



PCT WELTORGANISATION FÜR GEISTIGES EIGENTUM
Internationales Büro
INTERNATIONALE ANMELDUNG VERÖFFENTLICHT NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE
INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES PATENTWESENS (PCT)

<p>(51) Internationale Patentklassifikation⁵ : C07D 491/04, G03C 1/73 // (C07D 491/04, 311:00, 311:00)</p>	<p>A1</p>	<p>(11) Internationale Veröffentlichungsnummer: WO 95/00519 (43) Internationales Veröffentlichungsdatum: 5. Januar 1995 (05.01.95)</p>
<p>(21) Internationales Aktenzeichen: PCT/DE94/00737 (22) Internationales Anmeldedatum: 28. Juni 1994 (28.06.94) (30) Prioritätsdaten: P 43 21 487.8 28. Juni 1993 (28.06.93) DE (71) Anmelder (für alle Bestimmungsstaaten ausser US): OPTIS- CHE WERKE G. RODENSTOCK [DE/DE]; Isartalstrasse 43, D-80469 München (DE). (72) Erfinder; und (75) Erfinder/Anmelder (nur für US): MELZIG, Manfred [DE/DE]; Sonnenstrasse 11, D-82234 Wessling (DE). ZINNER, Her- bert [DE/DE]; Weiherweg 3, D-93080 Pentling (DE). (74) Anwalt: MÜNICH, Wilhelm; Kanzlei München, Rösler, Stein- mann, Wilhelm-Mayr-Strasse 11, D-80689 München (DE).</p>	<p>(81) Bestimmungsstaaten: JP, US, europäisches Patent (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE). Veröffentlicht <i>Mit internationalem Recherchenbericht. Vor Ablauf der für Änderungen der Ansprüche zugelassenen Frist. Veröffentlichung wird wiederholt falls Änderungen eintreffen.</i></p>	
<p>(54) Title: PHOTOCHROMIC COMPOUNDS (54) Bezeichnung: PHOTOCHROME VERBINDUNGEN (57) Abstract Described are photochromic compounds for, in particular, the colouring of transparent elements made of plastic material. The molecules of the compounds proposed carry at least two photochromic subsystems which are not indolinspiropyrans. (57) Zusammenfassung Beschrieben werden photochrome Verbindungen, insbesondere zum Einfärben von durchsichtigen Elementen aus einem Kunststoffmaterial. Die Moleküle der erfindungsgemäßen Verbindungen tragen wenigstens zwei photochrome Teilsysteme, die nicht Indolinspiropyrane sind.</p>		

LEDIGLICH ZUR INFORMATION

Codes zur Identifizierung von PCT-Vertragsstaaten auf den Kopfbögen der Schriften, die internationale Anmeldungen gemäss dem PCT veröffentlichen.

AT	Österreich	GA	Gabon	MR	Mauretanien
AU	Australien	GB	Vereinigtes Königreich	MW	Malawi
BB	Barbados	GE	Georgien	NE	Niger
BE	Belgien	GN	Guinea	NL	Niederlande
BF	Burkina Faso	GR	Griechenland	NO	Norwegen
BG	Bulgarien	HU	Ungarn	NZ	Neuseeland
BJ	Benin	IE	Irland	PL	Polen
BR	Brasilien	IT	Italien	PT	Portugal
BY	Belarus	JP	Japan	RO	Rumänien
CA	Kanada	KE	Kenya	RU	Russische Föderation
CF	Zentrale Afrikanische Republik	KG	Kirgisistan	SD	Sudan
CG	Kongo	KP	Demokratische Volksrepublik Korea	SE	Schweden
CH	Schweiz	KR	Republik Korea	SI	Slowenien
CI	Côte d'Ivoire	KZ	Kasachstan	SK	Slowakei
CM	Kamerun	LI	Liechtenstein	SN	Senegal
CN	China	LK	Sri Lanka	TD	Tschad
CS	Tschechoslowakei	LU	Luxemburg	TG	Togo
CZ	Tschechische Republik	LV	Lettland	TJ	Tadschikistan
DE	Deutschland	MC	Monaco	TT	Trinidad und Tobago
DK	Dänemark	MD	Republik Moldau	UA	Ukraine
ES	Spanien	MG	Madagaskar	US	Vereinigte Staaten von Amerika
FI	Finnland	ML	Mali	UZ	Usbekistan
FR	Frankreich	MN	Mongolei	VN	Vietnam

Photochrome Verbindungen

B e s c h r e i b u n g

Technisches Gebiet

Die Erfindung bezieht sich auf photochrome Verbindungen.

Derartige photochrome Verbindungen sind beispielsweise Pyrane, wie sie u.A. in der US-PS 5.066.818, der PCT-Veröffentlichung WO 92/09593 oder der US-PS 4.818.096) beschrieben sind, oder Oxazine, wie sie u.a. in den US-PSen 3.652.172, 3.578.602, 4.215.010 und 4.637.698 beschrieben sind.

Ferner sind aus der FR-A-1.450.583 und der FR-A-1.451.332 Benzole und Naphthaline, die über zwei ankondensierte Spiropyrane mit Infolin verknüpft sind, sowie Systeme bekannt, bei denen zwei identische Indolino-spirobenzopyrane über Phenyl-Phenyl oder Phenyl-CH₂-Phenylbrücken verknüpft sind. Weitere Synthesen mit verknüpften Indolin-spiropyraneeinheiten wurden in den 60er Jahren von NCR, Dayton, Ohio durchgeführt.

Die bekannten Pyrane und Oxazine absorbieren jeweils Licht in einem vergleichsweise engen Spektralbereich. Dies hat zur Folge, daß Gegenstände, wie beispielsweise Brillengläser oder Sonnenschutzdächer, die mit einer dieser photochromen Verbindungen eingefärbt sind, intensiv beispielsweise blau eingefärbt sind. In einer Reihe von Anwendungsfällen wäre es jedoch wünschenswert, wenn der mit der photochromen Verbindung eingefärbte Gegenstand eine neutral graue oder braune Farbe hätte.

Derzeit behilft man sich damit, daß man zwei oder mehrere photochrome Farbstoffe verwendet, die in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen absorbieren. Hierzu wird auf die EP-A-0 146 136 oder die EU-A-0 397 803 verwiesen.

Diese Vorgehensweise hat jedoch den Nachteil, daß das Aufhellungs- und das Abdunkelungsverhalten der verwendeten photochromen Verbindungen genau aufeinander abgestimmt sein muß. Ansonsten würde der eingefärbte Gegenstand während der Aufhellung und/oder der Abdunkelung seine Farbe ändern. Darüberhinaus müssen die Farbstoffe mit einem in engen Grenzen tolerierten stöchiometrischen Verhältnis eingebracht werden.

Darstellung der Erfindung

Der Erfindung liegt die Aufgabe zugrunde, photochrome Verbindungen anzugeben, die auch dann, wenn nur eine photochrome Verbindung in bzw. auf einen einzufärbenden Gegenstand ein- bzw. aufgebracht wird, den Gegenstand im angeregten Zustand neutral grau oder braun einfärben.

Die Moleküle der erfindungsgemäßen photochromen Verbindungen tragen wenigstens zwei photochrome Teilsysteme, die nicht Indolinospiroprane sind.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Teilsysteme nicht identisch sind und in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen absorbieren. Insbesondere ist es dabei möglich, daß die Absorptionswellenlängen der angeregten Teilsysteme derart gewählt sind, daß die Verbindung eine neutrale graue oder braune Farbe hat.

Besonders bevorzugt ist es, wenn die Moleküle der erfindungsgemäßen photochromen Verbindungen zwei oder mehrere photochrome Pyran-, Oxazin- oder Pyran- und Oxazineinheiten tragen. Dabei ist wiederum von besonderem Vorteil, wenn die photochromen Teilsysteme 2H-Pyrane und/oder Spirooxazine sind. Als Pyran- und Oxazineinheiten können prinzipiell bekannte Pyrane und Oxazine verwendet werden.

Die erfindungsgemäßen Moleküle mit 2H-Pyranen und/oder Spirooxazinen haben nämlich die Eigenschaft, daß sie durch ihre hochkondensierten Ringsysteme längerwellig als die Einzelsysteme nach dem Stand der Technik absorbieren.

Da damit auch der längerweilige UV-Anteil der Sonnenstrahlung, der zugleich intensiver ist, zur Anregung herangezogen werden kann, werden bei gleicher Farbstoffkonzentration wesentlich intensivere Eindunkelungen, z.B. für Sonnenbrillen, erreicht.

Darstellung von Ausführungsbeispielen

Im folgenden wird exemplarisch der Aufbau von erfindungsgemäßen Verbindungen beschrieben.

Hierzu wird auf die beigefügten drei Diagramme Bezug genommen, die Beispiele für die Transmission von erfindungsgemäßen Verbindungen in Abhängigkeit von der Wellenlänge sowie von Vergleichsbeispielen zeigen.

Für die Synthese der erfindungsgemäßen Verbindungen sind mehrere Wege möglich, die exemplarisch auf den beigefügten Schemata angegeben sind, auf die bezüglich der Erläuterung aller im Text nicht aufgeführter Einzelheiten ausdrücklich Bezug genommen wird.

Erfindungsgemäße Verbindungen können beispielsweise durch Kondensation von substituierten Polyhydroxyaromaten mit den entsprechenden Reaktionspartnern in aufeinanderfolgenden Schritten, bei symmetrischen Produkten teilweise auch in einem Schritt erhalten werden.

Die hier beschriebenen Synthesewege sollen nur als Beispiel dienen. Auch 2,3-, 1,6- und 2,7-Dihydroxynaphthalin sind mit guten Ausbeuten einsetzbar. In gleicher Weise können andere Polyhydroxyaromaten, Derivate des Benzols, Anthracens, Phenanthrens verwendet werden.

Alle können darüberhinaus weitere funktionelle Gruppen tragen. Wichtig ist einzig, daß mindestens zwei Hydroxygruppen des Moleküls jeweils mindestens eine freie ortho-Stellung besitzen. Auf den Wegen, die eine Nitrosierung oder eine Umlagerung beinhalten muß die para-Position zur Hydroxygruppe besetzt sein, beispielsweise durch Cl oder Br.

Als Reaktionspartner sind im Falle der Acetylide neben Diphenylcarbinolacetyliden auch entsprechende Verbindungen geeignet, bei denen die beiden Phenylringe starr verknüpft sind, beispielsweise Flouren- oder Antracenderivate. Auch nicht aromatische Acetylide, wie die des Norbornans oder Adamantans sind verwendbar. Im Falle der Methylenbasen sind alle eine aktive Methylen-Gruppe tragenden und spiro-verknüpfenden Systeme brauchbar, beispielsweise 2-Methylenindoline, -benzoxazole, -benzothiazole etc. Falls sie in Form ihrer Salze eingesetzt werden, müssen mindestens molare Mengen an Kondensationsmittel eingesetzt werden.

Versuchsbeschreibung:

Im nachstehenden werden Syntheserouten beschrieben, die

von Dihydroxynaphthalinen ausgehen. Im Prinzip sind aber auch andere Aromaten, wie Biphenyle, Anthracene, Phenanthrene etc. verwendbar, sofern sie an einem oder mehreren ihrer Ringe insgesamt mindestens 2 Hydroxygruppen mit je mindestens einer freien ortho-Position besitzen. Sowohl die Auswahl des Polyhydroxyaromaten, als auch die der Reaktionspartner bestimmen die Merkmale des Endprodukts. Verwendet man 2,6-Naphthalindiol als Ausgangsprodukt, so sind auf dem Wege A durch Umsetzung zunächst nur einer Hydroxygruppe mit einem Acetylid (A 1), evtl. Isolierung des Zwischenprodukts und nachfolgende Umsetzung mit einem anderen Acetylid (A 2) reine Dipyrano-naphthaline erhältlich. Diese absorbieren längerwellig als die Monoprodukte, angeregt werden goldorange bis zinnoberrote Farbtöne erhalten. Durch die Substituenten R-R'' werden Farbe und vor allem die Aufhellgeschwindigkeit der photochromen Färbung festgelegt. Auf der Route B wird zunächst eine Aldehydfunktion in ortho-Stellung zu einer Hydroxygruppe eingeführt. Die freie Hydroxygruppe wird mit einem Acetylid umgesetzt (B 2), die Salicylaldehydgruppierung anschließend nach der Isolierung des Zwischenprodukts mit einer aktiven Methylengruppe, beispielsweise der einer sog. Fischer'schen Base (B 3). Man erhält so gemischte Spiro(indolin-pyrano)-pyrano-naphthaline. Werden dagegen die ortho-Stellungen beider Hydroxygruppen mit einer Aldehydgruppe versehen (B 1/4), so gelangt man durch die nachfolgende Umsetzung mit Fischer'schen Basen oder Indoliniumsalzen zu den aus den F 1.450.583 und F 1.481.322 bekannten Verbindungen. Durch Umsetzung der Salicylaldehydgruppe mit einer Fischer'schen Base, Isolierung des Zwischenprodukts, Nitrosierung und anschließende Umsetzung mit einer weiteren (auch identischen) Fischer'schen Base erhält man gemischte Dispiro(indolin-pyrano-indolin-oxazino-naphthaline). Bei entsprechender Vorgehensweise läßt

sich das Vorprodukt nitrosieren und beide Gruppen anschließend gemeinsam oder entsprechend ihrer unterschiedlichen Reaktivität nacheinander mit Indolinderivaten umsetzen (B 6/7). Mononitrosierung des Diols, anschließende Umsetzung mit z.B. einer Fischer'schen Base, Isolierung des Zwischenprodukts und Umsetzung mit einem Acetylidcarbinol (C 1-3) führen zu gemischten Spiro(indolin-oxazino)-pyrano-naphthalinen. Doppelnitrosierung und anschließende gleichzeitige oder aufeinanderfolgende Umsetzung mit einem (oder verschiedenen) Indolinderivaten führt zu Dispiro(indolin-oxazino-naphthalinen) (C 5-7).

In analoger Weise lassen sich auch andere Naphthalindiole, insbesondere 2,7-, 2,3-, 1,5- und 1,6-Dihydroxynaphthalin, und 2,6-Dihydroxyanthracen zu zwei photochrome Einheiten tragenden Molekülen umsetzen. Hierbei gelten für die beiden photochromen Teilsysteme die von den Einzelsysteme her bekannten Eigenschaften. Beispielsweise ergeben sich aus der Verwendung von Hydroxyfunktionen in 1,4,5 oder 8-Stellung des Naphthalins oder Anthracens Verbindungen, die gegenüber den 2,3,6 oder 7-Hydroxyaromaten angeregt ca. 30 nm längerwellig absorbieren und deutlich langsamer aufhellen. Ebenso gilt die aus der US 5.066.818 her bekannte Reduzierung der Aufhellgeschwindigkeit bei Substitution der Arylsubstituenten (in 2-Stellung des Pyranrings) in ortho-Stellung zur Verknüpfung oder die bathochrome Verschiebung der photochromen Farbe bei Substitution des Naphthalinsystems in 3-Stellung oder in 6-Stellung (US 5.238.981). In gleicher Weise bleiben die Vorzüge der in 3-Stellung des Naphthalinrings substituierten Spiro(indolin-naphthoxazine) (WO 92/ 09593) erhalten.

Gegenüber diesen aus dem Stand der Technik her bekannten Verbindungen ergibt sich eine bathochrome Verschiebung

der Absorption im nicht angeregten Zustand. Gleichzeitig steigt der Extinktionskoeffizient der längstwelligeren Absorption. Dadurch ergibt sich beispielsweise bei Dipyrano-Systemen eine gegenüber einer Mischung der Einzelkomponenten erheblich bessere Effizienz bei Bestrahlung mit natürlichem Sonnenlicht.

Synthesen:

Symmetrisch : Beispiel 1 :

a) Herstellung des Carbinols 1 :

54.7 g (0.30 mol) Benzophenon werden in 150 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst, zu der Lösung werden unter Rühren 27,6 g (0.30 mol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex zugetropft. Die Lösung färbt sich dunkelgelb, wobei ein feiner, heller Niederschlag entsteht. Die Mischung wird bei Raumtemperatur noch 16 h gerührt. Die orangegelbe Suspension wird auf 750 g zerstoßenes Eis gegossen und sofort mit 2n HCl sauer eingestellt. Die helllockerfarbene Suspension wird mit Ether solange ausgeschüttelt, bis sich der an der Phasengrenze absetzende Niederschlag völlig im Ether aufgelöst hat. Die vereinigten Etherextrakte werden mit Na_2SO_4 getrocknet und filtriert. Dem Filtrat wird der Ether am Rotationsverdampfer entzogen. Zurück bleiben 55,2 g eines orangen Öles, das über Nacht auskristallisiert. Es wird mittels NMR-Daten als 1,1 Diphenyl-2-propin-1-ol charakterisiert.

b) Synthese der photochromen Verbindung :

Zu 16.0 g (0.10 mol) 2,6-Dihydroxynaphthalin in 150 ml Toluol gibt man eine Spatelspitze Toluol-4-sulfonsäure. Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur hierzu 41.6 g (0.20 mol) des Carbinols in 100 ml Toluol, wobei sich die Lösung sofort dunkel färbt und orangerote Photochromie

zeigt. Man erhitzt auf 60° C und rührt noch 1 h nach. Zur Entfernung des unumgesetzten Ausgangsprodukts wird zweimal mit 300 ml 5%iger NaOH ausgeschüttelt.

Die abgetrennte organische Phase wird mit Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Dem Filtrat wird das Toluol am Rotationsverdampfer entzogen. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid aufgenommen und an Aluminiumoxid chromatographiert. Die erste Fraktion, die karminrote Photochromie zeigt, wird gesammelt. Nach dem Abziehen des Laufmittels erhält man 19.7 g einer hellgelben Verbindung, die durch Umkristallisation aus Methylenchlorid/Ether in der Form nahezu farbloser, schwach grüngelb stichiger Kristalle erhalten wird. Mittels NMR-Daten wurde die Substanz als 2,2,8,8-Tetraphenyl-dioxa(1,7)chrysen identifiziert :

Assymmetrisch : Beispiel 2 :

a) Herstellung des Carbinols 2 :

64 g (0.48 mol) wasserfreies Aluminiumchlorid wird in 160 ml trockenem 1,2-Dichlorethan unter Rühren suspendiert, dann werden bei unter 20° C 65g (0.42 mol) o-Toluylsäurechlorid zugetropft. Unter Auflösung der Al-Verbindung färbt sich die Suspension dunkler. Bei weiterhin unter 20° C werden anschließend 43.2 g (0.40 mol) Anisol zugetropft. Die Lösung färbt sich dunkelbraun, wird noch 1 h bei Raumtemperatur gerührt und 15 h stehen gelassen. Man gießt vorsichtig auf 300 g zerstoßenes Eis, säuert mit 6 n HCl leicht an und trennt die organische Phase im Scheidetrichter ab. Sie wird mit 2%iger NaOH-Lösung mehrmals ausgeschüttelt, über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Nach dem Abtrennen des Lösemittels verbleiben 70.2 g eines orangen Öles. Aus Ether/Hexan umkristallisiert wird die Verbindung als 2-Methyl-4'-

methoxy-benzophenon identifiziert. Dieses wird in 150 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst, zu der hellorangen Lösung werden unter Rühren 28,5 g (0.31 mol) Lithiumacetylid-Ethylendiamin-Komplex zugetropft. Die Lösung färbt sich dunkler. Die dunkelbraune Suspension wird wie unter a) weiterbearbeitet und ergibt 76,9 g eines dunkel-orangen Öles. Die NMR-Analyse der aus Pentan/Ether umkristallisierten Verbindung bestätigt die Substanz als 1-(2-Methylphenyl)-1-(4-Methoxyphenyl)-2-propin-1-ol.

b) Synthese der photochromen Verbindung :

Zu 16.0 g (0.10 mol) 2,6-Dihydroxynaphthalin in 150 ml Toluol gibt man eine Spatelspitze Toluol-4-sulfonsäure. Unter Rühren tropft man bei Raumtemperatur hierzu 20.8 g (0.10 mol) des Carbinols 1 in 40 ml Toluol, wobei sich die Lösung sofort dunkel färbt und orangerote Photochromie zeigt. Man erhitzt auf 60° C und rührt noch 1 h nach. Zu dieser Lösung tropft man dann 25.2 g (0.10 mol) des Carbinols 2 in 60 ml Toluol. Die Lösung wird noch dunkler und zeigt karminrote Photochromie. Man hält die Temperatur noch 30 min bei 60° C. Nach dem Abkühlen schüttelt man zur Entfernung des unumgesetzten Ausgangsprodukts noch zweimal mit 300 ml 5%iger NaOH aus. Die abgetrennte organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und filtriert. Dem Filtrat wird das Toluol am Rotationsverdampfer entzogen. Der Rückstand wird mit Methylenchlorid aufgenommen und an Aluminiumoxid chromatographiert. Die erste Fraktion, die rote Photochromie zeigt, wird gesammelt. Nach dem Abziehen des Laufmittels erhält man 28.6 g eines dunkelroten Öls. Dieses kann durch nochmalige Chromatographie mit Toluol/Hexan in die 2 symmetrischen und das gewünschte Produkt, das eine etwas höhere Retentionszeit besitzt, getrennt werden. Durch Umkristallisation erhält aus

Ether/Hexan erhält man 16.3 g schwach gelbliche Kristalle. Mittels NMR-Daten wird die Substanz als 2,2-Diphenyl-8-(2-methylphenyl)-8-(4-methoxyphenyl)-dioxo(1,7)chrysen identifiziert .

Beispiel 3 :

a) Herstellung des Carbinols 3 :

50 g (0.265 mol) Benzoylcyclohexan in 150 ml trockenem Dimethylsulfoxid gelöst, zu der bernsteinfarbenen Lösung werden unter Rühren 24,4 g (0.265 mol) Lithiumacetylid-Ethylen-diamin-Komplex zugetropft. Die Lösung färbt sich unter Abscheidung eines feinen Niederschlages dunkelbraun. Die Mischung wird bei Raumtemperatur noch 16 h gerührt. Die Aufarbeitung wie unter a) ergibt 57,9 g eines orangebraunen Öles, das über Nacht zu einem gelben Feststoff auskristallisiert. Die NMR-Analyse bestätigt die Substanz als 1-Cyclohexan-1-phenyl-2-propin-1-ol.

Herstellung der Polymerproben :

Da die erfindungsgemäßen Verbindungen vor allem für den Einsatz in Kunststoffmaterialien, insbesondere für den Einsatz in Brillengläsern, entwickelt wurden, ist ihr Verhalten in diesen Matrizen von ausschlaggebender Bedeutung. Aufgrund ihrer unterschiedlichen Struktur, Raumerfüllung und Polarität zeigen die erfindungsgemäßen Substanzen und die entsprechenden Verbindungen nach dem Stand der Technik bei Färbungen von Kunststoffmaterialien nach den üblichen Verfahren der Oberflächenfärbung (vgl.) ein unterschiedliches Diffusions- bzw. Migrationsverhalten. Zudem kann die exakte Konzentration des Farbstoffs im Kunststoff nicht angegeben werden, sodaß zwischen den

-11-

Verbindungen und ihrer Absorptionsintensität, resp. ihrem molaren Extinktionskoeffizienten * keine Relation hergestellt werden kann. Aus diesem Grunde wird für den Vergleich auf ein anderes Verfahren zur photochromen Einfärbung von Kunststoffmaterialien zurückgegriffen, das diese Nachteile nicht zeigt.

Es ist exemplarisch in der EP-A-0227337 beschrieben. Hier wird ein handelsübliches Monomer (TS-150, Tokuyama Soda) mit jeweils 500 ppm der photochromen Verbindungen versetzt, in 2 mm Planglasformen gegossen und entsprechend der Herstellervorschriften polymerisiert. Diese Proben werden in einem hochauflösenden Spektralphotometer (Lambda 9, Perkin Elmer) vermessen.

Die Ergebnisse sind in den Diagrammen 1 bis 3 dargestellt. Das Diagramm 1 zeigt die Absorptionen von Beispiel 1 und der nächstkommenden Verbindung nach dem Stand der Technik, nämlich dem Beispiel 1 der WO 93/17071. Die erfindungsgemäße Verbindung besitzt eine intensivere und ca 25 nm bathochrom verschobene langwellige Absorptionsbande.

Das Diagramm 2 zeigt entsprechend die Absorption von Beispiel 2. die längstwellige Absorptionsbande fällt durch ihre bathochrome Verschiebung und ihre sehr hohe Intensität auf.

Diagramm 3 zeigt einen Vergleich von Beispiel 1 mit 2 weiteren Monopyranen, nämlich 9-methoxy-3,3-diphenyl-3H-naphtho(2,1-b)pyran und 3,3-diphenyl-benzo-pyran.

Auch hier zeigt sich die Überlegenheit der erfindungsgemäßen Verbindungen.

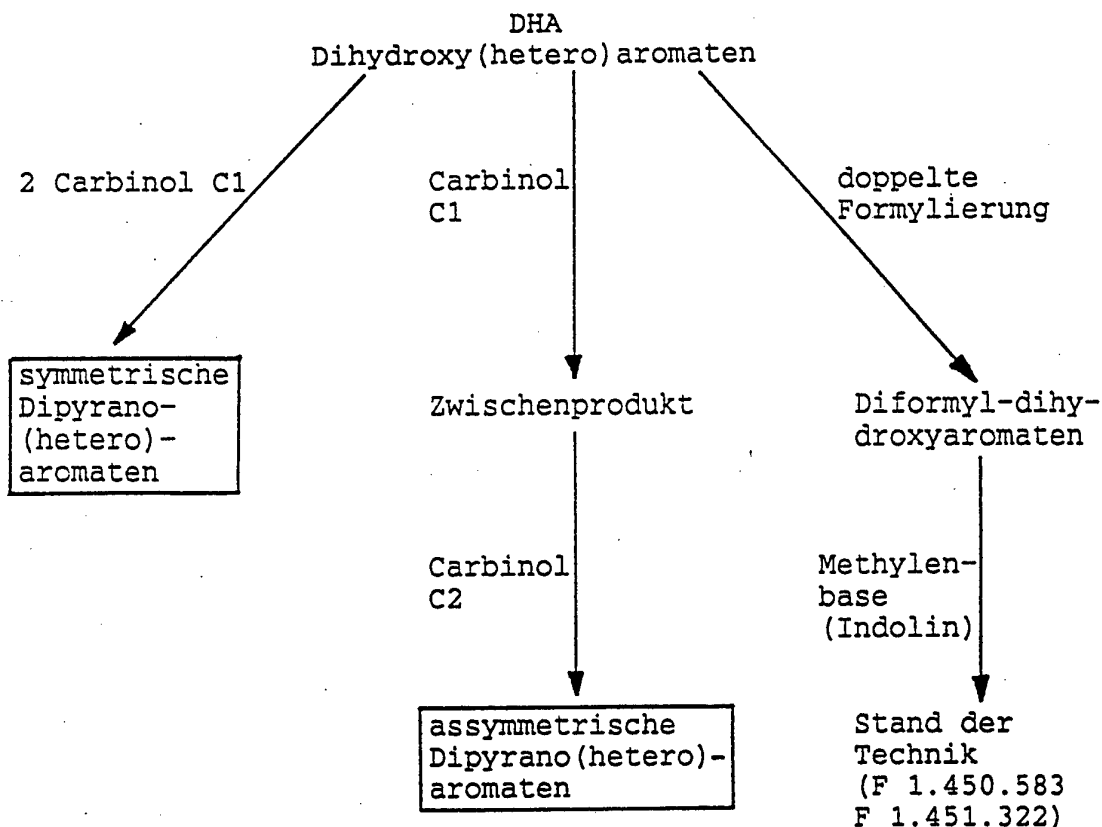
P a t e n t a n s p r ü c h e

1. Photochrome Verbindung, insbesondere zum Einfärben von durchsichtigen Elementen aus einem Kunststoffmaterial, dadurch gekennzeichnet, daß ein Molekül wenigstens zwei photochrome Teilsysteme trägt, die nicht Indolinospiropyrane sind.

2. Verbindung nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß die Teilsysteme nicht identisch sind und in unterschiedlichen Wellenlängenbereichen absorbieren.

3. Verbindung nach Anspruch 2, dadurch gekennzeichnet, daß die Absorptionswellenlängen der angeregten Teilsysteme derart gewählt sind, daß die Verbindung eine neutral graue oder braune Farbe hat.

4. Verbindung nach einem der Ansprüche 1 bis 3, dadurch gekennzeichnet, daß die photochromen Teilsysteme 2H-Pyrane und/oder Spirooxazine sind.



C1 = 1,1-Diphenyl-
2-propin-1-ol
(Beispiel 1)

C1 = 1,1-Diphenyl-
2-propin-1-ol
(Beispiel 1)

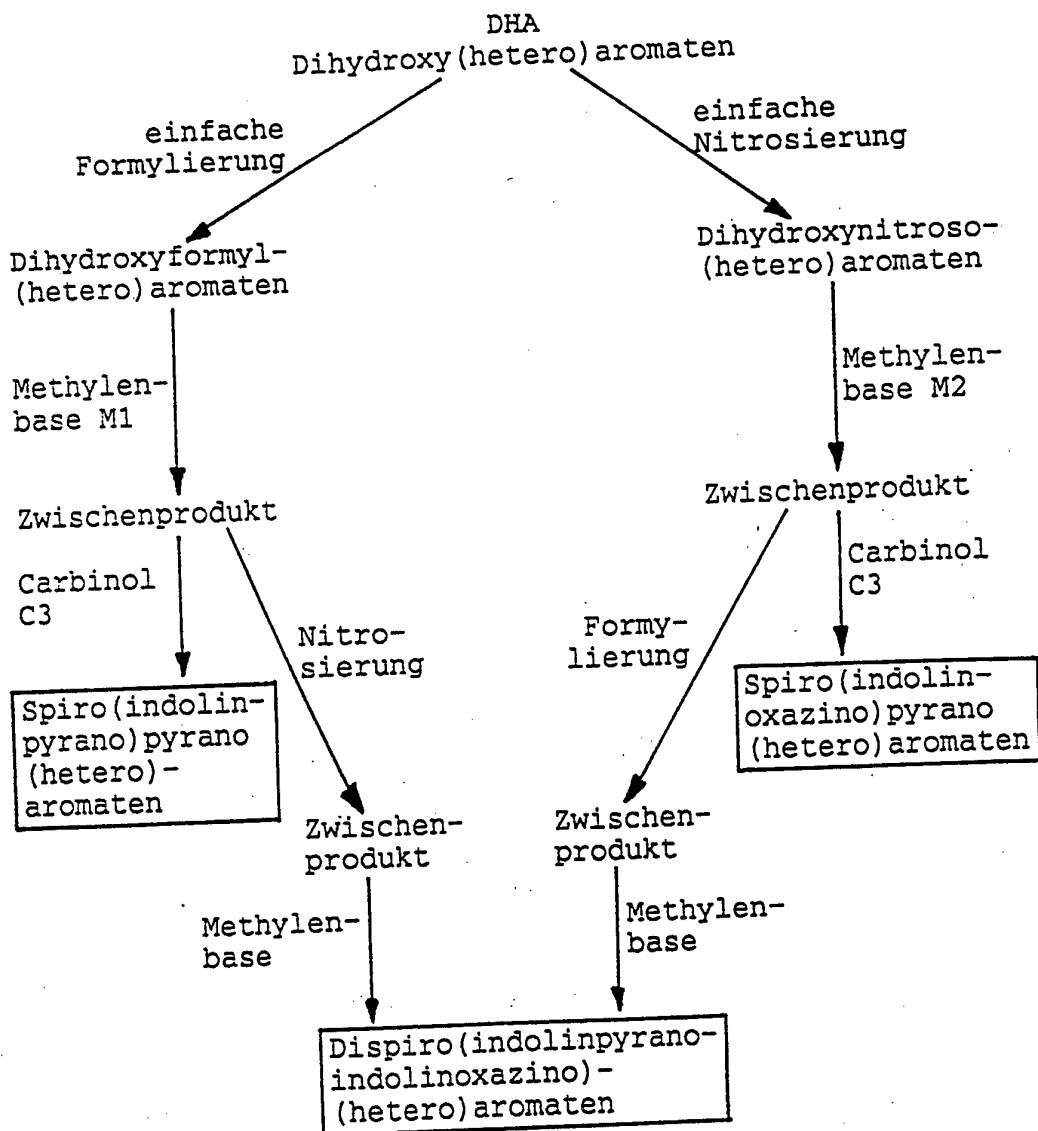
DHA = 2,6-Dihydroxy-
naphthalin
(Beispiel 1)

C2 = 1-(2-Methyl-
phenyl)-1-(4-
methoxyphenyl)-
2-propin-1-ol
(Beispiel 2)

DHA = 2,6-Dihydroxy-
naphthalin
(Beispiel 2)

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)

ISA/EP



DHA = 2,6-Dihydroxy-
naphthalin

M1 = 1,3,3,4,7-
Pentamethyl-2-
methylenindolin

C3 = 1-Cyclohexan-1-
phenyl-2-propin-
1-ol
(Beispiel 3)

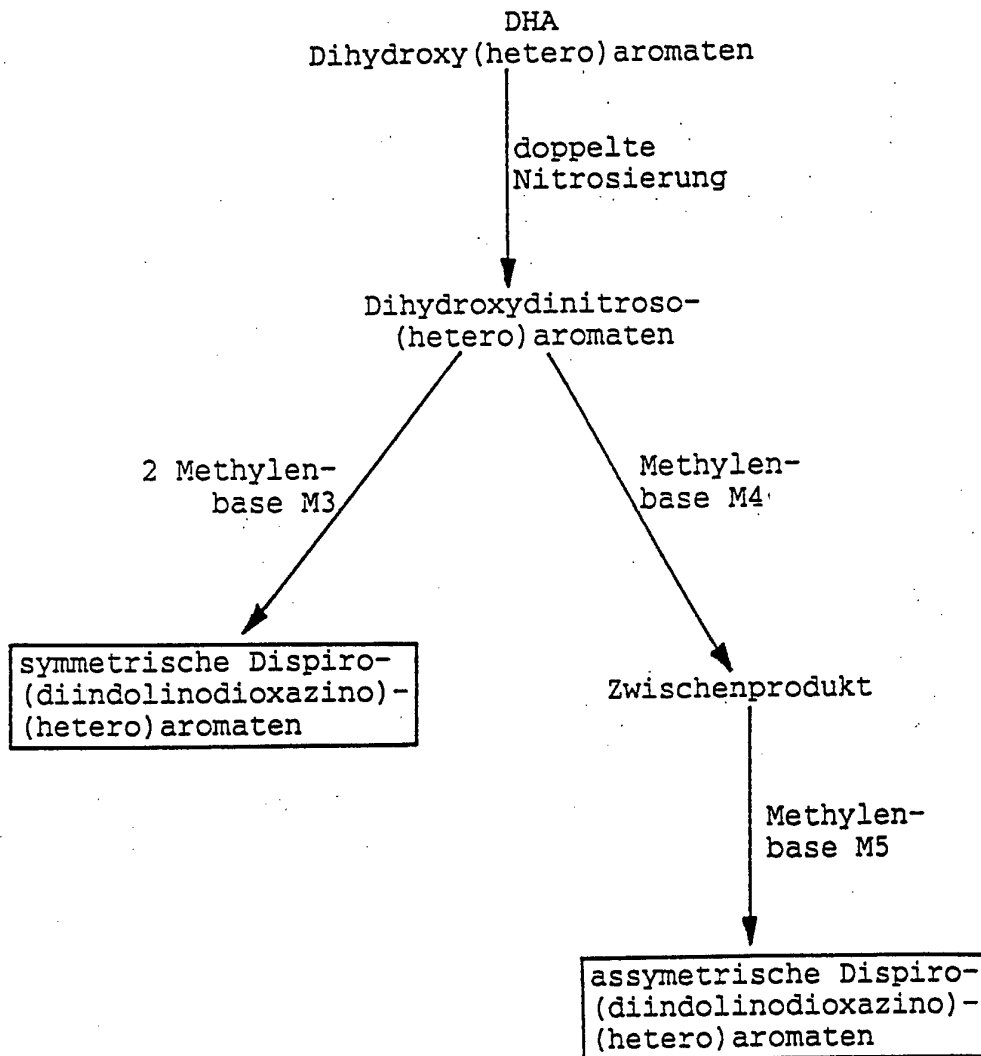
DHA = 2,6-Dihydroxy-
anthracen

M2 = 1,3,3-Trimethyl-
2-methylenindolin

C3 = 1-Cyclohexan-1-
phenyl-2-propin-
1-ol
(Beispiel 3)

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)

3/6



DHA = 2,6-Dihydroxy-anthracen

M3 = 1-Methyl-2-methylen-3-spiro-cyclohexylindolin

DHA = 2,6-Dihydroxy-anthracen

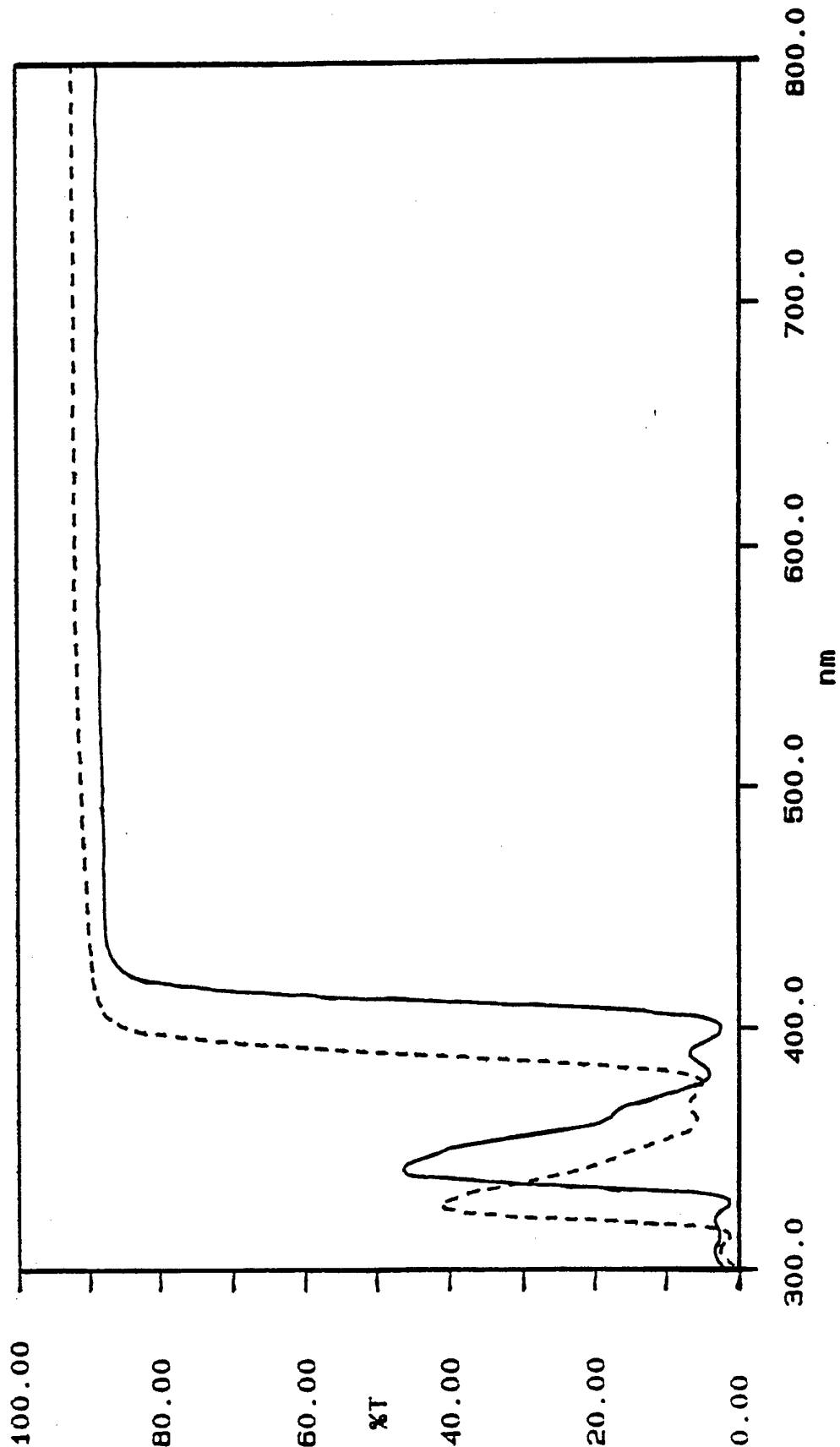
M4 = 5-Nitro-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin

M5 = 5-Methoxy-1,3,3-trimethyl-2-methylenindolin

BERICHTIGTES BLATT (REGEL 91)

ISA/EP

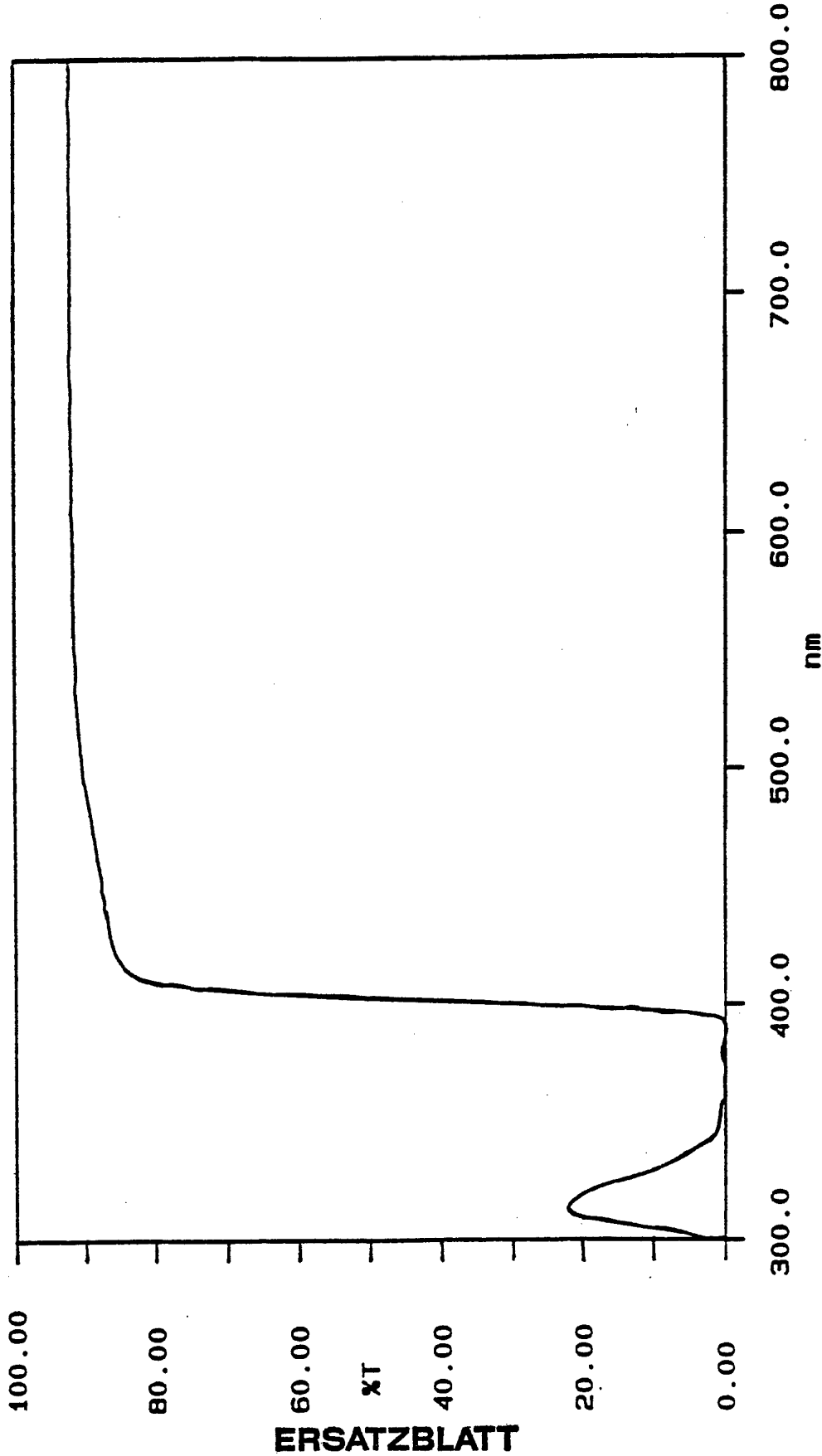
Diagramm 1



ERSATZBLATT

Datum : 94/06/23 1046 Beispiel 1
System : Lambda 9 PC 1226 Vergleich 1
Name :

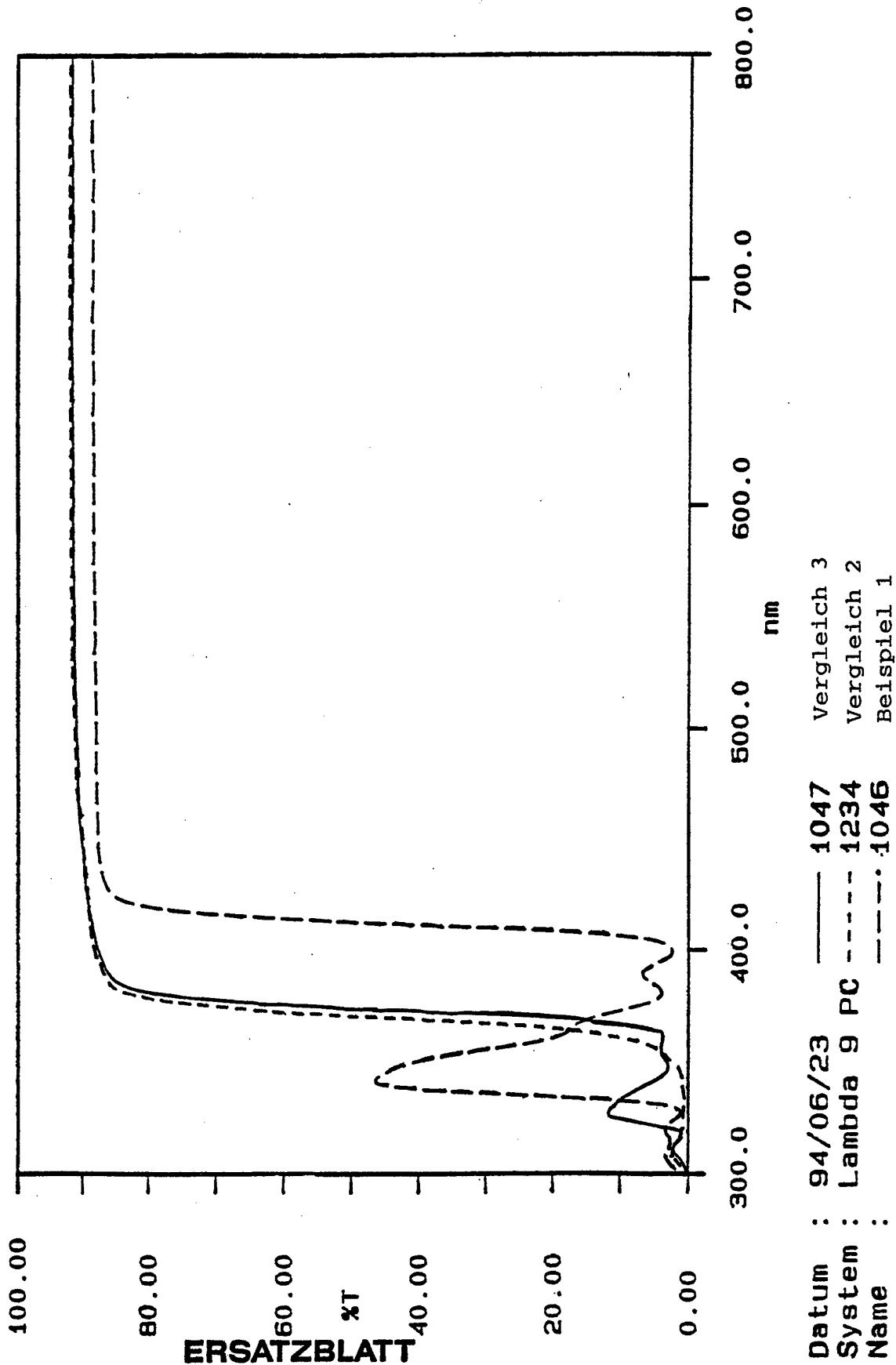
Diagramm 2



Datum : 94/03/08 — 1355 Beispiel 2
System : Lambda 9 PC
Name :

ERSATZBLATT

Diagramm 3



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/DE 94/00737

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
IPC 5 C07D491/04 G03C1/73 //(C07D491/04,311:00,311:00)

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)
IPC 5 C07D

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 practical, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	EP,A,0 250 193 (PLESSEY) 23 December 1987 see claims 10,18; figure 2; example 8 & US,A,4 818 096 (H.G. HELLER ET AL.) 4 April 1989 cited in the application ---	1,4
X	FR,A,1 450 583 (SAINT-GOBAIN) 18 July 1966 cited in the application see page 4, column 1, line 28 - page 5, column 1, line 11 ---	1
X	FR,A,1 451 332 (SAINT-GOBAIN) 25 July 1966 see page 7, column 2, line 32 - page 9 ---	1
X	FR,A,2 093 370 (KODAK) 28 January 1972 see claim 1 ---	1
	-/--	

Further documents are listed in the continuation of box C.

Patent family members are listed in annex.

- * Special categories of cited documents :
- *A* document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 - *E* earlier document but published on or after the international filing date
 - *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)
 - *O* document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 - *P* document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed
 - *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
 - *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
 - *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.
 - *&* document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search 7 November 1994	Date of mailing of the international search report 14. 11. 94
---	---

Name and mailing address of the ISA European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Alfaro Faus, I
--	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Internat. Application No
PCT/DE 94/00737

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US,A,3 567 605 (R.S.BECKER) 2 March 1971 see column 3, line 25 - line 68 ----	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 25, 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 254269e, V.V. NIKOLAEVA ET AL. 'Photochromic spiropyrans of coumarin series' page 817 ; see abstract & KHIM. GETEROTSIKL. SOEDIN 1992, (5), 601-4 -----	1

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/DE 94/00737

Box I Observations where certain claims were found unsearchable (Continuation of item 1 of first sheet)

This international search report has not been established in respect of certain claims under Article 17(2)(a) for the following reasons:

1. Claims Nos.:
because they relate to subject matter not required to be searched by this Authority, namely:

2. Claims Nos.:
because they relate to parts of the international application that do not comply with the prescribed requirements to such an extent that no meaningful international search can be carried out, specifically:
The drafting of the claims is not clear and concise (Art. 6, PCT) and includes such a great number of compounds that a complete search is not possible for economical reasons. (see guidelines Part B, Chapt. III,2). Guided by the meaning of the application and the inventive idea as disclosed in the description of the present application, the search is based on the examples.
3. Claims Nos.:
because they are dependent claims and are not drafted in accordance with the second and third sentences of Rule 6.4(a).

Box II Observations where unity of invention is lacking (Continuation of item 2 of first sheet)

This International Searching Authority found multiple inventions in this international application, as follows:

1. As all required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers all searchable claims.
2. As all searchable claims could be searched without effort justifying an additional fee, this Authority did not invite payment of any additional fee.
3. As only some of the required additional search fees were timely paid by the applicant, this international search report covers only those claims for which fees were paid, specifically claims Nos.:

4. No required additional search fees were timely paid by the applicant. Consequently, this international search report is restricted to the invention first mentioned in the claims; it is covered by claims Nos.:

Remark on Protest

- The additional search fees were accompanied by the applicant's protest.
 No protest accompanied the payment of additional search fees.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No

PCT/DE 94/00737

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP-A-0250193	23-12-87	AU-B- 598273	21-06-90
		AU-A- 7441687	24-12-87
		CA-A- 1306643	25-08-92
		DE-D- 3787932	02-12-93
		DE-T- 3787932	24-02-94
		GB-A- 2193005	27-01-88
		JP-A- 63047721	29-02-88
		US-A- 4818096	04-04-89
		ZA-A- 8704317	17-12-87
		US-A-4818096	04-04-89
AU-A- 7441687	24-12-87		
CA-A- 1306643	25-08-92		
DE-D- 3787932	02-12-93		
DE-T- 3787932	24-02-94		
EP-A- 0250193	23-12-87		
GB-A- 2193005	27-01-88		
JP-A- 63047721	29-02-88		
ZA-A- 8704317	17-12-87		
FR-A-1450583			
FR-A-1451332		US-A- 3534092	13-10-70
FR-A-2093370	28-01-72	NONE	
US-A-3567605	02-03-71	NONE	

A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES
 IPK 5 C07D491/04 G03C1/73 //(C07D491/04,311:00,311:00)

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPK) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPK

B. RECHERCHIERTE GEBIETE

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole)
 IPK 5 C07D

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)

C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	EP,A,0 250 193 (PLESSEY) 23. Dezember 1987 siehe Ansprüche 10,18; Abbildung 2; Beispiel 8 & US,A,4 818 096 (H.G. HELLER ET AL.) 4. April 1989 in der Anmeldung erwähnt ---	1,4
X	FR,A,1 450 583 (SAINT-GOBAIN) 18. Juli 1966 in der Anmeldung erwähnt siehe Seite 4, Spalte 1, Zeile 28 - Seite 5, Spalte 1, Zeile 11 ---	1
X	FR,A,1 451 332 (SAINT-GOBAIN) 25. Juli 1966 siehe Seite 7, Spalte 2, Zeile 32 - Seite 9 ---	1
	-/--	

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" älteres Dokument, 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 anderen 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

7. November 1994

Absenddatum des internationalen Recherchenberichts

14. 11. 94

Name und Postanschrift der Internationale Recherchenbehörde
 Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2
 NL - 2280 HV Rijswijk
 Tel. (+ 31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
 Fax (+ 31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Alfaro Faus, I

C.(Fortsetzung) ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN

Kategorie*	Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile	Betr. Anspruch Nr.
X	FR,A,2 093 370 (KODAK) 28. Januar 1972 siehe Anspruch 1 ---	1
X	US,A,3 567 605 (R.S.BECKER) 2. März 1971 siehe Spalte 3, Zeile 25 - Zeile 68 ---	1
X	CHEMICAL ABSTRACTS, vol. 118, no. 25, 1993, Columbus, Ohio, US; abstract no. 254269e, V.V. NIKOLAEVA ET AL. 'Photochromic spiopyrans of coumarin series' Seite 817 ; siehe Zusammenfassung & KHIM. GETEROTSIKL. SOEDIN 1992, (5), 601-4 -----	1

Feld I Bemerkungen zu den Ansprüchen, die sich als nicht recherchierbar erwiesen haben (Fortsetzung von Punkt 1 auf Blatt 1)

Gemäß Artikel 17(2)a) wurde aus folgenden Gründen für bestimmte Ansprüche kein Recherchenbericht erstellt.

1. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Gegenstände beziehen, zu deren Recherche die Behörde nicht verpflichtet ist, nämlich

2. Ansprüche Nr. weil sie sich auf Teile der internationalen Anmeldung beziehen, die den vorgeschriebenen Anforderungen so wenig entsprechen, daß eine sinnvolle internationale Recherche nicht durchgeführt werden kann, nämlich

Die Abfassung der Ansprüche ist nicht klar und knapp zu fassen (Art. 6, PCT) und enthält eine so grosse Zahl Verbindungen, dass eine vollständige Recherche aus ökonomischen Gründen nicht möglich ist. (Siehe Richtlinien Teil B, Kap. III, 2). Geleitet durch den Sinn der Anfrage und die erfinderische Idee als offenbart in der Beschreibung der vorliegenden Anfrage, ist die Recherche gegründet auf die Beispiele.

3. Ansprüche Nr. weil es sich dabei um abhängige Ansprüche handelt, die nicht entsprechend Satz 2 und 3 der Regel 6.4 a) abgefaßt sind.

Feld II Bemerkungen bei mangelnder Einheitlichkeit der Erfindung (Fortsetzung von Punkt 2 auf Blatt 1)

Die internationale Recherchenbehörde hat festgestellt, daß diese internationale Anmeldung mehrere Erfindungen enthält:

1. Da der Anmelder alle erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht auf alle recherchierbaren Ansprüche der internationalen Anmeldung.

2. Da für alle recherchierbaren Ansprüche die Recherche ohne einen Arbeitsaufwand durchgeführt werden konnte, der eine zusätzliche Recherchegebühr gerechtfertigt hätte, hat die Internationale Recherchenbehörde nicht zur Zahlung einer solchen Gebühr aufgefordert.

3. Da der Anmelder nur einige der erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren rechtzeitig entrichtet hat, erstreckt sich dieser internationale Recherchenbericht nur auf die Ansprüche der internationalen Anmeldung, für die Gebühren entrichtet worden sind, nämlich auf die Ansprüche Nr.

4. Der Anmelder hat die erforderlichen zusätzlichen Recherchegebühren nicht rechtzeitig entrichtet. Der internationale Recherchenbericht beschränkt sich daher auf die in den Ansprüchen zuerst erwähnte Erfindung; diese ist in folgenden Ansprüchen erfaßt:

Bemerkungen hinsichtlich eines Widerspruchs

Die zusätzlichen Gebühren wurden vom Anmelder unter Widerspruch gezahlt.

Die Zahlung zusätzlicher Gebühren erfolgte ohne Widerspruch.

INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Internationales Aktenzeichen

PCT/DE 94/00737

Im Recherchenbericht angeführtes Patentdokument	Datum der Veröffentlichung	Mitglied(er) der Patentfamilie	Datum der Veröffentlichung
EP-A-0250193	23-12-87	AU-B- 598273	21-06-90
		AU-A- 7441687	24-12-87
		CA-A- 1306643	25-08-92
		DE-D- 3787932	02-12-93
		DE-T- 3787932	24-02-94
		GB-A- 2193005	27-01-88
		JP-A- 63047721	29-02-88
		US-A- 4818096	04-04-89
		ZA-A- 8704317	17-12-87
		US-A-4818096	04-04-89
AU-A- 7441687	24-12-87		
CA-A- 1306643	25-08-92		
DE-D- 3787932	02-12-93		
DE-T- 3787932	24-02-94		
EP-A- 0250193	23-12-87		
GB-A- 2193005	27-01-88		
JP-A- 63047721	29-02-88		
ZA-A- 8704317	17-12-87		
FR-A-1450583			
FR-A-1451332		US-A- 3534092	13-10-70
FR-A-2093370	28-01-72	KEINE	
US-A-3567605	02-03-71	KEINE	