

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales
Veröffentlichungsdatum
4. April 2013 (04.04.2013)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer
WO 2013/045086 A1

(51) Internationale Patentklassifikation:

C07D 493/04 (2006.01) **C09K 9/02** (2006.01)
C07D 493/14 (2006.01) **G02B 5/23** (2006.01)
C08K 5/15 (2006.01) **G02C 7/10** (2006.01)

(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/EP2012/004040

(22) Internationales Anmeldedatum:
26. September 2012 (26.09.2012)

(25) Einreichungssprache: Deutsch

(26) Veröffentlichungssprache: Deutsch

(30) Angaben zur Priorität:
10 2011 114 270.7
26. September 2011 (26.09.2011) DE

(71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten mit Ausnahme von US): **RODENSTOCK GMBH** [DE/DE];
Elsenheimerstraße 33, 80687 München (DE).

(72) Erfinder; und

(71) Anmelder (nur für US): **WEIGAND, Udo** [DE/DE];
Kastellstr. 13, 81247 München (DE). **ZINNER, Herbert**
[DE/DE]; Moorweg 16, 85296 Rohrbach (DE).
ROHLFING, Yven [DE/DE]; Goldrautenweg 7, 81547
München (DE).

(74) Anwalt: **HOCK, Joachim**; Müller-Boré & Partner,
Grafinger Strasse 2, 81671 München (DE).

(81) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Bestimmungsstaaten (soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Veröffentlicht:

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz 3)

(54) Title: PHOTOCROMIC DOUBLY-FUSED NAPHTHOPYRANS

(54) Bezeichnung : PHOTOCROME ZWEIFACH-ANNELLIERTE NAPHTHOPYRANE

(57) Abstract: The present invention relates to photochromic doubly-fused naphthopyrans of the general formula (I) or (II) and to their use in all kinds of plastics, in particular for ophthalmic purposes. The photochromic compounds according to the invention are distinguished by two pronounced absorption bands of the open form in the visible wavelength range, i.e. two traditional photochromic pigments, each of which only has one discrete absorption band, may be replaced by such pigment molecules. Moreover, the compounds according to the invention have a very long life combined with a very good performance.

(57) Zusammenfassung: Die vorliegende Erfindung betrifft photochrome zweifach-annellierte Naphthopyrane der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) und deren Verwendung in Kunststoffen aller Art, insbesondere für ophthalmische Zwecke. Die erfindungsgemäßen photochromen Verbindungen zeichnen sich durch zwei ausgeprägte Absorptionsbanden der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich aus, d.h. mit derartigen Farbstoffmolekülen lassen sich zwei herkömmliche photochrome Farbstoffe, die jeweils nur eine diskrete Absorptionsbande aufweisen, ersetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen zudem eine sehr gute Lebensdauer bei sehr hoher Leistung auf.



WO 2013/045086 A1

Photochrome zweifach-annellierte Naphthopyrane

5 Die vorliegende Erfindung betrifft photochrome zweifach-annellierte Naphthopyrane der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) und deren Verwendung in Kunststoffen aller Art, insbesondere für ophthalmische Zwecke. Die erfindungsgemäßen photochromen Verbindungen zeichnen sich durch zwei ausgeprägte Absorptionsbanden der offenen Form im sichtbaren
10 Wellenlängenbereich aus, d.h. mit derartigen Farbstoffmolekülen lassen sich zwei herkömmliche photochrome Farbstoffe, die jeweils nur eine diskrete Absorptionsbande aufweisen, ersetzen. Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen zudem eine sehr gute Lebensdauer bei sehr hoher Leistung auf.

15 Seit langem sind verschiedene Farbstoffklassen bekannt, die bei Bestrahlung mit Licht bestimmter Wellenlängen, insbesondere Sonnenstrahlen, reversibel ihre Farbe wechseln. Dies geht darauf zurück, daß diese Farbstoffmoleküle durch Lichtenergie in einen angeregten Zustand übergehen, den sie bei Unterbrechung der Energiezufuhr wieder verlassen und in ihren Ausgangszustand zurückkehren.
20 Zu diesen photochromen Farbstoffen gehören verschiedene Pyransysteme, die im Stand der Technik mit unterschiedlichen Grundsystemen und Substituenten bereits beschrieben wurden.

Pyrane, speziell Naphthopyrane und von diesen abgeleitete größere Ringsysteme,
25 sind derzeit die am meisten bearbeitete Klasse photochromer Verbindungen. Obwohl bereits im Jahr 1966 erstmals zum Patent angemeldet (US 3,567,605), konnten erst in den 90er Jahren Verbindungen entwickelt werden, die für den Einsatz in Brillengläsern geeignet erschienen. Eine geeignete Verbindungsklasse von Pyranen sind zum Beispiel die 2,2-Diaryl-2H-naphtho[1,2-b]pyrane oder die
30 3,3-Diaryl-3H-naphtho[2,1-b]pyrane, die in angeregter Form verschiedene Färbungen, wie Gelb, Orange oder Rotorange, zeigen.

- 2 -

Als weitere Verbindungsklasse photochromer Verbindungen sind höher annellierte Pyrane von Interesse, die aufgrund ihres größeren Ringsystems längerwellig absorbieren und rote, violette und blaue Farbtöne ergeben. Diese können entweder von den 2H-Naphtho[1,2-b]pyranen oder den
5 3H-Naphtho[2,1-b]pyranen abgeleitete Systeme sein, die durch Anellierung an der f-Seite aus den jeweiligen Naphthopyran-Systemen hervorgehen.

Diarylchromene, insbesondere Naphthopyrane oder heterozyklisch annellierte Benzopyrane, die in 6-Stellung des Benzopyrans mit einem Phenylring oder
10 allgemeiner einem aromatischen oder heteroaromatischen Ring substituiert sind, welcher zusätzlich über die 5-Stellung des Benzopyrans über mindestens ein Kohlenstoffatom, Sauerstoffatom oder Stickstoffatom verbrückt ist, sind derzeit die vielversprechendsten photochromen Verbindungen.

15 Wird diese Verbrückung nur über ein Atom erzeugt, so ergibt sich ein an das Benzopyran annellierter Fünfring. Beispiele finden sich für ein Kohlenstoffatom in US 5,645,767, US 5,723,072 sowie US 5,955,520 und für ein Sauerstoffatom in US 6,018,059.

20 In US 5,723,072 kann zusätzlich an diesem Grundsystem ein un-, mono- oder disubstituierter heterozyklischer Ring an der g-, h-, i-, n-, o- oder p-Seite des Indenonaphthopyrans annelliert sein. Es werden demzufolge Indeno[1,2-f]naphtho[1,2-b]pyrane mit einer sehr großen Variationsbreite an möglichen Substituenten offenbart.

25

In WO 96/14596, WO 99/15518, US 5,645,767, WO 98/32037 und US 5,698,141 werden vom 2H-Naphtho[1,2-b]pyran abgeleitete photochrome indenoannellierte Naphthopyran-Farbstoffe, die sie enthaltenden Zusammensetzungen sowie ein Verfahren zu ihrer Herstellung offenbart. In US 5,698,141 kann zusätzlich an
30 diesem Grundsystem ein un-, mono- oder disubstituierter heterozyklischer Ring an der g-, h-, i-, n-, o- oder p-Seite des Indenonaphthopyrans annelliert sein. Von der jeweils sehr umfangreichen Substituentenliste sind auch ganz spezielle

- 3 -

Spiro-Verbindungen umfaßt, und zwar solche Systeme mit einer spiroheterozyklischen Gruppe, worin einschließlich des Spiroatoms an der 13-Position des Grundsystems ein 5- bis 8-gliedriger Ring, der stets zwei Sauerstoffatome enthält, vorhanden ist. Eine weitere Ausführungsform des Spiroringes findet sich in der japanischen Anmeldung 344762/2000.

Wird diese Verbindung über zwei Atome erzeugt, so ergibt sich ein annellierter Sechsring mit allein für C, O und N vielfältigen Möglichkeiten. Verbindungen mit C=O und N-R (Lactam-Brücke) werden in US 6,379,591 beschrieben. Verbindungen mit einer unsubstituierten CH₂-CH₂-Brücke sowie einem annellierten Heterocyclus in 7,8-Stellung des zugrundeliegenden Benzopyrans sind in US 6,426,023 offenbart. US 6,506,538 beschreibt die carbocyclischen Analogverbindungen, bei denen die H-Atome in der Brücke durch OH, (C₁ – C₆) Alkoxy oder zwei H-Atome an einem C-Atom durch =O ersetzt sein können. US 6,022,495 beschreibt *inter alia* Verbindungen mit einer O-CR¹R²-Brücke. WO 2009/024271 beschreibt analoge Verbindungen, die noch eine zusätzliche Annullierung am oberen Benzolring aufweisen.

Wird diese Verbindung durch drei Atome erzeugt, ergibt sich ein annellierter 7-Ring mit sehr vielen Variationsmöglichkeiten durch Einfügen von Heteroatomen. Verbindungen mit einer CH₂-CH₂-CH₂-Brücke sind in US 6,558,583 beschrieben. Auch hier können die H-Atome in der Brücke durch OH, (C₁ – C₆)-Alkyl oder (C₁ – C₆)-Alkoxy oder zwei Wasserstoffatome an einem C-Atom durch =O ersetzt sein. Sie absorbieren bei gleichem Substitutionsmuster kürzerwellig als die annellierten 6-Ringe.

US 2004/0094753 beschreibt sowohl Verbindungen mit 2- wie mit 3-atomiger Brücke. Die zweiatomige (Kohlenstoff-)Brücke ist dabei zusätzlich mit einem Carbo- bzw. Heterocyclus annelliert. Die dreiatomige Brücke enthält drei C-Atome oder zwei C-Atome und ein O-Atom ohne zusätzliche Annullierung. Beide Ringe können vielfältige Substituenten tragen.

- 4 -

Die verschiedenen, im Stand der Technik verfügbaren photochromen Farbstoffe haben jedoch Nachteile, die bei der Verwendung in Sonnenschutzgläsern den Tragekomfort des Brillenträgers wesentlich beeinträchtigen. Zum einen weisen die Farbstoffe eine nicht ausreichend langwellige Absorption im angeregten wie im nicht angeregten Zustand auf. Zum anderen liegt häufig eine zu hohe Temperaturempfindlichkeit der Eindunkelung vor, wobei gleichzeitig eine zu langsame Aufhellung eintreten kann. Darüber hinaus besitzen die im Stand der Technik verfügbaren Farbstoffe oft eine ungenügende Lebensdauer und erlauben damit nur eine geringe Haltbarkeit der Sonnenschutzgläser. Letzteres macht sich in schnell nachlassender Leistung und/oder starker Vergilbung bemerkbar.

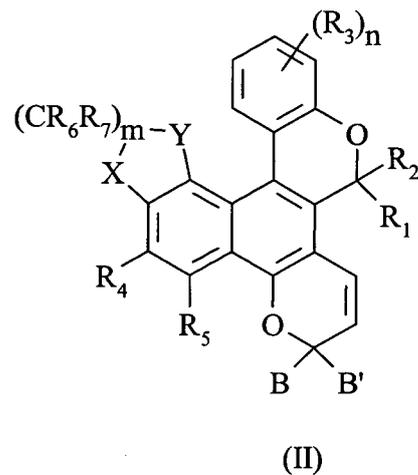
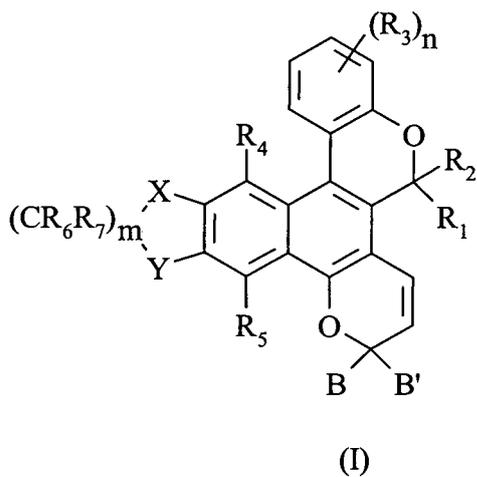
Den vorstehenden, im Stand der Technik verfügbaren photochromen Farbstoffen ist gemeinsam, dass sie nur eine Absorptionsbande der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigen. Um in Neutralfarben – d.h. in Grau- oder Brauntönen – eindunkelnde phototrope Gläser zu realisieren, ist insofern ein Abstimmungsprozeß zwischen den verschiedenen photochromen Farbstoffen einer Mischung hinsichtlich Aufhellungsgeschwindigkeit, Lebensdauer sowie spektralen Anregungseigenschaften erforderlich, damit das phototrope Glas zu jedem Zeitpunkt des Eindunklungs- und Aufhellungszyklus denselben Farbton aufweist. Es wäre daher äußerst wünschenswert, auf diesen Abstimmungsprozeß verzichten zu können.

Der vorliegenden Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, photochrome Farbstoffe bereitzustellen, mit denen es möglich ist, in Neutralfarben – d.h. in Grau- oder Brauntönen – eindunkelnde phototrope Gläser mit nur einem solchen photochromen Farbstoff zu realisieren. Solche photochrome Farbstoffe sollen sich zudem durch die Kombination von langwelligem Absorptionsmaximum der geschlossenen Form mit steiler Kante zum sichtbaren Wellenlängenbereich, hoher Eindunkelungsleistung, sehr schneller Aufhellreaktion und sehr guter Lichtbeständigkeit auszeichnen.

Diese Aufgabe wird durch die in den Ansprüchen gekennzeichneten Gegenstände gelöst.

Insbesondere werden photochrome Naphthopyrane mit der allgemeinen Formel (I) bzw. (II) bereitgestellt:

5



- wobei die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem
- 10 Wasserstoffatom, einem (C_1-C_6) -Alkylrest, einem (C_1-C_6) -Thioalkylrest, einem (C_3-C_7) -Cycloalkylrest, der ein oder mehrere Heteroatome, wie beispielsweise O oder S, aufweisen kann, einem (C_1-C_6) -Alkoxyrest, einer Hydroxygruppe, einer Trifluormethylgruppe, Brom, Chlor, Fluor, einem un-, mono- oder disubstituiertem Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl-, Benzyloxy-, Naphthyl- oder Naphthoxyrest, wobei die
- 15 Substituenten wiederum aus der Gruppe α , vorzugsweise aus (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, Brom, Chlor oder Fluor, ausgewählt sein können;
- oder
- zwei Reste R_3 (wenn zueinander in ortho-Stellung) einen unsubstituierten, mono- oder disubstituierten annelierten Benzo-, Pyrido-, Naphtho-, Benzofuro- oder
- 20 Benzothienoring darstellen, dessen Substituenten aus der Gruppe α , vorzugsweise aus (C_1-C_6) -Alkyl, (C_1-C_6) -Alkoxy, Brom, Chlor oder Fluor, ausgewählt sein können;
- n eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt,

- 6 -

X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus -O-, -S-,
-N(C₁-C₆)Alkyl, -NC₆H₅, -CH₂-, -C(CH₃)₂- und -C(C₆H₅)₂-, ausgewählt sind,

die Reste R₆ und R₇ in der -CR₆R₇ Gruppierung jeweils unabhängig voneinander
5 einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , m eine ganze Zahl
von 1 bis 4, insbesondere 1 oder 2, darstellt,

oder zwei oder mehrere benachbarte -CR₆R₇ Gruppierungen Teil eines
annellierten Benzolrings, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei
dessen Substituenten aus der Gruppe α , vorzugsweise aus (C₁-C₆)-Alkyl,
10 (C₁-C₆)-Alkoxy, Brom, Chlor oder Fluor, ausgewählt sein können, sind, oder

X und/oder Y zusammen mit der jeweils benachbarten -CR₆R₇ Gruppierung einen
annellierten Benzolring, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei
dessen Substituenten aus der Gruppe α , vorzugsweise aus (C₁-C₆)-Alkyl,
(C₁-C₆)-Alkoxy, Brom, Chlor oder Fluor, ausgewählt sein können, darstellen,

15

und B und B' unabhängig voneinander aus einer der folgenden Gruppen a) oder
b) ausgewählt sind, wobei

a) mono-, di- und trisubstituierte Arylreste sind, wobei der Arylrest Phenyl,
Naphthyl oder Phenanthryl ist;

20 b) unsubstituierte, mono- und disubstituierte Heteroarylreste sind, wobei der
Heteroarylrest Pyridyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Benzothienyl,
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl oder Julolidinyl ist,

wobei die Substituenten der Aryl- oder Heteroarylreste in a) und b) solche sind,
ausgewählt aus der vorstehend definierten Gruppe α oder der Gruppe χ ,

25 bestehend aus Amino, Mono-(C₁-C₆)-alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, am
Phenylring un-, mono- oder disubstituiertem Mono- und Diphenylamino, Piperidinyl,
N-substituiertem Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Indolinyl,
Morpholinyl, 2,6-Dimethylmorpholinyl, Thiomorpholinyl, Azacycloheptyl,
Azacyclooctyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenothiazinyl, un-, mono- oder
30 disubstituiertem Phenoxazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem
1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl, un-, mono- oder disubstituiertem
2,3-Dihydro-1,4-benzoxazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem

- 7 -

1,2,3,4-Tetrahydroisochinoliny, un-, mono- oder disubstituiertem Phenaziny, un-,
mono- oder disubstituiertem Carbazoly, un-, mono- oder disubstituiertem
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazoly und un-, mono- oder disubstituiertem
10,11-Dihydrodibenz[b,f]azepiny, wobei der oder die Substituenten unabhängig
5 voneinander wiederum aus (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Brom, Chlor oder Fluor
ausgewählt sein können;

oder wobei zwei direkt benachbarte Substituenten der Aryl- oder Heteroarylreste in
a) und b) eine V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung darstellen, wobei p = 1, 2 oder 3 ist, die
Reste R₈ und R₉ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen,
10 ausgewählt aus der Gruppe α , und wobei V und W unabhängig voneinander -O-,
-S-, -N(C₁-C₆)Alkyl, -NC₆H₅, -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -C(C₆H₅)₂- sein können, wobei
zwei oder mehrere benachbarte CR₈R₉-Einheiten dieser
V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung Teil eines daran annellierten Benzolrings sein können,
welcher jeweils wiederum einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der
15 Gruppe α aufweisen kann, oder V und/oder W zusammen mit der jeweils
benachbarten CR₈R₉ Einheit einen annellierten Benzolring, der un-, mono- oder
disubstituiert sein kann, wobei dessen Substituenten aus der Gruppe α
ausgewählt sein können, darstellen.

20 Fig. 1 zeigt ein entsprechendes Syntheschema zur Herstellung der
erfindungsgemäßen Verbindungen.

Fig. 2 zeigt die UV-Absorptionsspektren spezifischer erfindungsgemäßer
Verbindung im Vergleich zum Stand der Technik.

25

Die erfindungsgemäßen Verbindungen zeichnen sich gegenüber den im Stand der
Technik (US 6,022,495) bekannten photochromen annellierten
2H-Naphtho[1,2-b]pyranen dadurch aus, dass sie eine Doppelabsorptionsbande,
d.h. zwei Banden, der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich zeigen,
30 wenn eine zweite Annullierung eingeführt ist (vgl. in den vorstehenden Formeln (I)
bzw. (II) der erfindungsgemäßen Verbindungen die Ringeinheit mit X und Y). Die
erste der beiden starken Absorptionsbanden weist dabei ein Absorptionsmaximum

- 9 -

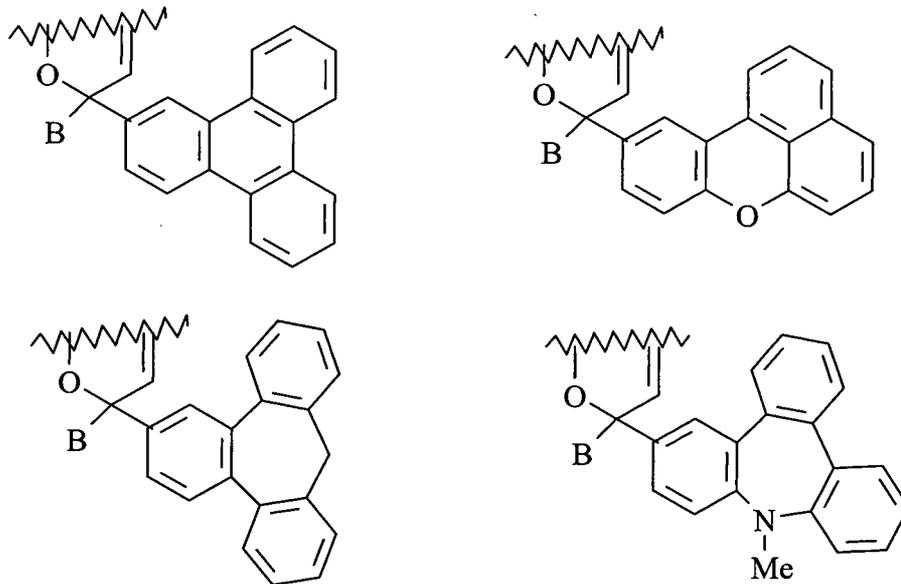
In einer noch weiteren anderen bevorzugten Ausführungsform ist Y in der Formel (V) -O-, wobei m' 1 ist.

5 In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform ist Y in der Formel (V) -NCH₃,
-NC₂H₅ oder -NC₆H₅, wobei m' 0 ist.

In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform sind die Reste B und B' unabhängig voneinander aus der Gruppe a), wie vorstehend definiert, ausgewählt.

10 Die Substituenten der Gruppe χ , welche Stickstoffatome aufweisen bzw. Amingruppen tragen, sind über diese an den Phenyl, Naphthyl- bzw. Phenanthrylrest der Gruppe a) gebunden.

15 Wenn bezüglich der Substituenten der Gruppe V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung, welche an den Phenyl, Naphthyl- bzw. Phenanthrylrest der Gruppe a) für die Reste B bzw. B' gebunden sein können, zwei oder mehrere benachbarte Kohlenstoffatome dieser V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung jeweils unabhängig voneinander Teil eines daran annellierten Benzo-Ringsystems sein können, so bedeutet dies, dass dann die beiden Methylenkohlenstoffatome (-CH₂-CH₂-) Teil
20 eines annellierten Ringsystems werden. Wenn beispielsweise zwei oder drei Benzoringe annelliert sind, so können beispielsweise hier dann folgende Struktureinheiten vorliegen, wie nachstehend angeführt.



Selbstverständlich kann aber auch nur ein, über zwei benachbarte Kohlenstoffatome dieser $V-(CR_8R_9)_p$ -W-Gruppierung annellierter Benzoring vorliegen.

- 5 Die erfindungsgemäßen Verbindungen weisen im Vergleich zu den Verbindungen von US 6,022,495 als Stand der Technik (d.h. Verbindungen ohne den annellierten, X und Y enthaltenden Ring) überraschenderweise eine zweite starke Absorptionsbande der offenen Form im sichtbaren Wellenlängenbereich auf (siehe Figur 2). Interessanterweise lässt sich auch bei den zu den erfindungsgemäßen
- 10 Verbindungen ähnlichen Verbindungen von WO 2009/024271, die an einer anderen Stelle im Molekül einen zweiten annellierten Ring aufweisen, keine zweite starke Absorptionsbande im sichtbaren Wellenlängenbereich beobachten. Die Ausbildung dieser zweiten Absorptionsbande bei den erfindungsgemäßen Verbindungen ist insofern unerwartet.

15

- Zur Messung der spektralen Eigenschaften der erfindungsgemäßen Verbindungen wurden jeweils 350 ppm des photochromen Farbstoffes in einer Acrylatmonomer-Matrix gelöst und nach Zusatz eines Polymerisations-Initiators mit Hilfe eines Temperaturprogrammes thermisch polymerisiert. Die
- 20 Transmissionseigenschaften im angeregten Zustand der so hergestellten

Kunststoffgläser (Dicke 2mm) wurden anschließend gemäß DIN EN ISO 8980-3 gemessen.

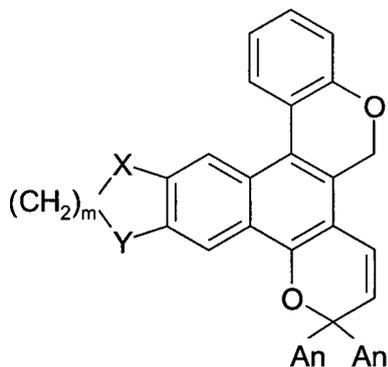
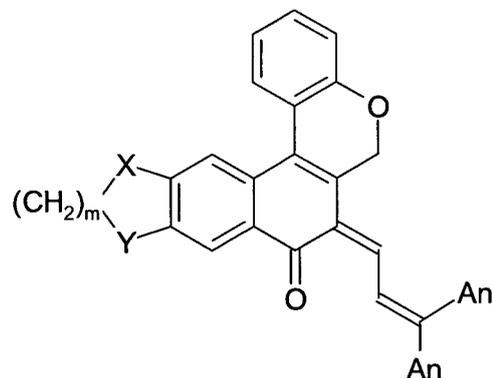
Die erste der beiden starken Absorptionsbanden weist dabei ein
5 Absorptionsmaximum von > 500 nm auf, während das Maximum der zweiten
Bande im kürzerwelligen sichtbaren Bereich (400-500 nm) liegt. Aufgrund letzterer
Bande ist mit den erfindungsgemäßen Verbindungen erstmals möglich, zur
Bereitstellung neutralfarbener Gläser auf gelb- oder orange-eindunkelnde
photochrome Farbstoffe zu verzichten. Dies ist einerseits wichtig für
10 Polymersysteme, in denen diese gelb- und orange-eindunkelnden Farbstoffe –
aufgrund ihrer anderen Molekülstruktur im Vergleich zu den längerwellig
absorbierenden violett- und blaueindunkelnden Farbstoffen – eine ungenügende
Lebensdauer aufweisen oder andere Nachteile mit sich bringen. Andererseits ist
es mit den erfindungsgemäßen photochromen Farbstoffen erstmals möglich, in
15 Neutralfarben – d.h. in Grau- oder Brauntönen – eindunkelnde phototrope Gläser
mit nur einem photochromen Farbstoff zu realisieren. Damit entfällt der bisher
notwendige mühsame Abstimmungsprozess zwischen den verschiedenen
photochromen Farbstoffen einer Mischung hinsichtlich Aufhellungsgeschwindigkeit,
Lebensdauer sowie spektralen Anregungseigenschaften, damit das phototrope
20 Glas zu jedem Zeitpunkt des Eindunklungs- und Aufhellungszyclus denselben
Farbton aufweist.

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen darüber hinaus hohe Augenklarheit (d.h.
hohe Transmission im nicht-angeregten Zustand) sowie sehr gute
25 Lichtbeständigkeit aufweisen, sind sie zum Einsatz in phototropen Gläsern
hervorragend geeignet.

Die Strukturen der in Figur 2 eingesetzten bzw. untersuchten Verbindungen sind
aus der folgenden Tabelle ersichtlich:

30

Tabelle 1: Tabellarischer Vergleich der längstwelligsten Absorptionsmaxima im
angeregten Zustand (An = Anisyl, d.h. 4-Methoxyphenyl)

nicht angeregt (farblos)angeregt (farbig)

| | X | (CH ₂) _m | Y | □max (1) | □max (2) | Farbeindruck |
|-----------------------------------|------------------|---------------------------------|------------------|-------------|-------------|----------------------|
| Stand der Technik US 6,022,495 | - | - | - | - | 585 nm | Blau |
| Erfindungsgemäße Verbindung 1 | O | CH ₂ CH ₂ | O | 450 nm | 555 nm | Umbrabraun |
| Erfindungsgemäße Verbindung 2 | CMe ₂ | <i>ortho</i> -Phenylen | | 450 nm | 565 nm | (grünliches) Grau |
| Erfindungsgemäße Verbindung 3 | O | CH ₂ CH ₂ | CMe ₂ | 445 nm | 545 nm | (rötliches) Braun |
| Erfindungsgemäße Verbindung 4 | CMe ₂ | CH ₂ CH ₂ | O | 445 nm | 565 nm | neutrales Grau |

5

Der optische Farbeindruck der angeregten Form ist stark abhängig vom Abstand der beiden Absorptionsbanden sowie deren Intensitätsverhältnis (siehe Figur 2). Schon geringfügige Verschiebungen bewirken eine deutliche Änderung des Farbeindruckes.

10

Zur Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen werden geeignet substituierte Methylidensuccinanhydride in einem ersten Schritt einer

Friedel-Crafts-Reaktion mit geeignet substituierten annellierten Aromaten unterworfen (Schritt (i)). Die -COOH Gruppe des daraus resultierenden Intermediats wird anschließend geschützt und dieses Intermediat einer Michael-Addition mit entsprechend substituierten Phenolatderivaten unterworfen
5 (Schritt (ii)). Nach Entfernung der Carbonsäure-Schutzgruppe werden *via* intramolekularer Cyclisierung mittels Phosphorsäure entsprechend substituierte Derivate gebildet (Schritt (iii)). Anschließend werden diese substituierten Derivate mit geeignet substituierten 2-Propin-1-ol-Derivaten gemäß Schritt (iv) zu den erfindungsgemäßen Verbindungen umgesetzt. Das vorstehende Syntheschema
10 ist in Figur 1 wiedergegeben.

Die Verbindungen der Formel (II) entstehen im Laufe der Synthese als Nebenprodukte bei der Cyclisierung (iii) und können mit geeigneten Methoden isoliert werden.

15

Die erfindungsgemäßen Verbindungen können in Kunststoffmaterialien bzw. Kunststoffgegenständen jeglicher Art und Form für eine Vielzahl von Einsatzzwecken, für die photochromes Verhalten von Bedeutung ist, verwendet werden. Dabei können ein Farbstoff gemäß der vorliegenden Erfindung oder ein
20 Gemisch solcher Farbstoffe eingesetzt werden. Beispielsweise können die erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyran-Farbstoffe in Linsen, insbesondere ophthalmischen Linsen, Gläsern für Brillen aller Art, wie beispielsweise Skibrillen, Sonnenbrillen, Motorradbrillen, Visieren von Schutzhelmen und dergleichen eingesetzt werden. Ferner können die
25 erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyrane beispielsweise auch als Sonnenschutz in Fahrzeugen und Wohnräumen in Form von Fenstern, Schutzblenden, Abdeckungen, Dächern oder dergleichen verwendet werden.

Zur Herstellung von solchen photochromen Gegenständen können die
30 erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyrane durch verschiedene, im Stand der Technik beschriebene Verfahren, wie bereits in WO 99/15518 angegeben, auf ein Polymermaterial, wie ein organisches Kunststoffmaterial, aufgebracht oder darin eingebettet werden.

Es werden dabei sogenannte Massefärbungs- und Oberflächenfärbungsverfahren unterschieden. Ein Massefärbungsverfahren umfasst beispielsweise das Auflösen oder Dispergieren der photochromen Verbindung oder Verbindungen gemäß der

5 vorliegenden Erfindung in einem Kunststoffmaterial, z.B. durch die Zugabe der photochromen Verbindung(en) zu einem monomeren Material, bevor die Polymerisation erfolgt. Eine weitere Möglichkeit zur Herstellung eines photochromen Gegenstands ist die Durchdringung des oder der Kunststoffmaterialien mit der (den) photochromen Verbindung(en) durch

10 Eintauchen des Kunststoffmaterials in eine heiße Lösung des oder der photochromen Farbstoffe gemäß der vorliegenden Erfindung oder beispielsweise auch ein Thermotransferverfahren. Die photochrome(n) Verbindung(en) kann bzw. können beispielsweise auch in Form einer separaten Schicht zwischen aneinandergrenzenden Schichten des Kunststoffmaterials, z.B. als Teil eines

15 polymeren Films, vorgesehen werden. Ferner ist auch ein Aufbringen der photochromen Verbindung(en) als Teil einer auf der Oberfläche des Kunststoffmaterials befindlichen Beschichtung möglich. Der Ausdruck "Durchdringung" soll dabei die Migration der photochromen Verbindung(en) in das Kunststoffmaterial, z.B. durch den lösungsmittelunterstützten Transfer der

20 photochromen Verbindung(en) in eine Polymermatrix, Dampfphasentransfer oder andere derartige Oberflächendiffusionsvorgänge, bedeuten. Vorteilhafterweise können solche photochromen Gegenstände, wie z.B. Brillengläser, nicht nur mittels der üblichen Massefärbung, sondern in gleicher Weise auch mittels Oberflächenfärbung hergestellt werden, wobei bei der letzteren Variante eine

25 überraschend geringere Migrationsneigung erzielt werden kann. Dies ist vor allem bei nachfolgenden Veredelungsschritten von Vorteil, da - z.B. bei einer Antireflexbeschichtung durch die geringere Rückdiffusion im Vakuum - Schichtablösungen und ähnliche Defekte drastisch verringert werden.

30 Insgesamt können auf Basis der erfindungsgemäßen photochromen Naphthopyrane beliebig compatible (in chemischer Hinsicht und farblicher Art und Weise verträgliche) Färbungen, d.h. Farbstoffe, auf das Kunststoffmaterial aufgebracht oder in es eingebettet werden, um sowohl ästhetischen

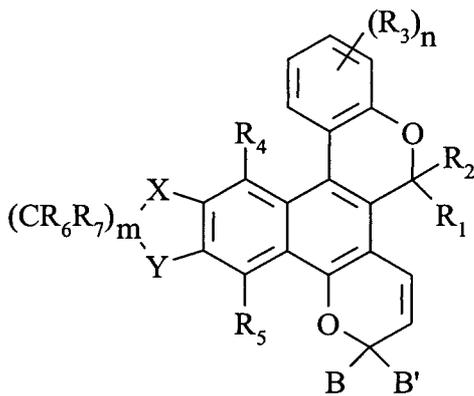
- 15 -

Gesichtspunkten als auch medizinischen oder modischen Aspekten zu genügen. Der oder die spezifisch ausgewählte(n) Farbstoff(e) kann bzw. können demzufolge, abhängig von den beabsichtigten Wirkungen sowie Anforderungen, variieren.

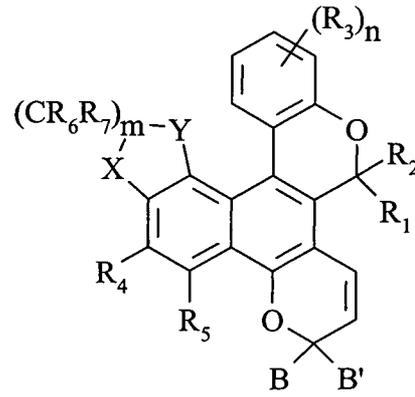
Ansprüche

1. Photochrome Naphthopyrane mit der allgemeinen Formel (I) bzw. (II):

5



(I)



(II)

wobei die Reste R_1 , R_2 , R_3 , R_4 und R_5 jeweils unabhängig voneinander einen
 10 Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , bestehend aus einem
 Wasserstoffatom, einem (C₁-C₆)-Alkylrest, einem (C₁-C₆)-Thioalkylrest, einem
 (C₃-C₇)-Cycloalkylrest, der ein oder mehrere Heteroatome, ausgewählt aus O oder
 S, aufweisen kann, einem (C₁-C₆)-Alkoxyrest, einer Hydroxygruppe, einer
 Trifluormethylgruppe, Brom, Chlor, Fluor, einem un-, mono- oder disubstituiertem
 15 Phenyl-, Phenoxy-, Benzyl-, Benzyloxy-, Naphthyl- oder Naphthoxyrest, wobei die
 Substituenten wiederum aus der Gruppe α , ausgewählt sein können;

oder

zwei Reste R_3 (wenn zueinander in ortho-Stellung) einen unsubstituierten, mono-
 oder disubstituierten annellierten Benzo-, Pyrido-, Naphtho-, Benzofuro- oder
 20 Benzothienoring darstellen, dessen Substituenten aus der Gruppe α ausgewählt
 sein können;

n eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt,

- 17 -

X und Y unabhängig voneinander aus der Gruppe, bestehend aus -O-, -S-, -N(C₁-C₆)Alkyl, -NC₆H₅, -CH₂-, -C(CH₃)₂- und -C(C₆H₅)₂-, ausgewählt sind,

5 die Reste R₆ und R₇ in der -CR₆R₇ Gruppierung jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten darstellen, ausgewählt aus der Gruppe α , m eine ganze Zahl von 1 bis 4 darstellt,

oder zwei oder mehrere benachbarte -CR₆R₇ Gruppierungen Teil eines annellierten Benzolrings, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei dessen Substituenten aus der Gruppe α ausgewählt sein können, sind, oder

10 X und/oder Y zusammen mit der jeweils benachbarten -CR₆R₇ Gruppierung einen annellierten Benzolring, der un-, mono- oder disubstituiert sein kann, wobei dessen Substituenten aus der Gruppe α ausgewählt sein können, darstellen,

und B und B' unabhängig voneinander aus einer der folgenden Gruppen a) oder b) ausgewählt sind, wobei

a) mono-, di- und trisubstituierte Arylreste sind, wobei der Arylrest Phenyl, Naphthyl oder Phenanthryl ist;

b) unsubstituierte, mono- und disubstituierte Heteroarylreste sind, wobei der Heteroarylrest Pyridyl, Furanyl, Benzofuranyl, Thienyl, Benzothienyl, 20 1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl oder Julolidinyl ist,

wobei die Substituenten der Aryl- oder Heteroarylreste in a) und b) solche sind, ausgewählt aus der vorstehend definierten Gruppe α oder der Gruppe χ , bestehend aus Amino, Mono-(C₁-C₆)-alkylamino, Di-(C₁-C₆)-alkylamino, am Phenylring un-, mono- oder disubstituiertem Mono- und Diphenylamino, Piperidinyl,

25 N-substituiertem Piperazinyl, Pyrrolidinyl, Imidazolidinyl, Pyrazolidinyl, Indolinyl, Morpholinyl, 2,6-Dimethylmorpholinyl, Thiomorpholinyl, Azacycloheptyl, Azacyclooctyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenothiazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenoxazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydrochinolinyl, un-, mono- oder disubstituiertem 30 2,3-Dihydro-1,4-benzoxazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem 1,2,3,4-Tetrahydroisochinolinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Phenazinyl, un-, mono- oder disubstituiertem Carbazolyl, un-, mono- oder disubstituiertem

- 18 -

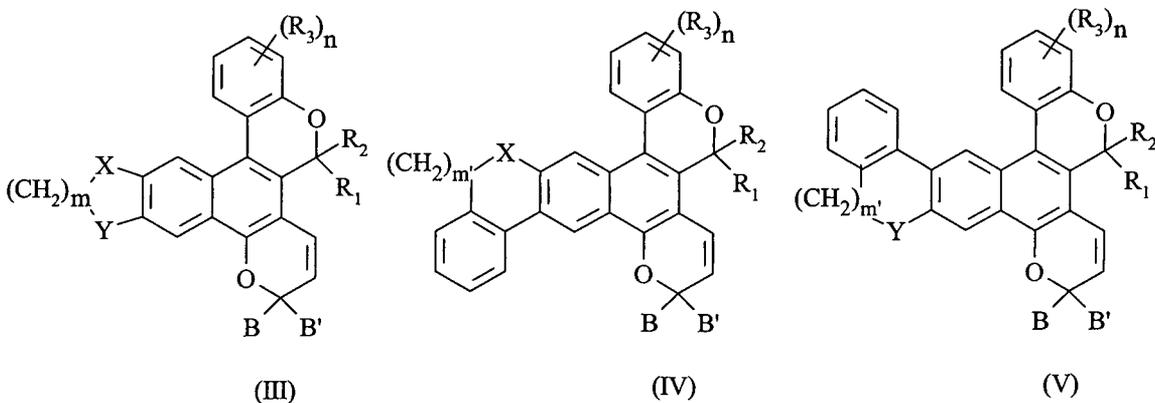
1,2,3,4-Tetrahydrocarbazolyl und un-, mono- oder disubstituiertem 10,11-Dihydrodibenz[b,f]azepinyl, wobei der oder die Substituenten unabhängig voneinander wiederum aus (C₁-C₆)-Alkyl, (C₁-C₆)-Alkoxy, Brom, Chlor oder Fluor ausgewählt sein können;

- 5 oder wobei zwei direkt benachbarte Substituenten der Aryl- oder Heteroarylreste in a) und b) eine V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung darstellen, wobei p = 1, 2 oder 3 ist, die Reste R₈ und R₉ jeweils unabhängig voneinander einen Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe α, darstellen und wobei V und W unabhängig voneinander -O-, -S-, -N(C₁-C₆)Alkyl, -NC₆H₅, -CH₂-, -C(CH₃)₂- oder -C(C₆H₅)₂- sein können, wobei
- 10 zwei oder mehrere benachbarte CR₈R₉-Einheiten dieser V-(CR₈R₉)_p-W-Gruppierung Teil eines daran annellierten Benzolrings sein können, welcher jeweils wiederum einen oder mehrere Substituenten, ausgewählt aus der Gruppe α, aufweisen kann, oder V und/oder W zusammen mit der jeweils benachbarten CR₈R₉ Einheit einen annellierten Benzolring, der un-, mono- oder
- 15 disubstituiert sein kann, wobei dessen Substituenten aus der Gruppe α ausgewählt sein können, darstellen.

2. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 1, welche die allgemeine Formel (I) aufweisen, wobei m 1 oder 2 ist.

20

3. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 1 oder 2, welche die nachfolgenden allgemeinen Formeln (III), (IV) bzw. (V) aufweisen:



25

- 19 -

worin X und Y unabhängig voneinander aus -O-, -NCH₃, -NC₂H₅, -NC₆H₅, -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ausgewählt sind, wobei die Reste R₁ bis R₃, B sowie B', m und n wie vorstehend definiert sind, m' 0 oder 1 ist, mit der Maßgabe, dass in Formel (III) entweder X oder Y Sauerstoff darstellt.

5

4. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 3, wobei X und Y in der Formel (III) beide -O- sind und m 1 oder 2 ist.

5. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 3, wobei in der Formel (III) X für -O- steht und Y für -CH₂- oder -C(CH₃)₂- steht, wobei m 1 oder 2 ist.

10

6. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 3, wobei X in der Formel (IV) -CH₂- oder -C(CH₃)₂- ist und m' 0 ist.

7. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 3, wobei Y in der Formel (V) -O- ist und m' 1 ist.

15

8. Photochrome Naphthopyrane gemäß Anspruch 3, wobei Y in der Formel (V) -NCH₃, -NC₂H₅ oder -NC₆H₅ ist und m' 0 ist.

20

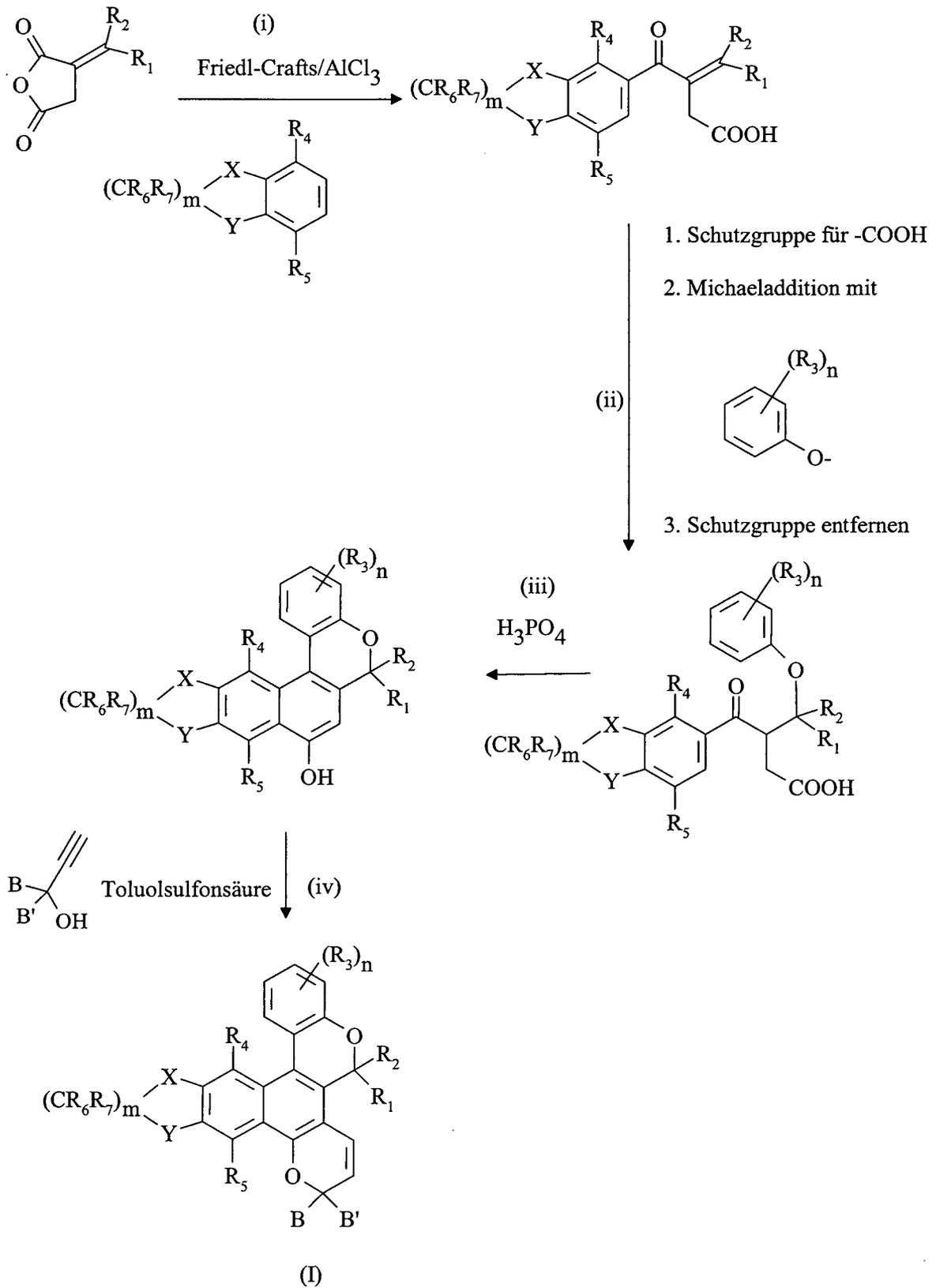
9. Photochrome Naphthopyrane gemäß einem der Ansprüche 1 bis 8, wobei die Reste B und B' unabhängig voneinander aus der Gruppe a), wie vorstehend definiert, ausgewählt sind.

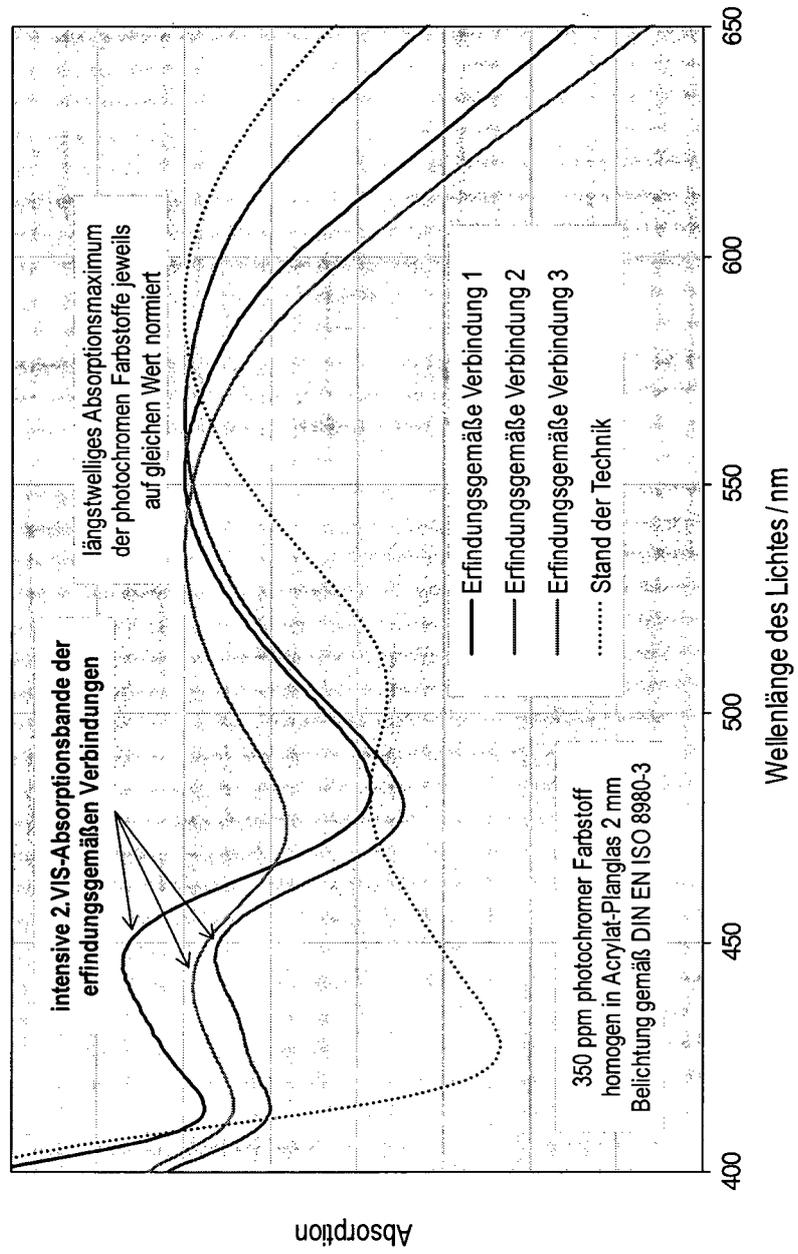
10. Verwendung der photochromen Naphthopyrane nach einem der Ansprüche 1 bis 9 in und auf Kunststoffmaterialien.

25

11. Verwendung nach Anspruch 10, wobei das Kunststoffmaterial eine ophthalmische Linse ist.

Fig. 1





Figur 2

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/004040

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
 INV. C07D493/04 C07D493/14 C08K5/15 C09K9/02 G02B5/23
 G02C7/10
 ADD.
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
 Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
 C07D C08K C09K G02B G02C

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|--|-----------------------|
| Y | WO 00/02884 A2 (PPG IND OHIO INC [US]) 20 January 2000 (2000-01-20) cited in the application claims 1-22 | 1-11 |
| Y | WO 2009/024271 A1 (RODENSTOCK GMBH [DE]; MELZIG MANFRED [DE]; ROHLFING YVEN [DE]; WEIGAND) 26 February 2009 (2009-02-26) cited in the application claims 1-8 | 1-11 |
| A | WO 99/28323 A1 (TRANSITIONS OPTICAL INC [US]) 10 June 1999 (1999-06-10) claims 1-11 | 1-11 |
| A | US 5 679 805 A (HUGHES FRANK J [US]) 21 October 1997 (1997-10-21) claims 1-10 | 1-11 |
| | ----- -/-- | |

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

| | |
|---|---|
| <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p> | <p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p> |
|---|---|

| | |
|---|--|
| Date of the actual completion of the international search 19 November 2012 | Date of mailing of the international search report 28/11/2012 |
|---|--|

| | |
|--|---------------------------------------|
| Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer Herz, Claus |
|--|---------------------------------------|

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/EP2012/004040

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages | Relevant to claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| A | WO 2006/045495 A1 (RODENSTOCK GMBH [DE]; MELZIG MANFRED [DE]; ROHLFING YVEN [DE]; WEIGAND) 4 May 2006 (2006-05-04) claims 1-9 ----- | 1-11 |

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No
PCT/EP2012/004040

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date | |
|--|------------------|-------------------------|--------------------|------------|
| WO 0002884 | A2 | 20-01-2000 | AU 742263 B2 | 20-12-2001 |
| | | | AU 4868199 A | 01-02-2000 |
| | | | DE 69903309 D1 | 07-11-2002 |
| | | | DE 69903309 T2 | 24-07-2003 |
| | | | EP 1097156 A2 | 09-05-2001 |
| | | | US 6022495 A | 08-02-2000 |
| | | | US 6149841 A | 21-11-2000 |
| | | | WO 0002884 A2 | 20-01-2000 |
| | | | ----- | |
| WO 2009024271 | A1 | 26-02-2009 | EP 2178883 A1 | 28-04-2010 |
| | | | JP 2010536809 A | 02-12-2010 |
| | | | US 2011201489 A1 | 18-08-2011 |
| | | | WO 2009024271 A1 | 26-02-2009 |
| ----- | | | | |
| WO 9928323 | A1 | 10-06-1999 | AU 730182 B2 | 01-03-2001 |
| | | | AU 1613299 A | 16-06-1999 |
| | | | BR 9815160 A | 26-12-2001 |
| | | | DE 69821525 D1 | 11-03-2004 |
| | | | DE 69821525 T2 | 05-01-2005 |
| | | | EP 1036077 A1 | 20-09-2000 |
| | | | ES 2215331 T3 | 01-10-2004 |
| | | | JP 4364429 B2 | 18-11-2009 |
| | | | JP 2001525323 A | 11-12-2001 |
| | | | US 6106744 A | 22-08-2000 |
| | | | WO 9928323 A1 | 10-06-1999 |
| | | | ----- | |
| US 5679805 | A | 21-10-1997 | NONE | |
| ----- | | | | |
| WO 2006045495 | A1 | 04-05-2006 | AU 2005298913 A1 | 04-05-2006 |
| | | | CA 2585847 A1 | 04-05-2006 |
| | | | DE 112005002092 A5 | 11-10-2007 |
| | | | EP 1805278 A1 | 11-07-2007 |
| | | | ES 2338579 T3 | 10-05-2010 |
| | | | JP 2008517017 A | 22-05-2008 |
| | | | US 2007246692 A1 | 25-10-2007 |
| | | | WO 2006045495 A1 | 04-05-2006 |
| | | | ZA 200701884 A | 27-08-2008 |
| ----- | | | | |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen
PCT/EP2012/004040

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 INV. C07D493/04 C07D493/14 C08K5/15 C09K9/02 G02B5/23
 G02C7/10
 ADD.
 Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

B. RECHERCHIERTE GEBIETE
 Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 C07D C08K C09K G02B G02C

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)
 EPO-Internal, CHEM ABS Data

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|---|--------------------|
| Y | WO 00/02884 A2 (PPG IND OHIO INC [US]) 20. Januar 2000 (2000-01-20) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-22 | 1-11 |
| Y | WO 2009/024271 A1 (RODENSTOCK GMBH [DE]; MELZIG MANFRED [DE]; ROHLFING YVEN [DE]; WEIGAND) 26. Februar 2009 (2009-02-26) in der Anmeldung erwähnt Ansprüche 1-8 | 1-11 |
| A | WO 99/28323 A1 (TRANSITIONS OPTICAL INC [US]) 10. Juni 1999 (1999-06-10) Ansprüche 1-11 | 1-11 |
| A | US 5 679 805 A (HUGHES FRANK J [US]) 21. Oktober 1997 (1997-10-21) Ansprüche 1-10 | 1-11 |
| | ----- -/- | |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen Siehe Anhang Patentfamilie

* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

- "A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist
- "E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist
- "L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)
- "O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht
- "P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist
- "T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist
- "X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden
- "Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist
- "&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

| | |
|---|--|
| Datum des Abschlusses der internationalen Recherche | Absenddatum des internationalen Recherchenberichts |
| 19. November 2012 | 28/11/2012 |

| | |
|--|--|
| Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016 | Bevollmächtigter Bediensteter Herz, Claus |
|--|--|

| C. (Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN | | |
|---|---|--------------------|
| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile | Betr. Anspruch Nr. |
| A | WO 2006/045495 A1 (RODENSTOCK GMBH [DE]; MELZIG MANFRED [DE]; ROHLFING YVEN [DE]; WEIGAND) 4. Mai 2006 (2006-05-04) Ansprüche 1-9 ----- | 1-11 |

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2012/004040

| Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument | Datum der Veröffentlichung | Mitglied(er) der Patentfamilie | Datum der Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| WO 0002884 | A2 | 20-01-2000 | AU 742263 B2 20-12-2001 |
| | | | AU 4868199 A 01-02-2000 |
| | | | DE 69903309 D1 07-11-2002 |
| | | | DE 69903309 T2 24-07-2003 |
| | | | EP 1097156 A2 09-05-2001 |
| | | | US 6022495 A 08-02-2000 |
| | | | US 6149841 A 21-11-2000 |
| | | | WO 0002884 A2 20-01-2000 |
| | | | ----- |
| WO 2009024271 | A1 | 26-02-2009 | EP 2178883 A1 28-04-2010 |
| | | | JP 2010536809 A 02-12-2010 |
| | | | US 2011201489 A1 18-08-2011 |
| | | | WO 2009024271 A1 26-02-2009 |
| ----- | | | |
| WO 9928323 | A1 | 10-06-1999 | AU 730182 B2 01-03-2001 |
| | | | AU 1613299 A 16-06-1999 |
| | | | BR 9815160 A 26-12-2001 |
| | | | DE 69821525 D1 11-03-2004 |
| | | | DE 69821525 T2 05-01-2005 |
| | | | EP 1036077 A1 20-09-2000 |
| | | | ES 2215331 T3 01-10-2004 |
| | | | JP 4364429 B2 18-11-2009 |
| | | | JP 2001525323 A 11-12-2001 |
| | | | US 6106744 A 22-08-2000 |
| | | | WO 9928323 A1 10-06-1999 |
| | | | ----- |
| US 5679805 | A | 21-10-1997 | KEINE |
| ----- | | | |
| WO 2006045495 | A1 | 04-05-2006 | AU 2005298913 A1 04-05-2006 |
| | | | CA 2585847 A1 04-05-2006 |
| | | | DE 112005002092 A5 11-10-2007 |
| | | | EP 1805278 A1 11-07-2007 |
| | | | ES 2338579 T3 10-05-2010 |
| | | | JP 2008517017 A 22-05-2008 |
| | | | US 2007246692 A1 25-10-2007 |
| | | | WO 2006045495 A1 04-05-2006 |
| | | | ZA 200701884 A 27-08-2008 |
| ----- | | | |