

RÉPUBLIQUE FRANÇAISE

INSTITUT NATIONAL
DE LA PROPRIÉTÉ INDUSTRIELLE

PARIS

(11) N° de publication :
(A n'utiliser que pour les
commandes de reproduction).

2 503 944

A1

**DEMANDE
DE BREVET D'INVENTION**

(21) **N° 82 06413**

(54) Laser à colorant.

(51) Classification internationale (Int. Cl. 3). H 01 S 3/20; C 09 B 57/14.

(22) Date de dépôt 14 avril 1982.

(33) (32) (31) Priorité revendiquée : Japon, 14 avril 1981, n° 56067/81.

(41) Date de la mise à la disposition du
public de la demande B.O.P.I. — « Listes » n° 41 du 15-10-1982.

(71) Déposant : Société dite : MITSUBISHI CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED et JAPAN ATOMIC
ENERGY RESEARCH INSTITUTE, résidant au Japon.

(72) Invention de : Takashi Arisawa, Yoichiro Maruyama, Seiichi Imahori, Masaharu Kaneko et
Hitoshi Ono.

(73) Titulaire : *Idem* (71)

(74) Mandataire : Cabinet Beau de Loménie,
55, rue d'Amsterdam, 75008 Paris.

La présente invention concerne un laser à colorant comprenant un récipient renfermant une solution de colorant pour laser et une source d'énergie pour le pompage reliée audit récipient. Plus particulièrement, l'invention concerne un laser à colorant 5 qui contient un colorant de pyrazoloazaxanthénoisoquinolone comme colorant actif de laser et produit un faisceau laser ayant une longueur d'onde d'oscillation de 550 à 660 nm.

Le laser est un appareil qui amplifie la lumière et permet de produire une lumière monochromatique cohérente ayant une 10 intensité élevée et une directionnalité excellente. Le laser à colorant est un laser à liquide et il est principalement constitué par un résonateur optique comprenant un récipient transparent renfermant une solution du colorant actif à laser et une source d'énergie pour le pompage qui est reliée optiquement au récipient. Ordinairement, 15 on fait circuler à force la solution de colorant pendant le fonctionnement du laser pour éviter l'hétérogénéité optique de la solution.

Comme sources d'énergie pour le pompage du laser à colorant, il existe des sources d'énergie qui produisent de la lumière à haute énergie, telles que les tubes à décharge, les lampes 20 éclair, les lasers à gaz (par exemple laser à azote, laser à argon, etc.), les lasers à solides (par exemple laser Nd-YAG), etc.

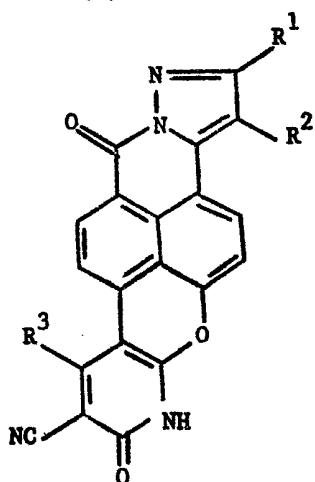
Les molécules de colorant dans le laser à colorant sont excitées par pompage à un état d'énergie élevée et provoquent à leur tour une transition radiante. Parmi les lumières ainsi 25 produites, celles qui se déplacent le long de l'axe du résonateur sont enfermées dans le résonateur pendant une durée suffisante pour provoquer une forte interaction avec les molécules excitées de colorant. Lorsque le nombre de molécules excitées dépasse le nombre de molécules à l'état fondamental, l'émission stimulée a lieu. Ainsi 30 donc, la lumière est amplifiée dans le résonateur en produisant la lumière laser.

Par rapport aux lasers à solides ou aux lasers à gaz, les lasers à colorants ont l'avantage qu'ils ont une forte aptitude au réglage de la longueur d'onde de sortie. Autrement dit, 35 comme les colorants actifs de laser ont une certaine largeur de bande de fluorescence, ils permettent de régler avec précision la

longueur d'onde de sortie en utilisant, par exemple, un prisme ou un réseau de diffraction.

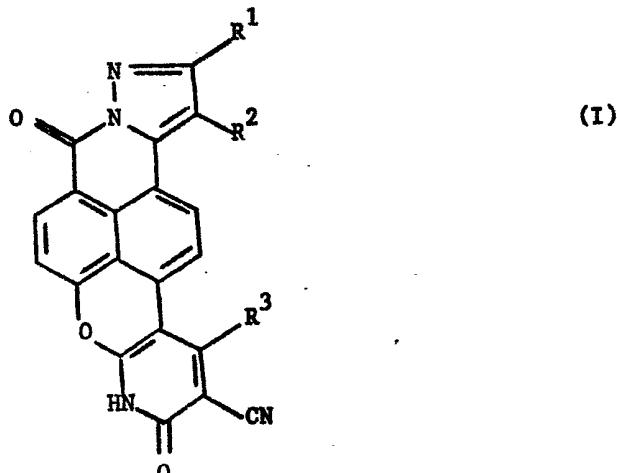
L'invention a pour objet de proposer un laser à colorant qui contient comme colorant actif de laser un nouveau colorant de 5 pyrazoloazaxanthénoisoquinolone donnant une efficacité de conversion élevée et ayant une gamme d'oscillation de 550 à 660 nm, représentée par la formule générale (I) :

10



ou

15



20

dans laquelle R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle, trifluorométhyle, alcoxycarbonyle, alcoxycarbonylalkyle, arylalkyle ou phényle, R² représente un groupe alcoxycarbonyle facultativement substitué, cyclohexyloxycarbonyle, tétrahydrofururyloxycarbonyle, 5 aryloxycarbonyle, benzoxy carbonyle, acyle, cyano ou un groupe carbo- moyle facultativement substitué et R³ représente un groupe alkyle inférieur.

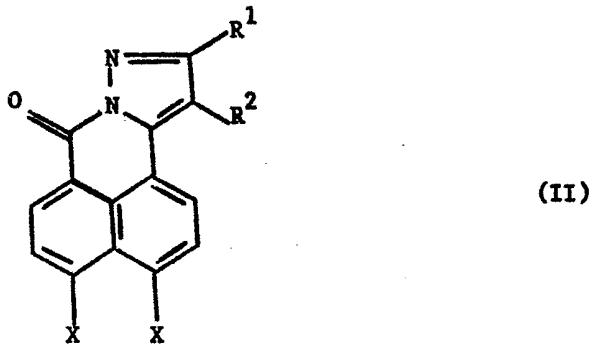
L'invention est décrite en détail ci-après en référence aux dessins annexés dans lesquels : la figure 1 représente schématiquement 10 un mode de mise en oeuvre du laser à colorant de l'invention dans lequel la référence 1 désigne un laser Nd-YAG, 2 un laser à colorant, 3 un monochromomètre, 4 un oscilloscope, 5 un appareil de mesure de puissance, 6 un appareil de contrôle de sortie YAG ; et la figure 2 représente un schéma détaillé du laser à colorant de la figure 1 15 dans lequel la référence 7 désigne un diviseur de faisceau pour l'oscillateur, 8 un miroir à réflexion totale pour l'amplificateur, 9 un réseau de diffraction, 10 une cellule de colorant et 11 un miroir de sortie.

Les colorants de pyrazoloazaxanthénoisoquinolone 20 utilisés dans le laser à colorant de l'invention sont décrits plus en détail ci-après. Dans la figure 1, le substituant représenté par R¹ peut être par exemple un atome d'hydrogène; un groupe alkyle, tel que méthyle, éthyle, propyle, butyle, hexyle ou octyle; un groupe trifluorométhyle; un groupe alcoxycarbonyle, tel que méthoxycarbonyle, 25 éthoxycarbonyle, propoxycarbonyle ou butoxycarbonyle; un groupe alcoxycarbonylalkyle, tel que méthoxycarbonylméthyle, éthoxycarbonylméthyle, propoxycarbonylméthyle ou butoxycarbonylméthyle; un groupe phényle; ou un groupe arylalkyle, tel que benzyle ou phénéthyle; le substituant représenté par R² peut être un groupe alcoxycarbonyle, 30 tel que méthoxycarbonyle, éthoxycarbonyle, propoxycarbonyle, butoxycarbonyle, hexyloxycarbonyle ou octyloxycarbonyle; un groupe alcoxycarbonyle substitué par un groupe alcoxy, un groupe alcoxyalcoxy, un groupe alkylamino, etc., tel qu'un groupe méthoxyéthoxycarbonyle, éthoxyéthoxycarbonyle, propoxyéthoxycarbonyle, butoxyéthoxycarbonyle, 35 méthoxypropoxycarbonyle, méthoxyéthoxyéthoxycarbonyle, éthoxyéthoxyéthoxycarbonyle, propoxyéthoxyéthoxycarbonyle, butoxyéthoxyéthoxy-

carbonyle, diméthylaminoéthoxycarbonyle ou diéthylaminoéthoxycarbonyle; un groupe cyclohexyloxycarbonyle; un groupe tétrahydrofurfuryloxy-carbonyle; un groupe benzyloxycarbonyle; un groupe aryloxycarbonyle, tel que tolyloxycarbonyle ou phénoxycarbonyle; un groupe acyle, tel qu'acétyle, benzoyle ou thiénoyle; un groupe cyano; un groupe carbamoyle; un groupe carbamoyle substitué, tel que phénylcarbamoyle, méthylcarbamoyle, éthylcarbamoyle, propylcarbamoyle, butylcarbamoyle, diméthylcarbamoyle, diéthylcarbamoyle ou morpholinocarbamoyle; et le substituant représenté par R³ peut être un groupe méthyle ou éthyle ou un groupe propyle ou butyle à chaîne droite ou ramifiée.

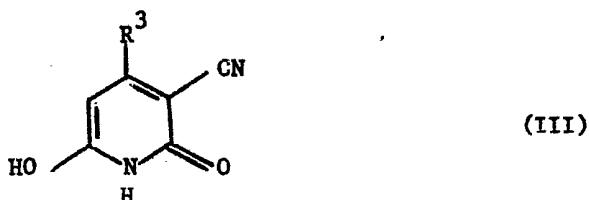
Les colorants de pyrazoloazaxanthénoisoquinolone représentés par la formule (I) sont préparés, par exemple, par réaction d'une dihalogénobenzopyrazoloisoquinoléine représentée par la formule (II) :

15



20 dans laquelle R¹ et R² sont tels que définis dans la formule (I) et X représente un atome d'halogène, avec une pyridone représentée par la formule (III) :

25

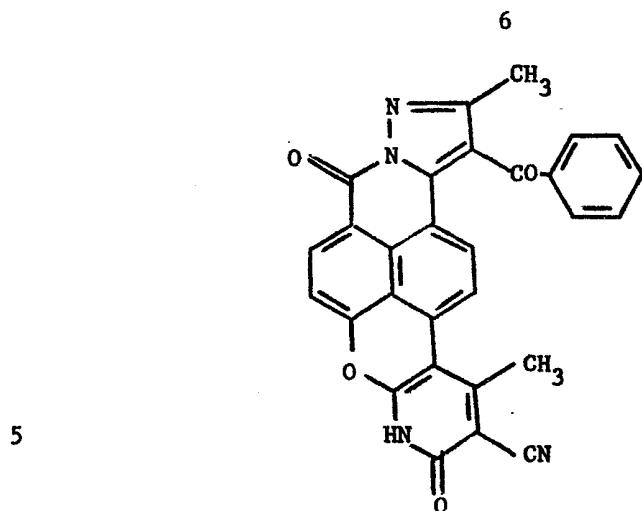


dans laquelle R³ est tel que défini dans la formule (I), à 100-200°C, de préférence 140 à 160°C, dans un solvant organique inerte, tel que N-méthyl-2-pyrrolidone, N,N-diméthylformamide ou quinoléine et, si on le désire, en présence d'un accepteur d'acide, tel que carbonate de sodium, carbonate de potassium ou triéthylamine.

Le produit de réaction peut être facilement isolé à l'état cristallisé, dans certains cas par dilution par le méthanol, l'eau, etc.

Dans le laser à colorant de l'invention, la concentration du colorant de pyrazoloazaxanthénoisoquinolone représenté par la formule (I) dans la solution de colorant est ajustée à 10⁻¹ à 10⁻⁵ mole/l. On utilise comme solvants pour la solution de colorant l'eau et divers solvants organiques. Des exemples préférés de solvants organiques comprennent les monoalcools, tels que méthanol, éthanol, isopropanol, butanol, etc.; les polyalcools, tels qu'éthylèneglycol; les "tellosolves", tels que 2-méthoxyéthanol, 2-éthoxyéthanol, etc.; les éthers cycliques, tels que tétrahydrofurane, dioxanne, etc.; les hydrocarbures aromatiques, tels que benzène, toluène, xylène, etc.; les phénols, tels que phénol, résorcinol, etc.; les hydrocarbures alicycliques, tels que cyclohexane, décaline, etc.; les cétones, telles qu'acétone, butanone-2, cyclohexanone, etc.; les esters, tels qu'acétate d'éthyle, malonate de diéthyle, diacétate d'éthylène-glycol, carbonate de diéthyle, etc.; les halogénoalcanes, tels que le chloroforme; les fluoroalcools, tels que le fluoroisopropanol; les sulfoxydes, tels que le diméthylsulfoxyde; les N,N-dialkylamides d'acides carboxyliques, tels que N,N-diméthylformamide, N,N-diméthyl-acétamide, etc.; et les analogues.

Les exemples suivants illustrent l'invention sans toutefois en limiter la portée.

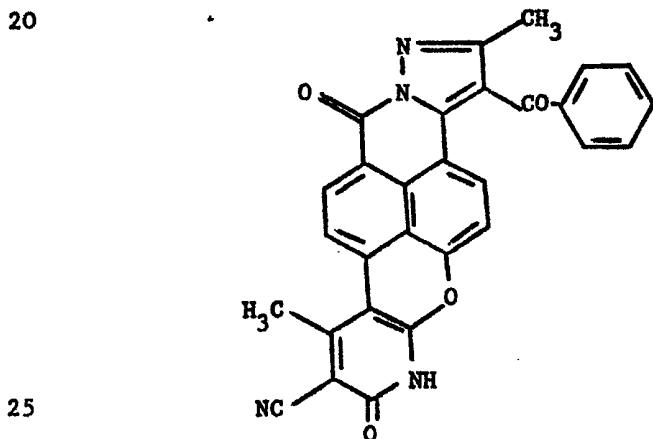


dans le N,N-diméthylformamide à une concentration de $6,0 \cdot 10^{-4}$ mole/l,
et on place la solution résultante dans une cellule en quartz. L'acti-
vité laser de ce colorant est mesurée au moyen d'un appareil repré-
senté dans les figures 1 et 2 en utilisant un laser Nd-YAG comme
source de lumière de pompage.

La mesure est effectuée en utilisant un faisceau laser
de pompage de 532 nm (second harmonique de 1,06 μ) produit par un
laser Nd-YAG pour obtenir une zone de longueur d'onde d'oscillation
de 588 à 609 nm (longueur d'onde d'oscillation maximale 599 nm),
une largeur d'impulsion de 10 ns, une énergie de sortie de 2,7 mJ,
et une efficacité de 14%.

EXEMPLE 2

On dissout un colorant représenté par la formule :



dans le N,N-diméthylformamide à une concentration de $1,2 \cdot 10^{-3}$ mole/l,
et on place la solution résultante dans une cellule en quartz.

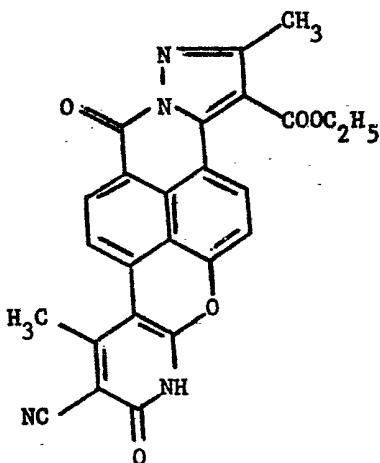
L'activité laser de ce colorant est mesurée au moyen d'un appareil
représenté dans les figures 1 et 2 en utilisant un laser Nd-YAG
comme source de lumière de pompage.

On effectue la mesure en utilisant un faisceau laser de
pompage de 532 nm (second harmonique de 1,06 μ) produit par un laser
Nd-YAG pour obtenir une région de longueur d'onde d'oscillation de
614 à 660 nm (longueur d'onde d'oscillation maximale 637 nm), une
énergie de sortie de 4,2 mJ, et une efficacité de 19%.

EXEMPLE 3

On dissout un colorant représenté par la formule :

15



20 dans le N,N-diméthylformamide à une concentration de $4,0 \cdot 10^{-5}$ mole/l,
et on place la solution résultante dans une cellule de quartz.
L'activité laser de ce colorant est mesurée au moyen d'un appareil
représenté dans les figures 1 et 2 en utilisant un laser Nd-YAG
comme source de lumière de pompage.

25 On effectue la mesure en utilisant un faisceau laser
de pompage de 532 nm (second harmonique de 1,06 μ) émis par un laser
Nd-YAG pour obtenir une région de longueur d'onde d'oscillation de
600 à 619 nm (longueur d'onde d'oscillation maximale 610 nm), une
énergie de sortie de 0,24 mJ, et une efficacité de 1,4%.

EXEMPLES 4 à 19

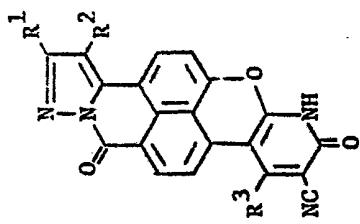
On mesure les longueurs d'ondes d'oscillation de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf qu'on utilise des solutions préparées en dissolvant les colorants représentés dans le tableau I 5 ci-après aux concentrations également indiquées dans le tableau I. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau I.

EXEMPLES 20 à 28

Les longueurs d'ondes d'oscillation sont mesurées de la même manière qu'à l'exemple 1, sauf qu'on utilise des solutions 10 préparées en dissolvant les colorants représentés dans le tableau II ci-après aux concentrations également indiquées dans le tableau II. Les résultats obtenus sont indiqués dans le tableau II.

Il est entendu que l'invention n'est pas limitée aux modes de réalisation préférés décrits ci-dessus à titre d'illustration 15 et que l'homme de l'art pourra y apporter des modifications sans sortir du cadre de l'invention.

TABLEAU I



<u>Exemple</u>	<u>-R¹</u>	<u>-R²</u>	<u>-R³</u>	<u>Solvant</u>	<u>Concentration</u> (mmol/l)	<u>Longueur d'onde d'oscillation maximale</u> <u>(nm)</u>
4	-CH ₃	"	-COOCH ₃	-CH ₃	N,N-diméthylformamide	1,3
5	"	"	-COOC ₄ H ₉ (1)	"	"	609
6	"	"	-COO-cyclohexyl	"	diméthylsulfoxyde	1,2
7	"	"	-COOCH ₂ -cyclobutyl	"	N,N-diméthylformamide	613
8	"	"	-CONH ₂	"	diméthylsulfoxyde	0,8
						606
						614
						611

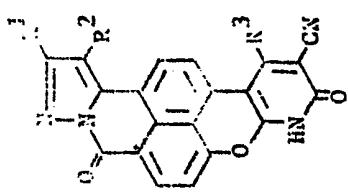
TABLEAU I (suite 1)

<u>Exemple</u>	<u>-R¹</u>	<u>-R²</u>	<u>-R³</u>	<u>Solvant</u>	<u>Concentration</u> (gmccl/l)	<u>Longueur d'onde d'oscillation maximale (nm)</u>
	"	"	"			
9	-CH ₃	-CON(C ₂ H ₅) ₂	-C ₃ H ₇ (n)	diméthylsulfoxyde	2,4	621
10	"	-CONO-C ₃ H ₅ O-	-CH ₃	"	"	623
11	"	-COO-C ₆ H ₅ -	"	N,N-diméthylformamide	1,1	610
12	-H	-COOC ₂ H ₅	"	"	2,4	606
13	-CH ₂ COOCH ₃	-COOCH ₃	"	"	0,9	612
14	"	-CN	"	diméthylsulfoxyde	2,8	608
15	"	-CO-C ₆ H ₅ -	"	N,N-diméthylformamide	0,09	635
16	"	"	-C ₄ H ₉ (1)	"	0,7	639
17	-CF ₃	-COCH ₃	"	"	1,4	641

TABLEAU I (suite 2)

<u>Exemple</u>	<u>-R¹</u>	<u>-R²</u>	<u>-R³</u>	<u>Solvant</u>	<u>Concentration</u> (mmol/l/2)	<u>Longueur d'onde d'oscillation maximale (nm)</u>
18	-CF ₃		-CO-S	-CH ₃	N,N-dimethylformamide	2,1
19	-CH ₂ -	-CCCC ₂ H ₅	-C ₂ H ₅	"	0,3	612

TABLEAU II



<u>Exemple</u>	<u>-R¹</u>	<u>-R²</u>	<u>-R³</u>	<u>Solvant</u>	<u>Concentration</u> (mmol/l)	<u>Longueur d'onde d'oscillation maximale</u> (nm)
				tétrahydrofurane	0,05	573
20	-COOC ₂ H ₅	-COOC ₂ H ₅	-CH ₃			
21	-CH ₃	-COCH ₃	"	diméthylsulfoxyde	1,1	538
22	"	-COOC ₃ H ₇ (n)	"	"	1,2	561
23	"	-COOC ₆ H ₁₃ (n)	"	"	1,4	565
24	"	-CONH-	—	"	1,2	581

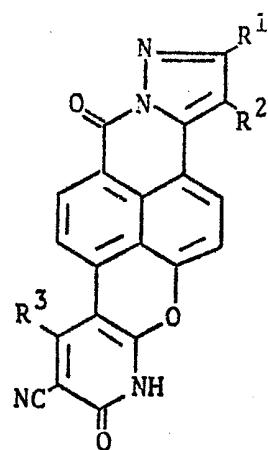
TABLEAU III (suite)

<u>Exemple</u>	<u>-R₁</u>	<u>-R₂</u>	<u>-R₃</u>	<u>Solvant</u>	<u>Concentration</u> (mmol/l t.)	<u>Longueur d'onde d'oscillation maximale (nm)</u>
25	-CH ₃	-COOCH ₂ 	-CH ₃	N,N-diméthylformamide	4,3	572
26	"	-COOC ₂ H ₅ N(C ₂ H ₅) ₂	"	"	2,1	563
27	-H		-CO 	"	1,6	563
28			-COOC ₂ H ₅	"	2,1	586

R E V E N D I C A T I O N

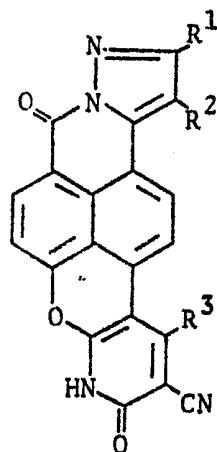
Laser à colorant comprenant (1) un récipient renfermant une solution de colorant à laser et (2) une source d'énergie pour le pompage reliée audit récipient, caractérisé en ce que ladite solution de colorant contient un colorant de pyrazoloazaxanthénoisoquinolone représenté par la formule :

10



ou

15



où R¹ représente un atome d'hydrogène ou un groupe alkyle,
trifluorométhyle, alcoxycarbonyle, alcoxycarbonylalkyle, arylalkyle
ou phényle, R² représente un groupe alcoxycarbonyle facultativement
substitué, cyclohexyloxycarbonyle, tétrahydrofururyloxycarbonyle,
5 aryloxycarbonyle, benzyloxycarbonyle, acyle, cyano, ou un groupe
carbamoyle facultativement substitué et R³ représente un groupe
alkyle inférieur.

1/1

Fig.1

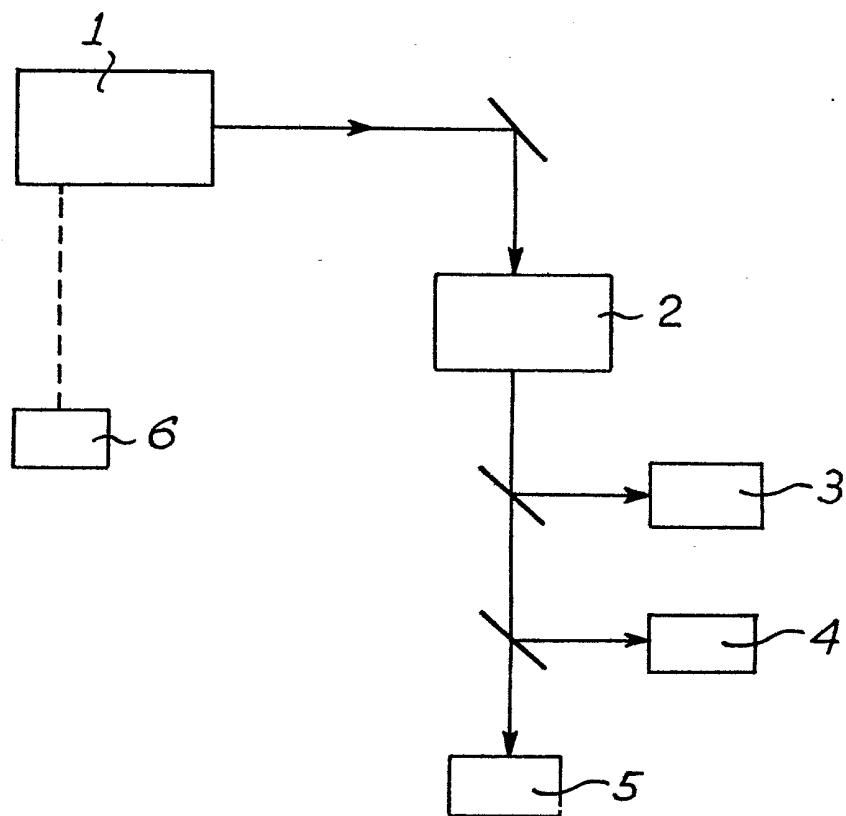


Fig.2

