

Wirtschaftspatent

Erteilt gemäß § 5 Absatz 1 des Änderungsgesetzes zum Patentgesetz

ISSN 0433-6461

(11)

1563 72

Int.Cl.³ 3(51) C 09 K 9/00
C 09 K 9/02

MT FUER ERFINDUNGS- UND PATENTWESEN

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

1)	WP C 09 K / 227 607 7	(22)	13.02.81	(44)	18.08.82
----	-----------------------	------	----------	------	----------

- 1) siehe (72)
 2) REICHENBAECHER, MANFRED, DIPL.-CHEM.; GRUMMT, ULRICH-WALTER, DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; PAETZOLD, ROLAND, PROF. DR. RER. NAT. DIPL.-CHEM.; EPPERLEIN, JOACHIM, DR. DIPL.-CHEM.; DD;
 3) siehe (72)
 4) FRIEDR.-SCHILLER-UNI, DIR. F. F., BFN/S, 6900 JENA, AUGUST-BEBEL-STR. 4

4) PHOTOCHROME MEDIEN UNTER VERWENDUNG VON 1,4-2H-OXAZINEN UND SPIROPHENANTHRO-1,4-2H-OXAZINEN

17) 1,4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1,4-2H-oxazine, insbesondere Indolinospirophenanthro-1,4-2H-oxazine ($Y=CR_2; X=N-R$), 4,5,6-trithiazolinospirophenanthro-1,4-2H-oxazine ($Y=S; X=N-R$) und Benzdithiolino-1,4-2H-oxazine ($Y=X=S$) der allgemeinen Formeln, in denen R_1, R_2, R_3 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Nitro-, Cyan-, Dialkylamino-, Alkoxy-, Carbalkoxy-, Carbonsäuregruppen; R_4 Wasserstoff lang- oder kurzkettige Alkyl- oder Arylgruppen; Ar einen in p-Stellung durch folgende Gruppen substituierten Benzenkern: $N(Alkyl)_2$; $N(C_2H_4OH)(C_2H_4CN)$; $N(C_2H_4OH)_2$; $(C_2H_4CN)_2$; $N(CH_2)_4O$, -O-Alkyl bedeuten, erlauben auf Grund ihrer photochromen Eigenschaften mit bemerkenswert hoher Reversibilität, guter Lichttransparenz der nicht aktivierten Form, hoher Lichtempfindlichkeit, großer Wellenlängendifferenz zwischen der aktivierten und nicht aktivierten Form, in organischen Lösungsmitteln löslich oder in einer Polymermatrix molekulardispers oder als Suspension eingebettet, eine vielseitige Verwendung, beispielsweise als optische Filter, optische Schalter, Sonnen- und Strahlenschutzfolien, Sonnenbrillen. -Formeln -

1

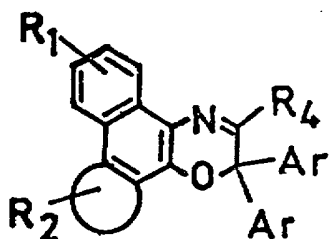
5

- 10 Photochrome Medien unter Verwendung von 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen

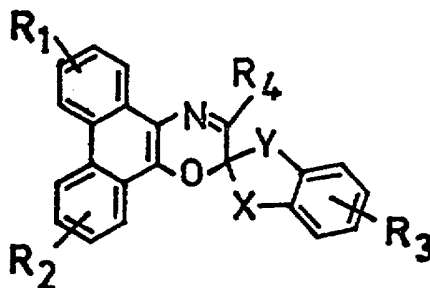
Anwendungsgebiet der Erfindung

- 15 Die Erfindung betrifft photochrome Medien unter Verwendung von 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen. Diese aktinischen Verbindungen können folgende allgemeine Strukturen besitzen:

20



25



- Verbindungen dieser Strukturen sind infolge der Möglichkeit der lichtinduzierten reversiblen Ringöffnung unter Ausbildung farbtiefer Azamerocyanine photochrom, d. h. sie ändern reversibel ihr Elektronenabsorptionsspektrum. Diese Änderung ist sowohl in kristalliner Form, in Lösung oder in fester Lösung (molekulardisperse Polymereinbettung oder Suspension) möglich. Diese Eigenschaften gestatten eine vielseitige Verwendung photochromer Verbindungen als photo- bzw. reprographische Medien, innere und äußere optische Filter und Schalter, Folien, Sprays, als reversibel arbeitende Sonnen- und Strahlenschutzfolien und vielem anderen mehr.

40

1 Die erfindungsgemäßen 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-
1.4-2H-Oxazine zeichnen sich neben großen spektralen Ände-
rungen, Farbreinheit und relativ hoher Empfindlichkeit ins-
besondere durch eine bemerkenswert hohe Reversibilität aus.
Auf Grund dieser hohen Reversibilität besitzen die erfindungs-
5 gemäßen 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine für
eine Anwendung als optische Filter und Schalter, für Sonnen-
und Strahlenschutzfolien sowie Sonnenbrillen günstigere
Eigenschaften als die bisher bekannten photochromen Systeme.

10

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

Es gibt zwar eine Vielzahl von Patenten für die Verwendung
photochromer Verbindungen als optische Filter und Schalter,
15 Sonnen- und Strahlenschutzfolien sowie Sonnenbrillen (siehe
beispielsweise: H.G. Brown, Photochromism, Wiley-Int. (1971);
G.H. Dorion, A.F. Wiebe, Photochromism: Optical and Photogra-
phic Applications, Focal Press, London (1970)), doch besitzen
diese patentierten Verbindungen den Nachteil einer nur be-
20 grenzten Reversibilität, d. h. das System ist bereits nach
wenigen Zyklen infolge Nebenreaktionen ermüdet. Dieser Nach-
teil wird mit den erfindungsgemäßen 1.4-2H-Oxazinen und Spiro-
phenanthro-1.4-2H-oxazinen weitgehend beseitigt.

Die erfindungsgemäßen 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-
25 1.4-2H-oxazine sind bisher noch nicht in Patenten erfaßt.

Vorteilhafterweise stehen durch die Anwesenheit eines Phenanth-
renkerns in diesen Verbindungen im Gegensatz zu den bereits be-
kannten Spironaphtho-1.4-2H-oxazinen mannigfaltigere Vertreter
mit günstigeren Gebrauchseigenschaften, insbesondere im Hin-
30 blick auf eine Optimierung der Löslichkeit, der Wellenlängen-
differenz zwischen der aktivierten und nicht aktivierten Form,
der Zyklenzahl, der Empfindlichkeit, der Rezeptorverträglich-
keit in polymeren Bindemitteln und der erreichbaren optischen
Dichte.

35

1 Ziel der Erfindung

Das Ziel der Erfindung besteht darin, durch die Verwendung von 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen, die eine lichtinduzierte thermisch reversible Ringöffnungs-/

5 schlußreaktion unter Ausbildung farbtiefer Azamerocyanine mit außerordentlich geringer Ermüdung eingehen können, optische Filter und Schalter, Sonnen- und Strahlenschutzfolien, sowie Sonnenbrillen mit besonders günstigen Gebrauchswerteigenschaften zu ermöglichen.

10

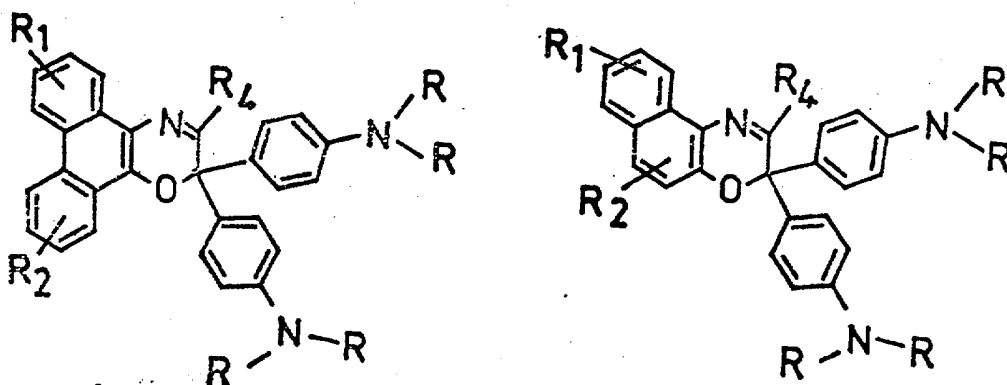
Darlegung des Wesens der Erfindung

Die bisher für diese Anwendungszwecke vorgeschlagenen Verbindungen wie Spiropyrane, Spirobipyrane, Anile, Azine, 15 Dihydropyrene, Fulgide u. a. sind solche photochromen Verbindungen, die nachteiligerweise nur durch aufwendige Synthesen darstellbar sind, oder die Änderung des Elektronenabsorptionsspektrums ist nur gering, oder sie erfolgt in einem ungünstigen Spektralbereich, oder eine der beiden photochromen 20 Formen ist bei Raumtemperatur zu wenig beständig, oder die spektralen Änderungen erfolgen für einen erforderlichen schnellen Wechsel zu langsam, oder aber die Reversibilität des Systems ermüdet zu schnell.

Es wurde gefunden, daß diese Nachteile weitestgehend eingeschränkt werden, indem man 1.4-2H-Oxazine, vorzugsweise 25 2.2'-Bis(p-dialkylaminophenyl)-phenanthro-1.4-2H-oxazine, 2.2'-Bis(p-dialkylaminophenyl)-naphtho-1.4-2H-oxazine der Formeln

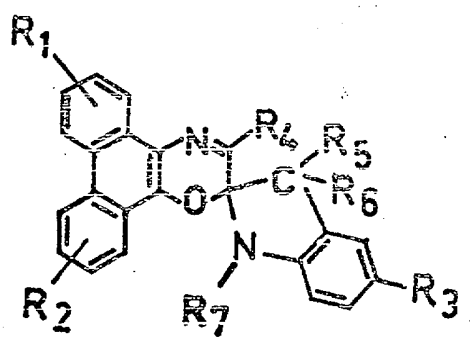
30

35



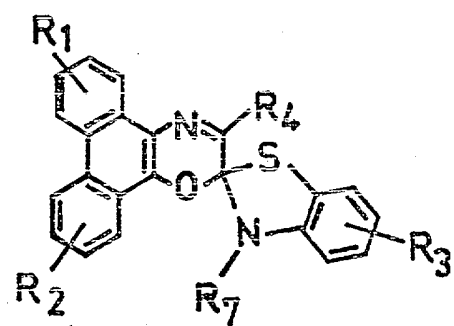
1 oder Indolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazine, insbesondere solche der Formel

5



oder Benzthiazolino-1.4-2H-oxazine, insbesondere solche der Formel

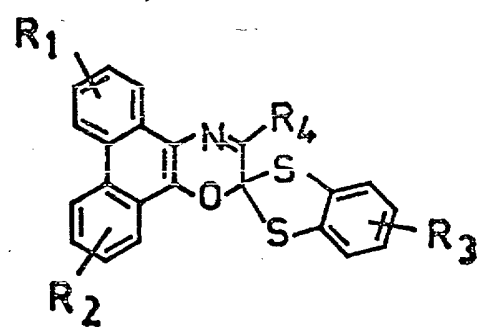
10



15

oder aber Benzdithiolinospirophenanthro-1.4-2H-oxazine, insbesondere solche der Formel,

20



25

in denen

- R₁, R₂, R₃ Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Nitro-, Cyan-, insbesondere löslichkeitsfördernde Dialkylamino-, Alkoxy-, Carbalkoxy-, Carbonsäuregruppen;
- R₄, R₇ Wasserstoff, lang- oder kurzkettige Alkyl- oder Arylgruppen;
- R₅, R₆ Alkylgruppen

30

bedeuten,

einzelnen oder im Gemisch in organischen Lösungsmitteln löst oder in eine Polymermatrix molekulardispers oder aber als Suspension einbettet. Als hervorragend günstig haben sich als Trägermaterialien für die erfindungsgemäßen Oxazine und Spirooxazine beispielsweise Polyvinylacetat, Polyacryl, Polyvinylbutyrat,

35

1 Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Celluloseazetat er-
wiesen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen können auch mit
einer optisch klaren Polymerverbindung vermischt und dann
als Film oder Linse geformt werden oder als photochrome
Schicht auf Glas (z.B. Linsen) oder als Schicht auf mit Weiß-
5 pigment vorbeschichtetes Papier aufgebracht werden. Man er-
hält auf diese Weise photochrome Medien mit bemerkenswert hoher
Reversibilität (Zyklenzahlen > 30), vorzugsweise im Bereich
350 - 400 nm, die als optische Filter und Schalter oder als
Sonnen- und Strahlenschutzfolien sowie Sonnenschutzbrillen
10 mit besonders guten Gebrauchseigenschaften verwendet werden
können.

Die farblosen bis schwach gelben Lösungen bzw. festen Lösungen
verfärben sich bei Bestrahlung mit UV-Licht oder durch Tempe-
raturerhöhung oder aber bei Kontakt mit sauren Trägersubstan-
15 zen wie Kieselgel intensiv blau bis grünblau. Die vorher farb-
tiefen Lösungen können mit sichtbarem Licht geeigneter Wellen-
länge reversibel entfärbt werden.

Von besonderer technischer Bedeutung sind diese Systeme, die
sich reversibel von farblos/schwach gelb bei Bestrahlung mit
20 UV-Licht (z.B. Sonneneinwirkung) intensiv blau/grünblau ver-
färben. Auf diese Weise können insbesondere mittels den er-
findungsgemäßen Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen beispielsweise
Sonnen- und Strahlenschutzfolien hoher Reversibilität herge-
stellt werden. Unter UV-Lichteinfluß verfärben sich die erfin-
25 dungsgemäßen 1.4-2H-Oxazine bzw. Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine
im Verhältnis zur Lichtintensität in einer Polymermatrix ge-
nügend schnell, und wenn Lichteinwirkung nicht mehr vorhanden
ist, erfolgt Ausbleichung. Dieser Prozeß kann vielfach wieder-
holt werden, ohne daß irgendwelche Ermüdungen festgestellt
30 werden können. Die Anwendung der 1.4-2H-Oxazine ist dann von
Nutzen, wenn der Ausbleichprozeß sehr schnell vorsichgehen
muß. Je nach den Substituenten R_1 kann das thermische Aus-
bleichen nach erfolgter lichtinduzierter Verfärbung zwischen
Millisekunden und Sekunden ermöglicht werden.

1 Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele sollen die Anwendung der
 1.4-2H-Oxazine und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine als
 photochrome Medien erläutern, ohne sie in irgend einer Wei-
 5 se einzuschränken.

Beispiel 1

Eine gesättigte Lösung von 2.2'-Bis(p-dimethylaminophenyl)-
 10 phenanthro-1.4-2H-oxazin in monomerem Methacrylsäuremethy-
 ester wird ohne Zusatz von Startern in einer Glasampulle durch
 mehrtägiges Temperieren auf 40 bis 50°C im Trockenschrank poly-
 merisiert. Aus dem entstandenen glasklaren Polymerblock wird
 ein Stab von einigen cm Länge und ca. 1 cm Durchmesser ge-
 15 dreht und poliert. Dieser zeigt, gemessen mit Hilfe der Blitz-
 lichtphotolyse, bei polychromatischer Bestrahlung Photochromie
 von farblos nach blau. Die thermische Entfärbung erfolgt
 biezponentiell mit Lebensdauern von 0,5 und 40 s bei Raum-
 temperatur.

20

Beispiel 2

Eine in Toluol gesättigte Lösung von 1.3.3'-Trimethylindoli-
 25 no-spiro-6.11-dinitrophenanthro-1.4-2H-oxazin wird im Volumen-
 verhältnis 1 : 3 mit einer 30%igen Lösung von Polystyrol in
 Toluol gemischt. Es werden 0,7 % Phthalsäurediethylester als
 Weichmacher hinzugefügt, und mit dem homogenen Gemisch werden
 Terephthalsäurepolyesterfolien beschichtet (10 - 20 nm). Nach
 30 Trocknen der Schichten bei Raumtemperatur bleiben glasklare
 Folien zurück, die einen leichten bläulichen Schleier zeigen,
 der durch Bestrahlung mit rotem Licht zum Verschwinden gebracht
 werden kann. 50maliges Beblitzen der Folie (SBN 64, 400 Ws pro
 Blitz, 20 cm Abstand) ergibt jedesmal eine Erhöhung der Ex-
 tinction auf den Wert 1 (bei 620 nm), ohne daß irgendwelche
 35 Ermüdungserscheinungen meßbar werden. Die Lebensdauer der
 blauen Farbform beträgt 4 Minuten bei 20°C.

1

Beispiel 3

1'-Methylbenzthiazolino-spiro-phenanthroxazin, zeigt in Benzen und anderen organischen Lösungsmitteln inverse Photochromie von blau nach farblos. Die thermische Rückbildung der blauen Farbe erfolgt bei Raumtemperatur in Benzen mit einer Geschwindigkeitskonstante von $2,5 \text{ s}^{-1}$.

10

15

20

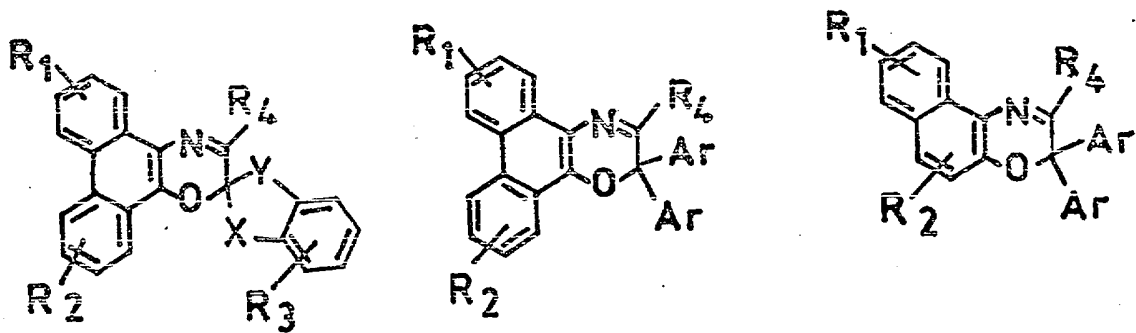
25

30

35

1 Erfindungsanspruch

1. Photochrome Medien unter Verwendung von 1.4-2H-Oxazinen und Spirophenanthro-1.4-2H-oxazinen gekennzeichnet dadurch, daß 1.4-2H-Oxazine bzw. Spirophenanthro-1.4-2H-oxazine folgender allgemeiner Strukturen,



in denen

- 15 R_1, R_2, R_3 Wasserstoff, Chlor, Brom, Alkyl-, Nitro-, Cyan-, Dialkylamino-, Carbalkoxy-, Carbonsäuregruppen
- R_4 Wasserstoff, lang- oder kurz-kettige Alkyl- oder Arylgruppen
- 20 Ar einen in p-Stellung durch eine Dialkylamino- oder Alkoxygruppe substituierten Phenylkern
- X eine Alkylimino (N-Alkyl)- oder Arylimino-gruppe (N-Aryl) oder Schwefel
- 25 Y eine Dialkylmethylengruppe oder Schwefel bedeuten.

2. Photochrome Medien gekennzeichnet dadurch, daß Verbindungen nach Punkt 1 in einem organischen Lösungsmittel oder Lösungsmittelgemisch gelöst werden.

3. Photochrome Medien gekennzeichnet dadurch, daß es
- a.) ein transparentes Kunststoffträgermaterial
 - b.) eine wirksame Menge einer Verbindung nach Punkt 1 oder Mischungen davon enthält.

- 1 4. Photochrome Medien nach Punkt 3 gekennzeichnet dadurch, daß das Bindemittel Polyvinylacetat, Polyacryl, Polyvinylbutyrat, Polycarbonat, Polymethylmethacrylat, Celluloseacetat ist und zu photochromen Filmen, Folien oder Linsen geformt wird.
- 5
5. Photochrome Medien nach Punkt 3 gekennzeichnet dadurch, daß das Kunststoffträgermaterial auf Glas, beispielsweise Linsen, aufgebracht wird.
- 10 6. Photochrome Medien gekennzeichnet dadurch, daß Verbindungen nach Punkt 1 als Schicht auf mit Weißpigment vorbeschichtetes Papier aufgebracht werden.