(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND

PATENTSCHRIFT

(12) Ausschließungspatent

(11) DD 289 444 A7

Erteilt gemäß § 18 Absatz 2
Patentgesetz der DDR
vom 27.10.1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

5(51) G 02 B 05/23

DEUTSCHES PATENTAMT

(21)	DD G 02 B / 287 441 7	(22)	24.02.86	(45)	02.05.91

(71) siehe (73)
(72) Nitsche, Klaus, Dr. rer. nat.; Salomon, Rüdiger, Dipl.-Ing.; Kalauch, Angelika, Dipl.-Chem.; Schulze, Christine, Dipl.-Chem., DE
(73) Carl Zeiss JENA GmbH, Carl-Zeiss-Straße 1, O - 6900 Jena, DE

(54) Lichtimpulsbeständige photochrome Blendschutzfilter

(57) Die Erfindung betrifft lichtimpulsbeständige photochrome Blendschutzfilter, die einsetzbar sind, um im sichtbaren Spektralbereich infolge auftretender UV-Strahlung eine Blendschutzwirkung durch Transparenzverringerung zu erreichen. Ziel der Erfindung ist die Schaffung eines photochromen Systems, das zu optisch wirksamen Blendschutzfiltern, auch großer Abmessung, verarbeitet werden kann und das zusätzlich eine hohe Lichtimpulsbeständigkeit, eine gute mechanische Stabilität und die Erhaltung der photochromen Eigenschaften über einen langen Zeitraum gewährleistet. Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, ein Trägermaterial zu finden, das die photochrome Reaktion nicht beeinträchtigt, eine chemische Reaktion der photochromen Moleküle verhindert, eine hohe thermische Beständigkeit aufweist und dessen Einsatz einfach reproduzierbar ist. Erfindungsgemäß wird die Aufgabe bei den lichtimpulsbeständigen photochromen Blendschutzfiltern, basierend auf einer organischen photochromen Substanz, die in ein synthetisches Harz eingebettet wird und als dünne Schicht auf ein Glassubstrat aufgebracht ist, dadurch gelöst, daß die photochrome Substanz 1,3,3-Trimenthylindolinobenzospirophenanthro-1,4-2H-Oxazin und das synthetische Harz ein Epoxid-Amin-Polyaddukt sind und daß das Glassubstrat ein Wärmeschutzglas ist.

ISSN 0433-6461

3 Seiten

Erfindungsanspruch:

1. Lichtimpulsbeständige photochrome Blendschutzfilter basierend auf einer organischen photochromen Substanz, die in ein synthetisches Harz eingebettet und in Form dünner Schichten auf ein Glassubstrat aufgebracht werden, **gekennzeichnet dadurch,** daß die photochrome Substanz 1,3,3-Trimethylindolinobenzospirophenanthro-1,4-2H-Oxazin und das synthetische Harz ein Epoxid-Amin-Polyaddukt sind und das Glassubstrat ein Wärmeschutzglas ist.
2. Lichtimpulsbeständige photochrome Blendschutzfilter nach Punkt 1, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Harzkomponente des Epoxid-Amin-Polyaddukts Diandiglycidylether und die Härterkomponente N,N'-Dibenzylethylendiamin ist.
3. Lichtimpulsbeständige photochrome Blendschutzfilter nach Punkt 1 und 2, **gekennzeichnet dadurch,** daß in Abhängigkeit der gewünschten Transparenz im angeregten Zustand der photochromen Substanz, 10^{-3} bis 10^{-5} Mol 1,3,3-Trimethylindolinobenzospirophenanthro-1,4-2H-Oxazin pro kg Epoxid-Amin-Polyaddukt im N,N'-Dibenzylethylendiamin gelöst sind.
4. Lichtimpulsbeständige photochrome Blendschutzfilter nach Punkt 1 bis 3, **gekennzeichnet dadurch,** daß die Dicke der dünnen Schichten auf dem Wärmeschutzglas 30 bis 500 µm betragen.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung ist überall dort einsetzbar, wo im sichtbaren Spektralbereich infolge auftretender UV-Strahlungen eine Blendschutzwirkung durch Transparenzverringerung erreicht werden soll und wo dabei gleichzeitig eine hohe Lichtimpulsbeständigkeit der Blendschutzschicht gefordert wird.

Charakteristik der bekannten technischen Lösungen

In der Patent- und Fachliteratur wurde eine Vielzahl technischer Lösungen zu photochromen Blendschutzfiltern publiziert. Dabei finden die verschiedensten photochromen Substanzen Anwendung, die in unterschiedliche Trägermaterialien eingebettet werden.
Am bekanntesten sind dabei photochromatische Gläser auf der Basis von Silberhalogeniden, wie beispielsweise Heliovar-Gläser vom VEB Jenaer Glaswerk. Derartige Gläser besitzen zwar ausreichende Transparenzänderung, Reversibilität und Lichtimpulsbeständigkeit, weisen jedoch ein relativ hohes Gewicht auf. Der wesentlichste Nachteil dieser Gläser liegt jedoch in ihrer, durch das erforderliche Schleifen, Läppen und Polieren, aufwendig und kompliziert werdenden Herstellung, die die Fertigung, vor allem großflächiger Gläser, sehr erschwert.
Zur Lösung dieser technologischen Probleme wurden Systeme entwickelt, bei denen photochrome Substanzen nicht in Gläser, sondern in Polymermatrizen eingelagert werden. In der DE-OS 2347018 kommen dabei synthetische Kunststoffträger zum Einsatz, die mit einer wirksamen Menge von Spiropyranen getränkt sind. Die Herstellung derartiger photochromer Filter, Linsen oder Siebe erfolgt durch ein Tauchverfahren, bei dem die Moleküle der photochromen Substanz vom synthetischen Harz absorbiert werden. Die Menge des Spiropyrans, die in die Oberfläche des Kunststoffträgers diffundiert, ist eine Funktion der Eintauchzeit. Diese ihrerseits steuert das Ausmaß der erzielten Photofärbung. Für eine optimale Konzentration des photochromen Materials ist mindestens eine 24stündige Immersion erforderlich. Diesem Vorgang folgt eine Trocken- und Härtungsphase. Die Vorgänge der Einfärbung und der Rückführung der Moleküle aus dem angeregten Zustand zeigen eine gewisse Abhängigkeit ihrer Geschwindigkeit von der Viskosität des Mediums. Die Geschwindigkeit dieser Vorgänge ist in einem weicheren Medium, wie Polyäthylen, größer.
Als nachteilig erweist sich bei derartigen Filtern, daß entweder eine gute Lichtimpulsbeständigkeit oder eine schnelle photochrome Reaktion erreicht werden kann. Energiereiche Strahlung kann durch die entstehende Wärme dazu führen, daß die mechanische Stabilität des Filters nicht mehr gewährleistet ist und Deformationen auftreten, wodurch die Schutzwirkung beeinträchtigt wird.
Eine andere Lösung, bei der photochrome Filter auf der Basis π-elektronenreicher kondensierter Anthracene, die in Epoxidharze eingelagert werden, hergestellt werden, ist in der DE-OS 2306019 beschrieben. Dabei werden anhydridgehärtete Harze bevorzugt, da diese weniger leicht vergilben und außerdem widerstandsfähiger gegenüber molekularem Sauerstoff sind. Diese Systeme haben den Nachteil, daß die photochrome Reaktion nur dann gewährleistet bzw. erhalten werden kann, wenn das photochrome Epoxidharzsystem vor dem Einfluß von Atomen und Molekülen aus der Umgebung geschützt wird, da es anderenfalls zu einer Reaktion mit den Triplettmolekülen kommt und die photochrome Wirkung dadurch verlorengeht. Im konkreten Fall wird der Schutz dadurch gewährleistet, daß das System zwischen zwei Glasplatten luftdicht abgeschlossen wird. Dadurch erhöht sich jedoch der technologische Aufwand sowie das Gewicht derartiger Filtersysteme.
Weiterhin ist bekannt, daß organische photochromatische Substanzen in Form von Folien herstellbar sind, wobei als Trägermaterial bekannte Polymermatrizen, wie Polystyrol, Polymethylmetacrylat u. a., verwendet werden. Die Herstellung der Filterfolien erfolgt dabei nach bekannter Art und Weise der Einbettung der photochromen Substanz sowie durch Anwendung der einfachen Foliengießtechnologie. Diese Filter besitzen jedoch den entscheidenden Nachteil, daß die geforderte Lichtimpulsbeständigkeit und die damit verbundene mechanische Stabilität nicht gewährleistet werden kann.

Ziel der Erfindung

Ziel der Erfindung ist es, ein photochromes System zu schaffen, das zu optisch wirksamen Blendschutzfiltern, auch großer Abmessungen, verarbeitet werden kann und das zusätzlich eine hohe Lichtimpulsbeständigkeit, eine gute mechanische Stabilität und die Erhaltung der photochromen Eigenschaften über einen langen Zeitraum gewährleistet.

Wesen der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, einen synthetischen Kunststoff als Trägermaterial für die photochrome Substanz zu finden, der eine chemische Reaktion der photochromen Moleküle wirksam verhindert, der die photochrome Reaktion nicht beeinträchtigt, der eine hohe thermische Beständigkeit aufweist und dessen Herstellung und Verarbeitung einfach reproduzierbar ist. Die Aufgabe wird bei den optisch wirksamen Blendschutzfiltern die auf organischen photochromen Substanzen, die in ein synthetisches Harz eingebettet sind, basieren und in Form dünner Schichten auf ein Glassubstrat aufgebracht werden, dadurch gelöst, daß die photochrome Substanz 1,3,3-Trimethylindolinobenzospirophenanthro-1,4-2H-Oxazin und das synthetische Harz ein Epoxid-Amin-Polyaddukt sind und daß das Glassubstrat ein Wärmeschutzglas ist. Das Epoxidharz besteht dabei aus der Harzkomponente Diandiglycidylether und der Härterkomponente N,N'-Dibenzylethylendiamin. In Abhängigkeit der gewünschten Transparenz im angeregten Zustand der photochromen Substanz werden 10^{-3} bis 10^{-5} Mol 1,3,3-Trimethylindolinobenzospirophenanthro-1,4-2H-Oxazin pro kg Epoxid-Amin-Polyaddukt im N,N'-Dibenzylethylendiamin gelöst. Durch diese Konzentration werden im sichtbaren Spektralbereich Lichtdurchlässigkeiten bei niedrigen Beleuchtungsstärken von 70 bis 80% und bei hohen Beleuchtungsstärken von 5 bis 15% erreicht. Die auf das Glassubstrat aufgebrachten dünnen Schichten weisen Dicken von 30 bis 500µm auf. Diese Schichtdicken wurden als die optimalen ermittelt, da zu dicke Schichten eine zu geringe Lichtdurchlässigkeit im unangeregten Zustand und zu dünne Schichten eine ungenügende Transparenzverringerung im angeregten Zustand zur Folge haben.
Das Ziel der Erfindung wird dadurch erreicht, daß als Trägermaterial für die organische photochrome Substanz ein Epoxid-Amin-Polyaddukt zum Einsatz kommt. Dieses Epoxidharz verhindert zum ersten eine chemische Reaktion der im Umgebungsmedium befindlichen Atome, Moleküle und Ionen mit den Triplettmolekülen der photochromen Substanz, und verleiht zum anderen den Blendschutzfiltern durch seine thermoplastischen Eigenschaften eine hohe thermische Beständigkeit. Das Wärmeschutzglas, welches der Blendschutzschicht zusätzlich eine gute mechanische Stabilität verleiht, erhöht den Schutzumfang der Blendschutzfilter durch Absorption der Strahlung des IR-Bereiches.

Ausführungsbeispiel

Die Erfindung wird im folgenden anhand ihrer Fertigung und ihrer wesentlichen Merkmale beschrieben.
Der gesamte Prozeß der Herstellung des Gemisches, bestehend aus einer organischen photochromen Substanz und einem thermoplastischen Epoxidharz, erfolgt durch ständiges Rühren unter einer Inertgasatmosphäre. Dabei werden Diandiglycidylether p. a. und N,N'-Dibenzylethylendiamin $K_{p0,08}$ = 156–157°C, n_D^{20} = 1,5652 im Molverhältnis 1:1 umgesetzt. Die Lösung des photochromen Farbstoffes erfolgt vor dem Vermischen der Harz/Härter-Komponenten. In Abhängigkeit der gewünschten Transparenz im angeregten Zustand der photochromen Substanz, der durch elektromagnetische Strahlung im UV-Bereich hervorgerufen wird, werden 10^{-3} bis 10^{-5} Mol 1,3,3-Trimethylindolinobenzospirophenanthro-1,4-2H-Oxazin pro kg Epoxid-Amin-Polyaddukt im Härter gelöst. Durch diese Konzentration werden im sichtbaren Spektralbereich Lichtdurchlässigkeiten bei niedrigen Beleuchtungsstärken von 70 bis 80% und bei hohen Beleuchtungsstärken von 5 bis 15% erreicht. Zur Herstellung von Blendschutzfiltern wird das Gemisch aus photochromer Substanz und Epoxidharz unter Anwendung der bekannten Foliengießtechnologie auf das Glassubstrat mit Schichtdicken von 30 bis 500µm aufgebracht. Diese Schichtdicken wurden als die optimalen ermittelt, da bei zu dicken Schichten die Lichtdurchlässigkeit im unangeregten Zustand und bei zu dünnen Schichten die Transparenzverringerung im angeregten Zustand zu gering sind. Das als Substrat verwendete Wärmeschutzglas, welches der photochromen Schicht eine zusätzliche mechanische Stabilität verleiht, erhöht durch Absorption der IR-Strahlung die Schutzwirkung der Blendschutzfilter. Der Herstellungsprozeß der Blendschutzfilter wird durch eine 72stündige Aushärtungsphase bei einer Temperatur von 80°C abgeschlossen.
Das Gemisch aus photochromer Substanz und Epoxidharz ist außer zur Herstellung von Blendschutzfiltern auch als Klebstoff mit Blendschutzwirkung zur Verbindung optischer Bauelemente einsetzbar.
Die so hergestellte und gehärtete photochrome organische Schicht besitzt die notwendigen Eigenschaften zur Verhinderung einer chemischen Reaktion der im Umgebungsmedium befindlichen Moleküle und Atome mit den Triplettmolekülen der photochromen Substanz und somit zur Erhaltung der photochromen Eigenschaften über einen langen Zeitraum. Des weiteren besitzen diese Schichten, aufgrund des verwendeten thermoplastischen Epoxidharzes, eine hohe Lichtimpulsbeständigkeit. Das Glassubstrat verleiht den Schichten, die sich durch eine ausreichende Transparenzänderung sowie gute Reversibilität und Haftung auszeichnen, speziell bei großen Abmessungen, eine zusätzliche mechanische Stabilität und erhöht durch Verbreiterung des Spektrums der absorbierten Strahlung die Schutzwirkung der Blendschutzfilter.