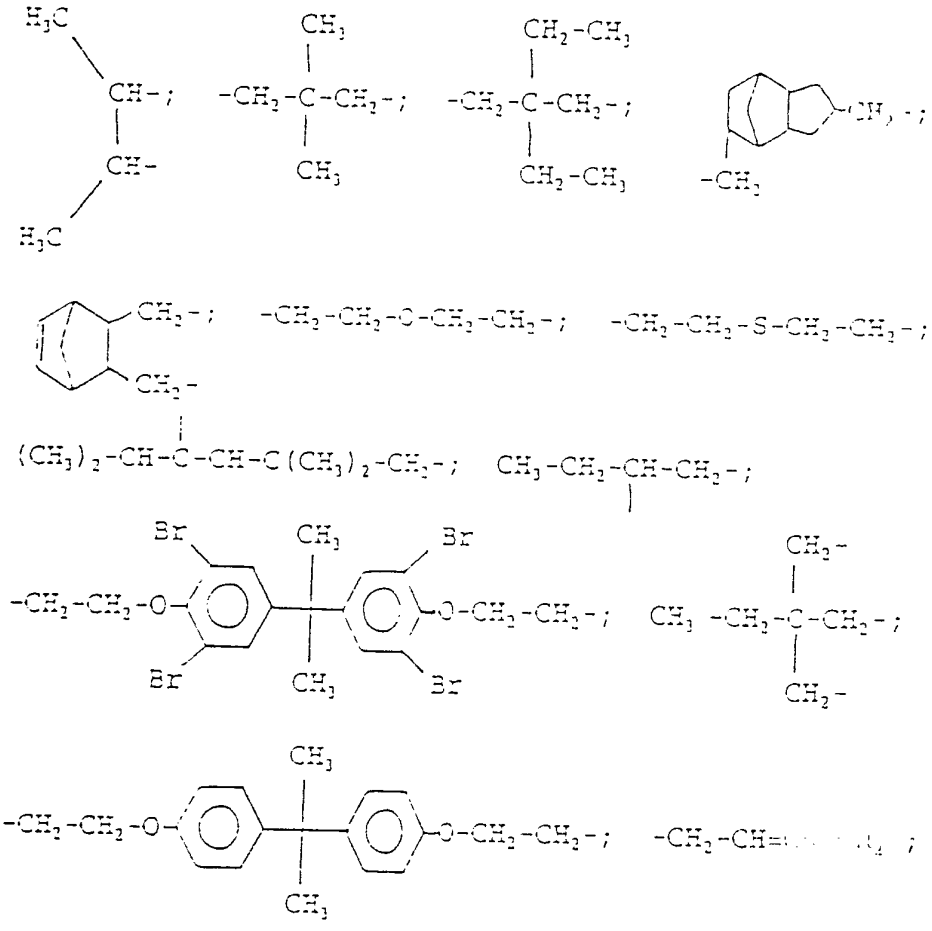
(I)

dans laquelle

- R représente un résidu alkyle ou cycloalkyle d'un glycol, d'un polyol, d'un polythiol, d'un dimercaptan, contenant 2 à 19 atomes de carbone et 1 ou 2 atomes de soufre ou d'oxygène;
- $R_1$, $R_2$ et $R_3$, identiques ou différents, représentent H ou $CH_3$;
- X représente un atome d'oxygène ou de soufre;
- n est égal à 2 ou 3;

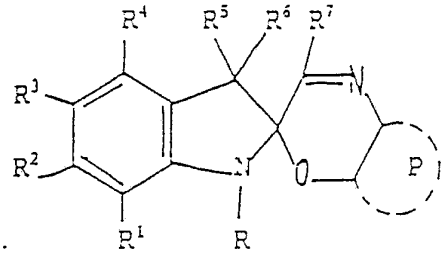
b) au moins une substance photochrome choisie parmi celles appartenant aux groupes des spiro-indolino-oxazines, des spiropyranes et des chromènes.

2. Articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon la revendication 1, dans lesquels la résine d'uréthane correspondant à la formule présentant la structure (I) est celle dans laquelle n est égal à 2, X représente un atome d'oxygène, R représente un radical bivalent possédant une des structures ci-après :



tandis que $R_1$, $R_2$ et $R_3$, identiques ou différents, représentent un groupe méthyle.

3. Articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon la revendication 1 ou 2, dans lesquels la substance photochrome est choisie parmi celles appartenant aux groupes des spiro-indolino-oxazines répondant à la formule générale (IV) :



(IV)

dans laquelle :

a) R représente un atome d'hydrogène; un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ similaire substitué par 1-5 atomes d'halogène choisis parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, des groupes hydroxyle, des groupes alcoxy $C_1$-$C_5$, des groupes alkyl($C_1$-$C_5$)carboxyle, des groupes cyano; un groupe alcényle $C_2$-$C_5$, un groupe phényle; un groupe benzyle;

b) $R^1$, $R^2$, $R^3$ et $R^4$, identiques ou différents, représentent, chacun indépendamment l'un de l'autre, un atome d'hydrogène, un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ similaire substitué par 1-5 atomes d'halogène choisis parmi le fluor, le chlore, le brome et l'iode, des groupes hydroxyle, des groupes alcoxy $C_1$-$C_5$, des groupes alkyl($C_1$-$C_5$)carboxyle, des groupes cyano; un groupe alcényle $C_2$-$C_5$; un groupe benzyle; un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le

chlore, le brome et l'iode; un groupe hydroxyle; un groupe alcoxy $C_1$-$C_5$; un groupe amino; un groupe monoalkyl ($C_1$-$C_5$)amino, un groupe dialkyl($C_1$-$C_5$)amino, un groupe cycloalkyle $C_3$-$C_{10}$, un groupe pipéridino, pipérazino ou morpholino; un groupe carboxyle; un groupe carboxyalkyle $C_1$-$C_5$, un groupe carboxyalcényle $C_2$-$C_5$, un groupe amido-carboxyle, un groupe N-alkyl($C_1$-$C_5$)amido-carboxyle substitué, un groupe N,N-dialkyl($C_1$-$C_5$)amido-carboxyle substitué; un groupe cyano, un groupe nitro; un groupe sulfonique; un groupe alkyl($C_1$-$C_5$)sulfonique; un groupe trifluorométhanesulfonique; un groupe arylsulfonique choisi parmi un groupe benzènesulfonique, p-toluènesulfonique, p-chlorotoluène-sulfonique; un groupe aryle choisi parmi un groupe phényle, biphényle, naphtyle; un groupe acyle du type alkylcétonique, arylcétonique ou benzylcétonique;

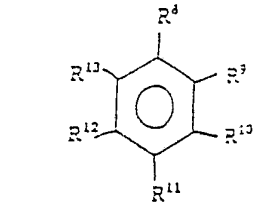
c) deux substituants consécutifs entre $R^1$ et $R^4$ peuvent représenter les positions de jonction avec d'autres cycles aromatiques, hétérocycliques ou quinoniques;

d) $R^5$ et $R^6$, identiques ou différents, représentent chacun indépendamment l'un de l'autre, un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe phényle; ou bien $R^5$ et $R^6$, conjointement avec l'atome de carbone auquel ils sont liés, représentent ensemble un groupe cycloalkyle $C_4$-$C_7$;

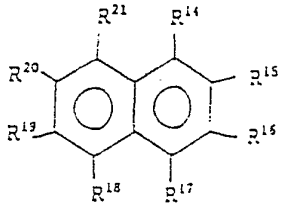
e) $R^7$ représente un atome d'hydrogène; un groupe alkyle $C_1$-$C_5$ à chaîne droite ou ramifiée; un groupe phényle; un atome d'halogène choisi parmi le fluor, le chlore et le brome; un groupe alcoxy $C_1$-$C_5$; un groupe phénoxy;

f) P représente un noyau aromatique monocyclique ou poly-

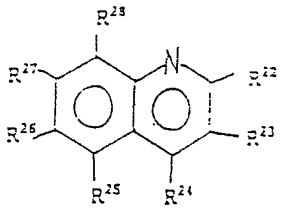
cyclique du type benzénique, naphtalénique, quinoléinique, isoquinoléinique, coumarinique ou quinazolinique, qui peut être représenté respectivement par les formules (V), (VI), (VII), (VIII), (IX) et (X) :



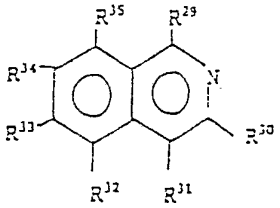
(V)



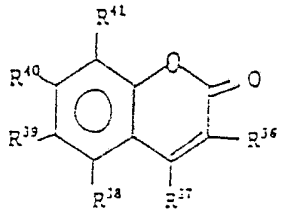
(VI)



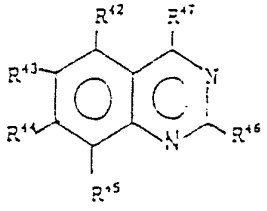
(VII)



(VIII)



(IX)



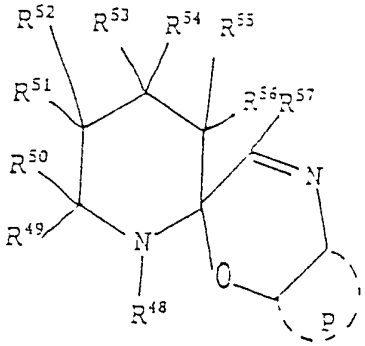
(X)

dans lesquelles :

- au moins deux substituants contigus entre $R^8$ et $R^{13}$, $R^{14}$ et $R^{21}$, $R^{22}$ et $R^{28}$, $R^{30}$ et $R^{35}$, $R^{36}$ et $R^{41}$, $R^{42}$ et $R^{47}$, représentent les positions de jonction avec le cycle oxazinique;

- les substituants restants de $R^8$ à $R^{47}$ représentent ce qui est décrit au point b).

4. Articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon la revendication 3, dans lesquels, dans la substance photochrome choisie parmi celles appartenant aux groupes des spiro-indolino-oxazines répondant à la formule générale (IV), le noyau indolinique peut être substitué par un noyau pipéridino répondant à la formule générale (XI) :




(XI)

dans laquelle :

- $R^{48}$ représente ce qui est décrit au point a);

- les substituants de $R^{49}$ à $R^{54}$ représentent ce qui est décrit aux points b) et c);

- $R^{55}$ et $R^{56}$ représentent ce qui est décrit au point d);

- $R^{57}$ représente ce qui est décrit au point e).

5. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon l'une quelconque des revendications précédentes, qui comprend:

a) la préparation d'une composition liquide polymérisable par addition d'un ou de plusieurs composés réactifs du type acrylate et/ou méthacrylate et/ou styrène, d'une substance photochrome organique et d'un initiateur de polymérisation à une résine d'uréthane répondant à la formule (I);

b) la polymérisation de ladite composition liquide dans un moule ayant la forme de l'article désiré.

6. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon la revendication 5, dans lequel, à l'étape a) la résine d'uréthane est présente dans une quantité de 90% à 30% en poids par rapport au poids de la composition liquide à polymériser.

7. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon la revendication 5 ou 6, dans lequel la composition liquide contient au moins un diluant réactif dans une quantité de 10% à 70% en poids par rapport au poids de la composition liquide à polymériser.

8. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon la revendication 7, dans lequel

les diluants réactifs du type acrylate et/ou méthacrylate et/ou styrène avec lesquels la résine (I) est diluée, peuvent être choisis parmi le styrène, le divinylbenzène, l'α-méthylstyrène, le (méth)acrylate de benzyle, le (méth)acrylate de phénoxyéthyle, le (méth)acrylate d'isobutyle, l'éthylvinylbenzène, le 2-isopropényl-naphtalène, le (o, m, p)Cl-styrène, le (o, m, p)Br-styrène ou leurs mélanges.

9. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon les revendications 5 à 8, dans lequel la substance photochrome est présente dans une quantité de 0,005% à 5% en poids par rapport au total "résine d'uréthane + diluant réactif".

10. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon les revendications 5 à 9, dans lequel les initiateurs de polymérisation sont des peroxydes appartenant aux groupes des peresters; des percarbonates; des peroxydes diacylés; ou des dérivés diazoïques.

11. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés photochromes organiques selon les revendications 5 à 10, dans lequel les initiateurs de polymérisation radicalaire peuvent être ajoutés dans une quantité de 0,01% à 5% en poids par rapport au total "résine d'urethane + diluant réactif" lorsqu'on utilise des peroxydes; entre 0,001% et 0,5% en poids lorsqu'on utilise des dérivés diazoïques.

12. Procédé pour la préparation d'articles en verre organique à indice de réfraction élevé contenant des composés

photochromes organiques selon la revendication 5, dans lequel la polymérisation (réticulation) de la composition liquide est effectuée dans un moule ayant la forme de l'article désiré pendant un laps de temps de 1 à 48 heures à une température entre 40°C et 130°C.