

temperature according to the *Scheme*. Irradiation of DHI **1** results in the formation of the colored betaine **2**. The substituents in the regions A, B, and C control the properties of the photochromic systems. All possible colors as well as half lives $\tau_{1/2}$ of the colored form ranging from 10^{-3} s to ∞ can be realized tailoring the DHI **1** in an appropriate way.

In addition to thermal reversibility **2** \rightarrow **1**, a 1,5-electrocyclization, a photochemically induced reaction **2** \rightarrow **1** is possible. This may be used in photoswitches. Another possibility is to apply these properties in a data storage system. The mechanism of the photoreaction **1** \rightarrow **2**, important in understanding the molecular parameters and for building new devices was studied. The only weakly fluorescing DHI's **1** show that the photoreaction **1** \rightarrow **2** occurs *via* a very short lived excited singlet state ($\tau = 1-10$ ns). This was demonstrated by the following facts:

- no reaction quenching by anthracene or diacetyl
- no chemiexcitation by dioxetane
- benzophenone-sensitized photoreaction being only a minor deactivation channel
- life time.

Structures for supramolecular interaction were generated by introducing polyethyleneglycol chains in the molecule. Mono- as well as a biphotochromic systems (**3**) were prepared.

These molecules show clear interac-

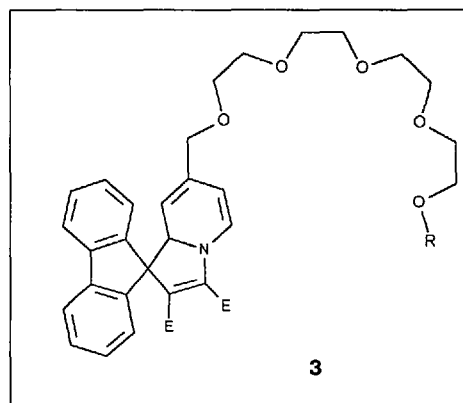
tions with alkaline earth ions such as Sr^{2+} and Ba^{2+} . The reactivity can be tuned by generating these supramolecular structures.

The photophysical parameters such as UV absorption and F efficiency were affected showing again Sr and Ba selectivity with quinoly-DHI's **3** [6].

Introducing aliphatic chains into the DHI molecules allows a study of orientational effects [7]. Incorporating these molecules in nematic LC phases produces an orientation of these molecules in the LC matrix.

Using polarized light orientational effects, on *e.g.* absorption, were determined. High order parameters coming close to commercially interesting dyes were obtained.

The incorporation of photochromic molecules such as spiroxazines into transparent polymer materials demonstrates that



mobility and thus the electrocyclic process is still possible. This property of PC materials allows their use as photochromic lenses an application that is on the market for *ca.* 2-3 years.

Conclusion

Photochromic materials can be based on many reactions. A most efficient process is the electrocyclization of suitable systems. New molecules on the basis of dihydroindolizines have been developed which show interesting thermal and photophysical properties. Supramolecular systems have been used to tune the properties in a very delicate manner.

- [1] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, 'Photochromism. Molecules and Systems', Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 415.
- [3] C.B. Mac Ardle, 'Appl. Photochromic Systems', Chapman & Hall, New York, 1992.
- [4] See [1] and G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1010.
- [5] See [1] and H. Dürr, H. Groff, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 204; H. Dürr, H.P. Jönsson, Thesis, Universität des Saarlandes, 1985; H. Dürr, C. Schommer, T. Münzmay, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 2521.
- [6] C. Kranz, Thesis, Universität des Saarlandes, 1994.
- [7] H. Dürr, V. Bach, DOS P 71108 891, 1987; C. Schulz, Thesis, Universität des Saarlandes, 1992.

Chimia 48 (1994) 515-516
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009-4293

Dichroitische Farbstoffe

Uwe Claussen*

Der Dichroismus von Farbstoffen ist eine allgemeine Eigenschaft. Es ist dazu nur ein Übergangsmoment notwendig, dessen Richtung zur Molekülachse festliegt. Da die allermeisten Farbstoffe eine Vorzugsachse der Längenausdehnung haben, ist diese Voraussetzung häufig erfüllt. Für einen makroskopisch beobacht-

baren Dichroismus ist eine weitere, ungleich schwieriger zu erfüllende Voraussetzung, alle Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung so zu orientieren, dass alle Übergangsmomente parallel liegen.

Es liegt daher nahe, dass die Verfahren zur Orientierung die Herstellungsbedingungen diktieren. Den Stand der Technik definiert die schon 1938 von Land in den Markt eingeführte Polaroid-Folie. Diese enthält Polyiod-Ionen als anisotropen Chromophor mit Polyvinylalkohol als Trägermaterial. Der Dichroismus wird

durch einen kombinierten *Reck*-Färbeprozess eingeführt. Dieses Material ist, von japanischen Firmen inzwischen stark verbessert, noch immer marktbeherrschend.

Indessen ist Iod nicht besonders wärmebeständig. Bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, wird das Polyiod-Ion schnell abgebaut. Verlust des Farbstoffs, des Dichroismus und der Farbtiefe sind die Folge. Dieses Material ist also grundsätzlich ungeeignet, um in Sputterprozessen oder anderen mit Hitzeeinwirkungen verbundenen Arbeitsschritten eingesetzt zu werden.

Farbstoffe sind sehr wärmebeständig und würden alle Anforderungen erfüllen, wenn es gelänge, den Dichroismus und die Farbtiefe auf die notwendigen Werte zu bringen. Dieser Mangel hat mit dem Herstellungsverfahren zu tun. Der übliche Prozess beginnt mit der Herstellung einer Folie aus Polyvinylalkohol, die gereckt in ein Bad geführt wird, das Iod/Iodkalium

*Korrespondenz: Dr. U. Claussen
Bayer AG
ZF-FGF, Q 18
D-51368 Leverkusen

temperature according to the *Scheme*. Irradiation of DHI **1** results in the formation of the colored betaine **2**. The substituents in the regions A, B, and C control the properties of the photochromic systems. All possible colors as well as half lives $\tau_{1/2}$ of the colored form ranging from 10^{-3} s to ∞ can be realized tailoring the DHI **1** in an appropriate way.

In addition to thermal reversibility **2** \rightarrow **1**, a 1,5-electrocyclization, a photochemically induced reaction **2** \rightarrow **1** is possible. This may be used in photoswitches. Another possibility is to apply these properties in a data storage system. The mechanism of the photoreaction **1** \rightarrow **2**, important in understanding the molecular parameters and for building new devices was studied. The only weakly fluorescing DHI's **1** show that the photoreaction **1** \rightarrow **2** occurs *via* a very short lived excited singlet state ($\tau = 1-10$ ns). This was demonstrated by the following facts:

- no reaction quenching by anthracene or diacetyl
- no chemiexcitation by dioxetane
- benzophenone-sensitized photoreaction being only a minor deactivation channel
- life time.

Structures for supramolecular interaction were generated by introducing polyethyleneglycol chains in the molecule. Mono- as well as a biphotochromic systems (**3**) were prepared.

These molecules show clear interac-

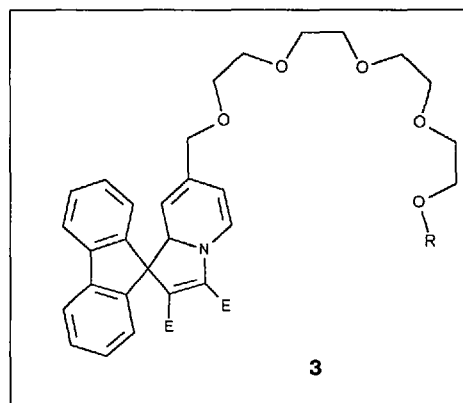
tions with alkaline earth ions such as Sr^{2+} and Ba^{2+} . The reactivity can be tuned by generating these supramolecular structures.

The photophysical parameters such as UV absorption and F efficiency were affected showing again Sr and Ba selectivity with quinoly-DHI's **3** [6].

Introducing aliphatic chains into the DHI molecules allows a study of orientational effects [7]. Incorporating these molecules in nematic LC phases produces an orientation of these molecules in the LC matrix.

Using polarized light orientational effects, on *e.g.* absorption, were determined. High order parameters coming close to commercially interesting dyes were obtained.

The incorporation of photochromic molecules such as spiroxazines into transparent polymer materials demonstrates that



mobility and thus the electrocyclic process is still possible. This property of PC materials allows their use as photochromic lenses an application that is on the market for *ca.* 2-3 years.

Conclusion

Photochromic materials can be based on many reactions. A most efficient process is the electrocyclization of suitable systems. New molecules on the basis of dihydroindolizines have been developed which show interesting thermal and photophysical properties. Supramolecular systems have been used to tune the properties in a very delicate manner.

- [1] H. Dürr, H. Bouas-Laurent, 'Photochromism. Molecules and Systems', Elsevier, Amsterdam, 1990.
- [2] H. Dürr, *Angew. Chem.* **1989**, *101*, 427; *ibid. Int. Ed.* **1989**, *28*, 415.
- [3] C.B. Mac Ardle, 'Appl. Photochromic Systems', Chapman & Hall, New York, 1992.
- [4] See [1] and G. Hauck, H. Dürr, *Angew. Chem.* **1979**, *91*, 1010.
- [5] See [1] and H. Dürr, H. Groff, *Angew. Chem.* **1982**, *94*, 204; H. Dürr, H.P. Jönsson, Thesis, Universität des Saarlandes, 1985; H. Dürr, C. Schommer, T. Münzmay, *Angew. Chem.* **1986**, *98*, 2521.
- [6] C. Kranz, Thesis, Universität des Saarlandes, 1994.
- [7] H. Dürr, V. Bach, DOS P 71108 891, 1987; C. Schulz, Thesis, Universität des Saarlandes, 1992.

Chimia 48 (1994) 515-516
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009-4293

Dichroitische Farbstoffe

Uwe Claussen*

Der Dichroismus von Farbstoffen ist eine allgemeine Eigenschaft. Es ist dazu nur ein Übergangsmoment notwendig, dessen Richtung zur Molekülachse festliegt. Da die allermeisten Farbstoffe eine Vorzugsachse der Längenausdehnung haben, ist diese Voraussetzung häufig erfüllt. Für einen makroskopisch beobacht-

baren Dichroismus ist eine weitere, ungleich schwieriger zu erfüllende Voraussetzung, alle Moleküle entlang einer Vorzugsrichtung so zu orientieren, dass alle Übergangsmomente parallel liegen.

Es liegt daher nahe, dass die Verfahren zur Orientierung die Herstellungsbedingungen diktieren. Den Stand der Technik definiert die schon 1938 von Land in den Markt eingeführte Polaroid-Folie. Diese enthält Polyiod-Ionen als anisotropen Chromophor mit Polyvinylalkohol als Trägermaterial. Der Dichroismus wird

durch einen kombinierten *Reck*-Färbeprozess eingeführt. Dieses Material ist, von japanischen Firmen inzwischen stark verbessert, noch immer marktbeherrschend.

Indessen ist Iod nicht besonders wärmebeständig. Bei erhöhten Temperaturen, insbesondere bei Anwesenheit von Feuchtigkeit, wird das Polyiod-Ion schnell abgebaut. Verlust des Farbstoffs, des Dichroismus und der Farbtiefe sind die Folge. Dieses Material ist also grundsätzlich ungeeignet, um in Sputterprozessen oder anderen mit Hitzeeinwirkungen verbundenen Arbeitsschritten eingesetzt zu werden.

Farbstoffe sind sehr wärmebeständig und würden alle Anforderungen erfüllen, wenn es gelänge, den Dichroismus und die Farbtiefe auf die notwendigen Werte zu bringen. Dieser Mangel hat mit dem Herstellungsverfahren zu tun. Der übliche Prozess beginnt mit der Herstellung einer Folie aus Polyvinylalkohol, die gereckt in ein Bad geführt wird, das Iod/Iodkalium

*Korrespondenz: Dr. U. Claussen
Bayer AG
ZF-FGF, Q 18
D-51368 Leverkusen

als wesentlichen Bestandteil enthält. Der Transport des Chromophors in die Folie erfolgt also über die Diffusion in der Richtung der Flächennormalen. Das Resultat ist eine stark gefärbte Randschicht und eine mehr oder weniger breite, optisch leere Mittelzone. Es ist einsichtig, dass die Diffusion der im Vergleich zu Iod sperrigen Farbstoffmoleküle nicht so einfach verläuft, insbesondere dann nicht, wenn Farbstoffmischungen eingesetzt werden müssen.

Diese Schwierigkeiten kann man umgehen, wenn man durchgefärbte Folien gießt. Man gewinnt damit Sicherheit in Farbort und Farbtiefe und wird von der Diffusion als Transportweg des Farbstoffs unabhängig. Diese Folie muss in einem nächsten Schritt heiss gereckt werden, um den Dichroismus zu erzeugen. Hierbei wird die Farbdichte in der Reckrichtung etwa um den Faktor 2,7 erhöht, in der Richtung senkrecht dazu auf Extinktionen unter 0,1 gebracht. Diese starke Farbvertiefung verlangt, dass die Folien bei normaler Einfärbung sehr dünn sein müssen, nämlich kleiner 40 μ . Derartige Folienstärken lassen sich nicht mehr mit einem normalen Giesser erzeugen, vielmehr braucht man dazu

eine sehr genau kontrollierbare Giessvorrichtung und eine Unterlage. Mit Hilfe eines Filmgiessers lassen sich Schichten bis zu 1 μ Dicke oder Schichtpakete, d.h. mehrere Schichten übereinander in einem Durchgang erzeugen.

Es ist offensichtlich, dass für diesen Schritt Farbstoffe mit besonderen Eigenschaften nötig sind. Diese Eigenschaft ist in erster Näherung eine extremer Substantivität. Besonders geeignet sind saure Farbstoffe. Kationische und Dispersionstypen haben sich bisher nicht bewährt. Während in den japanischen Folien ganz überwiegend Säurefarbstoffe verwendet werden, die aus der salzhaltigen Lösung in das Trägerpolymer wandern müssen, sind beim Giessverfahren entsalzte Direktfarbstoffe die bedeutend besser geeigneten.

Als Bauelemente für die Farbstoffe kommen grundsätzlich die bekannten, Substantivität vermittelnden Gruppen in Betracht, also Benzidindi- oder monosulfonsäure, Stilbendi- oder monosulfonsäure, I-Säurederivate usw. Generell braucht man sehr langgestreckte Moleküle, deren lange Achse an keiner Stelle gebeugt sein darf. So ist H- oder K-Säure allenfalls als Endgruppe tolerierbar, nicht aber in der Mitte

des Moleküls. Weiterhin gibt es häufig extreme Empfindlichkeiten insbesondere gegen laterale Substituenten. Aber auch I-Säure und Gamma-Säure unterscheiden sich extrem, obgleich sie sich doch nur um die Stellung einer Aminogruppe unterscheiden. Als besonders günstige Gruppe hat sich die Monosulfoflavonsäure (4,4'-Diaminostilben-2-sulfonsäure) herausgestellt, die der gängigen Flavonsäure (4,4'-Diaminostilben-2,2'-disulfonsäure) weit überlegen ist. Eine andere gute Kombination ist die durch Kupplung verdoppelte I-Säure. Aus dem Gesagten ist klar, dass die zur Erhöhung der Substantivität übliche Verdopplung der Moleküle nicht über Harnstoff-Gruppen, sondern über Reste erfolgen muss, welche die Richtung der langen Molekülachse nicht ändern, also Derivate der Fumarsäure, Terephthalsäure oder Oxalsäure beispielsweise.

Die Farbstoffe liegen in der Matrix nicht monodispers vor, sondern sind assoziiert. Wenn auch über den Assoziationsgrad im Augenblick noch keine genauen Vorstellungen bestehen, so ist doch sehr wahrscheinlich, dass das Spektrum der Verteilung der Assoziatgröße sehr eng sein muss.

Chimia 48 (1994) 516–517
© Neue Schweizerische Chemische Gesellschaft
ISSN 0009–4293

appropriate pigments, the basic understanding of the charging effects is still vague [1].

Full Color Copying

Hans-Tobias Macholdt*

Abstract. Electrophotographic powder toners, often called 'electronic ink', typically consist of 90–95% resin (polyester, styrene-acrylic), 5% colorant, 1–3% charge control agent (CCA), and other additives like waxes. CCAs are needed for the correct toner charge. They must overcome the electrostatic influence of the colorants and the other toner ingredients. Both chemical structure and solid-state parameters are responsible for the electrostatic properties of pigments and CCAs. The measurement of the particle surface charge contributes to the understanding of these effects.

1. Introduction

Photocopying, both in black and in full color, has succeeded world wide; analogous and digital copiers, laser printers and laser fax devices can be found everywhere [1].

For full color copying, *first* the color characteristics of yellow, cyan, magenta and black have to match, and *second*, each

toner has to be adjusted according to its electrostatic properties. Because the photocopying process is based on the electrostatic tribo (friction) charge of the toner powder, this second aspect is of high importance. For the toner charge, the charge control agent (CCA) is the key ingredient, responsible for both charge polarity and magnitude. Although the charge can be directed precisely by using CCAs and

2. Experimental

Test toners were prepared by dispersing pigment (5%) and CCA (1%) into a styrene-methacrylic (60:40) copolymer toner resin. The toner charge was measured on a commercial q/m meter (q/m = charge-to-mass ratio) according to [2][4].

The *electrokinetic surface charge* of pigment or CCA particles is measured by a streaming current detector (SCD) [3][4]. The central part is a PTFE cell; at its surface dispersed particles (in *Fig. 1*: plus charge) are adsorbed. Through the piston the charge cloud (aq. KCl soln.) is moved up and down. By two electrodes the induced streaming potential and its sign are detected. The surface charge quantity is measured by titration with an appropriate polyelectrolyte.

*Correspondence: Dr. H.-T. Macholdt
Hoechst AG
Farbenforschung, G 834
D-65926 Frankfurt am Main