



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1009224A6

NUMERO DE DEPOT : 09500289

Classif. Internat. : C09K

Date de délivrance le : 07 Janvier 1997

Le Ministre des Affaires Economiques,

Vu la loi du 28 Mars 1984 sur les brevets d'invention, notamment l'article 22;

Vu l'arrêté royal du 2 Décembre 1986 relatif à la demande, à la délivrance et au maintien en vigueur des brevets d'invention, notamment l'article 28;

Vu le procès verbal dressé le 31 Mars 1995 à 10H00 à l'Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CONTINENTAL PHOTOSTRUCTURES SPRL
quai de l'Industrie 1, B-1000 BRUXELLES(BELGIQUE)

représenté(e)(s) par : COLENS Alain, BUREAU COLENS S.P.R.L., Rue Frans Verjay 21, -
B 1060 Bruxelles.

un brevet d'invention d'une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : SOLUTION CHIMILUMINESCENTE AMELIOREE.

INVENTEUR(S) : Ladyjensky Jacques, Quai de l'Industrie 1, B-1000 Bruxelles (BE)

ARTICLE 2.- Ce brevet est délivré sans examen préalable de la brevetabilité
de l'invention, sans garantie du mérite de l'invention ou de l'exactitude de
la description de celle-ci et aux risques et périls du(des) demandeurs.

Bruxelles, le 07 Janvier 1997
PAR DELEGATION SPECIALE

WUYTS L
Directeur. BAD ORIGINAL

Solution chimiluminescente améliorée.

5 La présente invention concerne un perfectionnement particulier aux méthodes utilisées pour obtenir de la lumière au départ des phénomènes bien connus relatifs à la chimiluminescence basée sur l'emploi de peroxyoxalate.

10 La chimiluminescence basée sur la réaction de peroxyoxalate avec de l'eau oxygénée et un colorant fluorescent constitue une technique classique qui a été abondamment développée. Généralement l'oxalate est du trichloropentoxypényl oxalate dans un solvant organique, un catalyseur étant
15 prévu dans la solution d'eau oxygénée qui sera mélangée au système oxalate-colorant lorsque la réaction de chimiluminescence doit démarrer.

Les colorants fluorescents qui ont été le plus souvent
20 employés jusqu'ici sont le phényléthynylantracène (et ses dérivés chlorés) qui produisent une chimiluminescence verte ou jaune-verte, le diphénylantracène et ses dérivés chlorés, qui fournissent une chimiluminescence bleue ou indigo, et certains dérivés du pérylène qui donnent une
25 chimiluminescence rouge ou rose.

L'emploi du colorant rubrène (tétraphénylnaphtacène) a été mentionné dès le début des travaux qui ont conduit aux techniques susmentionnées. On a rapporté alors que le rubrène donne lieu à une chimiluminescence orangée
30 particulièrement intense avec une émission de lumens par litre - toutes autres conditions égales - de l'ordre du

double de celle obtenue avec le colorant fluorescent 1-chloro phényléthynylantracène qui est lui-même le plus performant de ceux cités ci-dessus.

5 Malheureusement, le colorant rubrène manque de stabilité et une dégradation rapide est observée en présence d'eau oxygénée, qui est obligatoirement ajoutée pour amorcer la réaction de chimiluminescence.

10 Dans les conditions classiques, après 30-40 minutes tout au plus, la couleur de la lumière émise passe de l'orange au jaune, puis au jaune pâle, puis à l'incolore. Ces transitions sont chaque fois accompagnées d'une forte baisse d'émission lumineuse et d'une extinction
15 irréversible.

Les autres colorants fluorescents mentionnés ci-dessus qui sont employés généralement dans l'art antérieur, restent stables pendant de nombreuses heures et en général au-delà
20 de la limite de consommation du composant peroxyoxalate lui-même.

Dans l'art antérieur, le manque de stabilité du rubrène a été maintes fois mentionnée et déplorée, d'autant plus que
25 le rubrène constitue de loin le colorant fluorescent le plus lumineux de tous ceux connus en chimiluminescence. A la connaissance du demandeur, aucun produit contenant du rubrène ne se trouve dans le commerce, sauf peut-être pour des applications de moindre intérêt ou une lumière de quelques minutes peut suffire.

Par ailleurs le brevet des Etats-Unis n° 3 994 820 mentionne et revendique le fait que l'addition d'un polymère, par exemple un polyoxyéthylène, peut de manière générale augmenter la capacité lumineuse d'un colorant fluorescent (nombre de lumens.heure par litre). Les colorants mentionnés sont plus particulièrement le bis phényléthynyl anthracène (le seul pour lequel des résultats expérimentaux sont fournis), le pérylène et le rubrène. Les exemples illustrent cette augmentation de capacité par l'observation d'une augmentation d'intensité lumineuse.

Il n'y est pas indiqué ou suggéré que le rubrène présente un comportement favorable et surprenant par rapport aux désavantages maintes fois relevés dans l'art antérieur quant à sa stabilité lors de la réaction de chimiluminescence.

Il est important de noter qu'il n'est pas fait état dans ces publications, ni dans le texte du brevet, d'une action de l'additif sur la stabilisation du colorant - ou si l'on veut, sur la non-disparition du colorant - pendant la durée de la réaction, mais seulement d'une amélioration de la capacité d'émission de la lumière.

Or l'inconvénient majeur des solutions au rubrène est, comme mentionné ci-dessus, le fait que ce colorant se détruit dès la première demi-heure de "réaction. Pour des solutions au rubrène, une amélioration de la capacité d'émission n'a donc plus de sens après cette première demi-heure, donc pour la plupart des utilisations commerciales. Les applications de ce brevet ont concerné les colorants autres que le rubrène. A notre connaissance

personne n'a jusqu'ici, malgré plus de 20 ans écoulés, employé ce genre d'additif pour autoriser l'utilisation commerciale de solutions au rubrène, solutions pouvant être actives pendant plusieurs heures.

5

Il a maintenant été constaté de manière surprenante que la stabilité du rubrène est fortement améliorée par la présence de polymères du type polyoxyalkylène de préférence
10 au moins partiellement en solution, ce qui permet leur utilisation dans des dispositifs commerciaux.

Contrairement à ce qui est suggéré dans l'art antérieur discuté ci-dessus, dans le cas particulier du rubrène la
15 luminosité initiale n'est donc pas essentiellement supérieure à celle observée avec le colorant sans polymère, mais par contre ladite luminosité, selon l'invention, se maintient pendant une durée bien plus longue, comparable à celle observée avec les colorants classiques. On passe
20 ainsi d'une durée d'émission de quelques dizaines de minutes à plusieurs heures, la couleur orangée étant maintenue.

Avec le rubrène, la réaction peut se poursuivre jusqu'à la
25 consommation complète de l'oxalate. Le polymère selon l'invention exerce donc essentiellement un effet de protection contre la dégradation du rubrène par l'eau oxygénée alors que cet effet n'est pas nécessaire pour les autres agents fluoresceurs.

30

De préférence le poids moléculaire du polymère sera compris entre 1.000 et 1.000.000, plus préférentiellement de 50.000 et 300.000.

5 Le polymère est avantageusement présent en quantité équivalente à 0,05 à 5 % en poids, plus particulièrement de 0,1 à 1%.

Un polymère particulièrement adapté est le polyoxyéthylène d'un poids moléculaire de 200.000.

10

L'invention comporte également pour lesdites solutions au rubrène, des moyens pour valoriser la chimiluminescence stable ainsi obtenue, en lui conférant une couleur dont l'émission se situe dans le rouge-orange, au lieu de
15 l'orangé. Il est notoire en effet que la demande du marché en chimiluminescence rouge n'est pas suffisamment rencontrée.

Il n'existe commercialement qu'une seule formule rouge
20 satisfaisante, à savoir celle à base de pérylène substitué faisant l'objet du brevet européen 0 403 809 (demande belge du 20 juin 1989) qui donne une chimiluminescence rouge pur (rouge signal), mais dont le prix est élevé.

25 Une autre approche a été utilisée pour l'obtention d'une lumière s'approchant du rouge et est décrite dans le brevet des Etats-Unis 4.379.320. Selon ce document, les parois d'un récipient sont teintées au moyen d'un colorant fluorescent rouge, et le récipient est rempli d'une solution chimiluminescente non-rouge, émettant dans une
30 longueur d'onde inférieure.

Un inconvénient majeur de cette méthode est qu'elle oblige l'industriel utilisateur à acheter ou fabriquer des récipients moulés exprès pour devenir des articles à lumière rouge, en plus de son stock habituel de récipients standard à parois claires destinés aux autres couleurs. Un autre inconvénient est d'empêcher la réalisation d'articles, comme des colliers lumineux tricolores par exemple, où derrière une paroi unique claire en matière plastique, sont situées des ampoules successives adaptées chacune pour une couleur différente de chimiluminescence.

A défaut de rouge pur, le marché appréciera donc certes une solution orangée telle que la présente invention la propose dans les lignes qui précèdent, mais il appréciera encore bien davantage une solution émettant dans le rouge-orange.

Dans ce but, toujours selon l'invention, à la solution chimiluminescente au rubrène et polymère soluble telle que décrite ci-dessus, est ajoutée en suspension une quantité comprise entre 2 et 40 % en poids d'un polymère en poudre comprenant des colorants donneurs de fluorescence rouge, lequel colorant forme une solution solide avec ledit polymère en poudre.

De telles solutions solides en poudre sont connues dans le commerce : elles émettent une fluorescence rouge sous l'action de la lumière du jour ou autre éclairage commun. Ces colorants qui s'y trouvent n'ont nullement la propriété d'émettre une fluorescence utilisable telle quelle dans les réactions chimiluminescentes aux peroxyoxalates, sinon on les aurait employés depuis longtemps dans ce but. Leur utilisation commerciale en solution solide dans des polymères broyés pour émettre dans le rouge sous l'action

de la lumière ambiante s'est faite toujours jusqu'ici par leurs incorporation dans des vernis, peintures, encres, matières plastiques à mouler ou autre mediums de ce genre.

5

Dans la présente invention, ces solutions solides en poudre ne sont pas utilisées comme d'habitude. Elles ne reçoivent pas d'éclairage. En suspension dans le liquide substrat de chimiluminescence, elles ne reçoivent ici que l'émission chimiluminescente orangée qui les entoure, en provenance du rubrène, et on constate qu'elles réémettent dans le rouge avec une intensité telle que la teinte résultante aux yeux de l'observateur est un rouge-orange très intense, et non plus un orangé, comme avec le rubrène tout seul.

10

Il y a lieu de préciser qu'il ne s'agit pas ici de l'action d'un filtre rouge, ou masque rouge, ne laissant passer, de la couleur orangée, que la composante rouge en bloquant le jaune. S'il en était ainsi, l'intensité de la couleur filtrée serait sensiblement atténuée par rapport à la couleur orangée de base. Ce n'est pas le cas : l'intensité rouge-orange perçue est forte et du même ordre de grandeur que l'intensité orangée perçue avec le seul colorant rubrène. Il y a donc une synergie très prononcée.

20

Les poudres utilisables selon l'invention sont variées mais les polymères concernés seront le plus souvent des résines de type urée-formaldéhyde, mélamine-formaldéhyde, sulfonamide, glycérophthalate, vinylique, acrylique, acrylonitrile ou polyester.

25

30

Les colorants fluorescents rouges (généralement présents à des concentrations p.e. de 1 à 6% en poids) dissous dans ces résines sont avantageusement choisis parmi les xanthènes, coumarines et naphthalimides. Ces poudres sont
5 dans le commerce et produites en Europe, au Canada, aux Etats-Unis et au Japon. Ces poudres ont généralement une granulométrie comprise entre 1 et 25 micromètres. Leur solubilité dans les solvants généralement employés comme supports de réaction chimiluminescentes tels que le dibutyl
10 phtalate, le diméthyl phtalate, ou le benzoate de butyle, est faible p.e. moins de 4 grammes par litre. Pour l'invention on emploie donc une suspension, en veillant à utiliser ces poudres en granulométrie suffisamment fine pour éviter des sédimentations du produit
15 élaboré.

Parmi les poudres de solutions solides polymériques fluorecentes rouges obtenables chez les fabricants ci-dessus évoqués, on peut notamment citer les produits
20 (marques) suivants qui- quoique à des degrés inégaux- peuvent être pris en considération pour utilisation dans la présente invention :

Radglo K, R, P, JST
25 Holcolor HC
Deifel Leuchtrot
Radiant-Magruder TI, P, JS, R, K, MP
U. Min & Chem. Co FG, FB, NP, FC, FH, FAE
Epocolor FP, MA
Sinloih F, FZ, FA, FR, FM, SB
30 Dayglo K, R, P, JST

Les exemples comparatifs suivants illustrent la présente invention, sans la limiter d'une quelconque manière.

Exemple 1

5

A 850 ml de dibutyl phtalate chauffé à 140 °C et purgé à l'azote on ajoute 108 g de bis(2,4,5 trichloro-6-carbopentoxy phényl)oxalate et 3,8 g de rubrène, en mélangeant jusqu'à dissolution. On laisse refroidir ce mélange jusqu'à 85°C, température à laquelle on ajoute 150 ml de hexanoate de butyle comme co-solvant.

10

On prépare par ailleurs un mélange de 80 parties en volume de diméthylphtalate et 20 parties de t-butanol, dans lequel on dissout 25 g de peroxyde d'hydrogène et 60 mg de salicylate de potassium; cette solution constituant l'activateur.

15

Pour initier la chimiluminescence, on mélange à température ambiante, 1 partie en volume d'activateur à 3 parties de solution colorée dans un récipient en verre boro-silicate courant, de préférence un gobelet de 50 ml environ.

20

On observe une forte émission initiale de lumière de couleur orange qui, après une dizaine de minutes, commence à virer vers le jaune, puis entre 15 et 20 minutes, à pâlir fortement, tout en continuant à virer vers un jaune clair de plus en plus pâle et de moins en moins lumineux. Après une 30 à 40 minutes, on est pratiquement arrivé à extinction.

25

Exemple 2

30

A 850 ml de dibutyl phtalate chauffé à 140 °C et purgé à l'azote on ajoute 108 g de bis(2,4,5 trichloro-6-carbopentoxo phényl)oxalate et 3,8 g de rubrène, en mélangeant jusqu'à dissolution. On laisse refroidir ce mélange jusqu'à 85 °C, température à laquelle on ajoute 4 g de polyoxyéthylène de poids moléculaire de 200.000 ainsi que 150 ml de benzoate de butyle, comme co-solvant. On maintient la température tout en continuant à mélanger jusqu'à dissolution.

Comme dans l'exemple 1, on prépare par ailleurs une solution d'activateur de composition identique et on initie la réaction de chimiluminescence en mélangeant les deux solutions dans la même proportion de 1 à 3.

On observe une forte émission initiale de lumière d'intensité sensiblement équivalente à celle émise dans l'exemple 1. Après une dizaine de minutes, l'observation - faite de préférence par comparaison et dans le voisinage immédiat de l'échantillon selon l'exemple 1 - montre que la couleur a conservé sa teinte orange sans avoir varié. Après 15 à 20 minutes, l'intensité lumineuse a certes décliné, mais se révèle très fortement supérieure à celle de l'échantillon selon l'exemple 1. La couleur orange est conservée. Les observations effectuées après 1 heure, 2 heures etc. et ainsi de suite toutes les heures jusqu'à 15 heures, permettent de conclure que la lumière conserve sa couleur orange et que son intensité décroît lentement et régulièrement jusqu'à s'annuler vers la quinzième heure, alors que dans l'exemple 1 cette décroissance régulière conduisait à l'extinction après une bonne demi-heure.

30

Exemple 3

5 A 850 ml de dibutyl phtalate chauffé à 140 °C et purgé à l'azote on ajoute 108 g de bis(2,4,5 trichloro-6-carbopentoxy phényl)oxalate et 3,8 g de rubrène, en mélangeant jusqu'à dissolution. On laisse refroidir ce mélange jusqu'à 85 °C, température à laquelle on ajoute 4 g de polyoxyéthylène de poids moléculaire de 200.000 ainsi que 150 ml de benzoate de butyle, comme co-solvant et 8 g du produit "Radglo K-15" de la firme Radiant-Color N.V.
10 (Houthalen, Belgique). Ce dernier produit est une solution solide de colorants xanthènes et coumarines dans une matrice en poudre de résine de polyester.

15 Comme dans l'exemple 1, on prépare par ailleurs une solution d'activateur de composition identique et on initie la réaction de chimiluminescence en mélangeant les deux solutions dans la même proportion de 1 à 3, et à nouveau on fait des observations comparatives, en ayant pris soin, ici encore, de travailler dans des récipients transparents
20 identiques.

On observe ici une forte émission initiale de lumière d'intensité sensiblement équivalente à celle émise dans les exemples 1 et 2.
25 Cependant la couleur observée au lieu d'être de teinte orange est de teinte "rouge-orange". Certains observateurs adultes la qualifient de "rouge clair", "rouge vermillon" ou "rouge feu" ; d'autres disent simplement "rouge orange". Plusieurs enfants n'ayant pas encore appris toutes les nuances la qualifie franchement de "rouge".
30

La différence de teinte par rapport à celle des exemples 1 et 2 est à tout cas certaine dans le sens d'un décalage vers le rouge.

5 L'évolution de l'intensité lumineuse dans le temps, entre 0 et 15 h de durée à partir de l'allumage, est assez similaire à celle de l'exemple 2 - avec éventuellement une intensité lumineuse légèrement plus faible - mais quasi équivalente pour un observateur moyen. Cette teinte est
10 conservée jusqu'à l'extinction.

15

20

25

30

Revendications

- 5 1. Solution destinée à produire, après mélange à une autre solution connue en soi, une réaction chimiluminescente, ladite solution comprenant un solvant, un oxalate, un colorant fluoresceur et un polymère caractérisée en ce que le fluoresceur est le rubrène.
- 10 2. Solution selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère est un polyoxyalkylène soluble.
- 15 3. Solution selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le polymère est du polyoxyéthylène.
- 20 4. Solution suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le poids moléculaire du polymère varie de 20.000 à 400.000.
- 25 5. Solution suivant l'une quelconque des revendications précédentes caractérisée en ce que le poids moléculaire du polymère est supérieure à 50.000.
- 30 6. Récipient destiné à émettre de la lumière chimiluminescente caractérisée en ce qu'il comprend au moins deux solutions isolées dans des compartiments, susceptibles de se mélanger à l'initiative de l'utilisateur, un compartiment au moins comprenant une solution selon les revendications 1 à 5 et un compartiment au moins comprenant une solution d'eau oxygénée et un catalyseur.

7. Solution chimiluminescente comprenant un solvant organique , un bis oxalate, du rubrène et du peroxyde d'hydrogène et éventuellement un catalyseur caractérisé en ce qu'elle comprend également un polymère soluble.

8. Méthode pour produire une lumière orange pendant une période de plusieurs heures caractérisée en ce qu'une réaction de chimiluminescence est produite dans une solution comprenant un peroxyde d'hydrogène, un bis peroxalate , du rubrène et un polymère soluble tel du poly(éthylène oxyde).

9. Solution suivant les revendications 1 à 5 caractérisée en ce qu'elle comprend également une suspension d'une poudre de polymère peu ou pas soluble auquel est incorporé un second colorant fluoresceur rouge.

10. Solution suivant la revendication 1 caractérisée en ce que la solution chimiluminescente en résultant est apte à émettre une lumière décalée vers le rouge par rapport à celle produite par une solution correspondante ne contenant pas ladite poudre de polymère.

25

30