

(19) BUNDESREPUBLIK DEUTSCHLAND



(12) Ausschließungspatent

Erteilt gemäß § 17 Absatz 1
Patentgesetz der DDR
vom 27. 10. 1983
in Übereinstimmung mit den entsprechenden
Festlegungen im Einigungsvertrag

PATENTSCHRIFT

(11) **DD 295 392 A5**

5(51) C 09 K 11/07

DEUTSCHES PATENTAMT

In der vom Anmelder eingereichten Fassung veröffentlicht

(21)	DD C 09 K / 341 871 6	(22)	20.06.90	(44)	31.10.91
(31)	08900632	(32)	20.06.89	(33)	BE

(71) siehe (73)
(72) van Moer, Andre; Ladyjensky, Jacques, BE
(73) AMERICAN CYANAMID COMPANY, 1937 West Main Street, Stamford, Conn. 06904-0060, US
(74) Hübner, Neumann, Radwer, Rechtsanwalt und Patentanwälte, Frankfurter Allee 286, O - 1130 Berlin, DE

(54) **Chemilumineszenzzusammensetzung**

(55) Chemilumineszenzzusammensetzung; Wasserstoffperoxid; Leuchtstoff; Perylenderivat

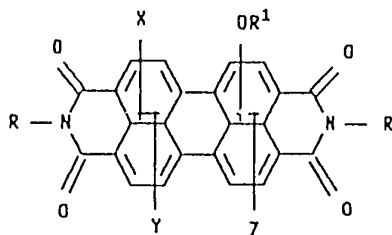
(57) Diese Erfindung betrifft eine Chemilumineszenzzusammensetzung, die an eine Reaktion mit Wasserstoffperoxid angepaßt ist und in welcher der Leuchtstoff ein Perylenderivat ist.

ISSN 0433-6461

5 Seiten

Patentansprüche:

1. Chemilumineszenzzusammensetzung, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie eine Verbindung mit der Formel



enthält, in der jedes R jeweils ein substituiertes oder aliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Radikal ist, X, Y und Z jeweils Chlor, Fluor, Brom oder RO¹ sind und R¹ ein substituiertes oder nichtsubstituiertes Phenyl ist, wobei die Menge der genannten Verbindung so ist, daß sichtbares Licht entsteht.

2. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R ein aromatisches Radikal ist.
3. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R ein aliphatisches Radikal ist.
4. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß X, Y und Z OR¹-Radikale sind.
5. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R¹ ein substituiertes Phenyl ist.
6. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R ein aromatisches Radikal und R¹ ein substituiertes Phenyl ist.
7. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R ein aromatisches Radikal ist, X, Y und Z OR¹ sind und R¹ Phenyl ist.
8. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß R 2,6-Diisopropylphenyl ist, X, Y und Z OR¹ sind und R¹ Phenyl ist.
9. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie außerdem eine Oxalatverbindung enthält.
10. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß sie außerdem ein Lösungsmittel für die genannte Verbindung enthält.
11. Zusammensetzung nach Anspruch 9, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oxalat ein substituiertes Carbalkoxyphenyloxalat ist.
12. Zusammensetzung nach Anspruch 11, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Oxalat Bis(2,4,5-trichlor-6-Carbopentoxylphenyl)-Oxalat ist.
13. Zusammensetzung nach Anspruch 10, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Lösungsmittel t-Butylphthalat ist.
14. Verfahren zur Erzeugung von Chemilumineszenzlicht, **dadurch gekennzeichnet**, daß der Zusammensetzung nach Anspruch 9 eine Wasserstoffperoxidlösung hinzugefügt ist.
15. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß die Verbindung der einzige Leuchtstoff in der Zusammensetzung ist.
16. Zusammensetzung nach Anspruch 1, **dadurch gekennzeichnet**, daß das Chemilumineszenzlicht rot ist.

Anwendungsgebiet der Erfindung

Die Erfindung betrifft eine Chemilumineszenzzusammensetzung, insbesondere den Einsatz spezifischer Leuchtstoffe zu diesem Zweck.

Charakteristik des bekanntesten Standes der Technik

Das Prinzip sowie die Verfahren zur Erzeugung von Chemilumineszenzlicht sind ausführlich in U.S.-PS 4678608 beschrieben, die in die vorliegende Beschreibung zur Bezugnahme aufgenommen ist.

Chemilumineszenz entsteht durch Reaktion in der Flüssigphase eines Aktivators wie Wasserstoffperoxid mit einem Leuchtstoff

und einem Oxalat. Nach Wahl können andere Zweitverbindungen anwesend sein – in der Regel ebenfalls Leuchtstoffe, die die Eigenschaften des emittierten Lichts modifizieren.

Bis heute gibt es kein einfaches Mittel zur Erzeugung roten Chemilumineszenzlichts, das den Anforderungen der Anwender gerecht wird, obwohl über den Einsatz von Derivaten der Naphthacene und Tetracene als Hilfsleuchtstoffe zur Erzeugung roter Chemilumineszenz berichtet wurde. So wird in der U.S.-PS 3557233 die Verwendung von 5,12-Bis(phenylethynyl)naphthacen, -pentacen und 6,13-Bis(phenylethynyl)-pentacen als Leuchtstoff zur Erzeugung von Fluoreszenz bei einer Wellenlänge von jeweils 578, 578 und 690 nm angeführt. Diese Verbindungen erwiesen sich dennoch bei der Reaktion als instabil, und die Dauer der auf diese Art erzeugten Chemilumineszenz ist für kommerzielle Zwecke zu kurz.

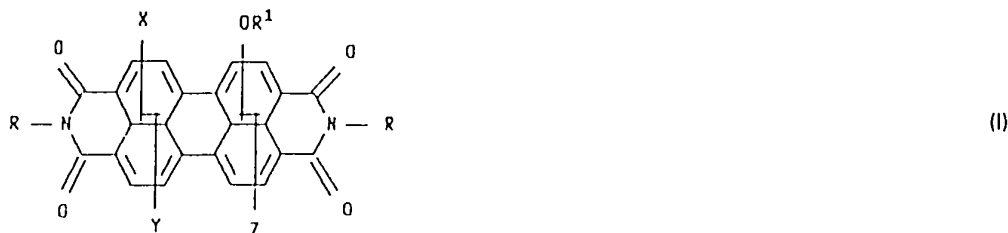
Auf dem Markt gibt es jedoch einen erheblichen Bedarf an rotem Chemilumineszenzlicht. Rot ist eine Farbe, die von der Öffentlichkeit im allgemeinen sehr geschätzt wird, und außerdem ist die Farbe rot unter besonderen Umständen, wo Chemilumineszenz zu Sicherheits- und Hilfszwecken eingesetzt wird, aus traditionellen oder konventionellen Gründen unbedingt erforderlich.

Da keine kommerziell einsetzbare rote Chemilumineszenzflüssigkeit existiert, wurde in der U.S.-PS 4379320 ein Verfahren vorgeschlagen, das im Einsatz einer anderen als roten Chemilumineszenzflüssigkeit besteht, deren Leuchtkraft sowohl hinsichtlich der Intensität als auch der Dauer ausreichend ist und die in einem Behälter, dessen lichtdurchlässige Wandung in der Zusammensetzung mit einem roten Leuchtfarbstoff gefärbt ist, verwendet wird. Die beanspruchte Chemilumineszenzflüssigkeit emittiert eine Wellenlänge, die niedriger als die des Farbstoffes der Wandung ist. So wird vorzugsweise die Farbe gelb angeführt. Einige auf diesem Prinzip beruhende Artikel sind tatsächlich in großem Umfang im Handel erhältlich, der angeführte Nachteil besteht jedoch in der Erzeugung einer orangefarbenen Farbe und keiner wirklich reinen roten Farbe; letztgenannte könnte als „Signalrot“ bezeichnet werden, das eine Emission bei einer Wellenlänge von etwa 625 nm aufweisen würde.

Darlegung des Wesens der Erfindung

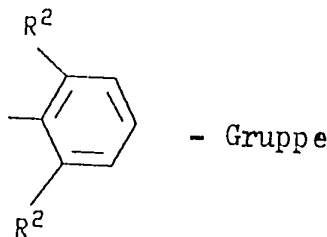
Unvermutet wurde nun herausgefunden, daß bekannte, in organischen Lösungsmitteln, insbesondere Estern, lösliche Fluoreszenzfarbstoffe vorteilhaft eingesetzt werden können, um Chemilumineszenzlicht, und besonders rotes Chemilumineszenzlicht, das von den Verbrauchern besonders geschätzt wird und das sich von den bisher hergestellten Farben unterscheidet, zu erzeugen.

Die vorliegende Erfindung betrifft eine Zusammensetzung die so beschaffen ist, daß bei der Reaktion mit Wasserstoffperoxid Chemilumineszenzlicht entsteht, wobei die genannte Zusammensetzung eine Verbindung mit folgender Formel enthält:



Dabei ist jedes R für sich genommen ein substituiertes oder nichtsubstituiertes aliphatisches, aromatisches oder heterocyclisches Radikal. X, Y und Z sind Chlorfluor, Brom bzw. OR¹, und R¹ ist ein substituiertes bzw. nichtsubstituiertes Phenyl, wobei die Menge der genannten Verbindung so ist, daß sichtbares Licht entsteht und die Phenylsubstituenten beispielsweise Alkyl, substituiertes Alkyl, Halogen usw. sind.

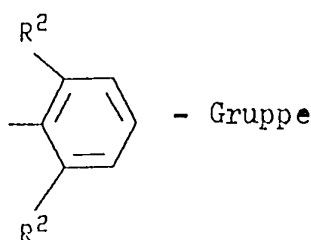
Bei den durch die oben angeführte Formel I dargestellten Verbindungen handelt es sich vorwiegend um solche, bei denen jedes R jeweils für eine



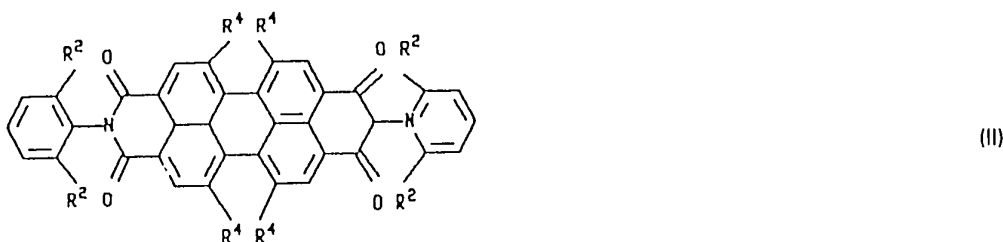
steht, in der jedes R² jeweils eine geradkettige Alkylgruppe von mindestens 2 Kohlenstoffatomen, wie z. B. Ethyl, n-Propyl, n-Butyl o. ä., ist.

Häufiger handelt es sich bei den durch Formel I dargestellten Verbindungen um solche, bei denen R jeweils 1) eine Phenylgruppe mit einer verzweigten Alkylgruppe in ortho-Stellung mit mindestens 3 Kohlenstoffatomen oder 2) eine Neopentylgruppe ist. Geeignete Substituenten sind 2-Isopropylphenyl; 2-Isobutylphenyl; 2-Isopentylphenyl usw.

Noch häufiger sind die durch Formel I dargestellten Verbindungen solche, in denen jedes R jeweils eine



ist, in der R^2 eine verzweigte Alkylgruppe von mindestens 3 Kohlenstoffatomen ist, wie beispielsweise oben beschrieben. Am häufigsten handelt es sich bei den erfindungsgemäßen Fluoreszenzfarbstoffen um substituierte Dicarboximidperylene mit der allgemeinen Formel:



wobei die Substituenten R^2 verzweigte Alkylgruppen von mindestens 3 Kohlenstoffatomen nach obiger Beschreibung sind und die R^4 -Gruppen, die voneinander verschieden oder identisch sein können, Phenoxy- oder substituierte Phenoxygruppen darstellen.

Die substituierten Phenoxygruppen R^4 können beispielsweise Halogenphenoxy, d. h. p-Bromphenoxy, p- oder o-Chlorphenoxy, p- oder o-Fluorphenoxy oder Alkylphenoxy, z. B. p-t-Butylphenoxy, sein. R^2 ist vorwiegend Isopropyl.

Der bevorzugte Fluoreszenzfarbstoff ist 1,6,7,12-Tetraphenoxy-N-N'-Bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-Perylendicarboximid, das der oben angegebenen Formel (II) entspricht, wobei R^2 Isopropyl und R^4 Phenoxy ist.

Die obenerwähnten Verbindungen sind in der ER-A 227980 und in der U.S.-PS 4845223 beschrieben. Die bevorzugte Verbindung wird unter der Handelsbezeichnung Lumogen F Rot 200 als Fluoreszenzfarbstoff bei Kunststoffen mit Lichtbündeleffekten verwendet. In diesen Patenten ist darüber hinaus die Herstellung analoger Derivate beschrieben.

Einige Dicarboximidperylene wurden bereits zur Erzeugung von Chemilumineszenzlicht eingesetzt. In der U.S.-PS 4678608 wird demnach die Verwendung von Farbstoffen dieser Familie, die in Stellung 1,6,7 bzw. 12 nicht speziell substituiert sind, beansprucht. Diese Derivate werden jedoch in Assoziation mit einer anderen Fluoreszenzverbindung verwendet. Durch die Assoziation kann auf günstige Art und Weise eine weiße Farbe erzeugt werden, die anderweitig schwer herstellbar ist, oder andere, allerdings von rot verschiedene Farben.

Zur Erzeugung von Chemilumineszenzlicht werden die erfindungsgemäßen Verbindungen unter den in der Literatur, insbesondere in der genannten U.S.-PS 4678608 beschriebenen Bedingungen verwendet. In der Regel eignet sich jedes bekannte Lösungsmittel bzw. Oxalat, das zur Erzeugung von Chemilumineszenzlicht verwendbar ist. Lösungsmittel können ein Ester, aromatische Derivate oder ein Chlorkohlenwasserstoff sein. Vorzugsweise werden Phthalate, insbesondere Dibutyl-Phthalate, verwendet.

Oxalat, wie z. B. beschrieben in den U.S.-PS 3749679 und 3846316, auf die hier Bezug genommen wird, kann zur Herbeiführung der chemischen Reaktion zur Erzeugung von Chemilumineszenzlicht verwendet werden, wenn es mit den oben beschriebenen Leuchtstoffen vermischt wird, wobei Bis(2,4,5-Trichlor-6-carbopentoxylphenyl)oxalat typisch ist.

Die hier bevorzugt verwendete Oxalatklasse ist substituiertes Carbalkoxyphenyloxalat, wobei das Oxalat und der Perylenleuchtstoff jeweils in ausreichender Menge verwendet werden, damit Chemilumineszenzlicht entsteht, vorzugsweise in einem Molverhältnis Oxalat/Leuchtstoff von 20-40:1.

Die Menge des verwendeten Perylen-Leuchtstoffs liegt im Bereich ab etwa 0,005 Mol pro Liter Oxalatlösung, d. h. der Lösungsmittellösung aus dem Oxalat und dem Perylen-Leuchtstoff.

Geeignete Katalysatoren werden in der U.S.-PS 3775336, auf die hier Bezug genommen wird, in ihren darin und gewöhnlich in der Lösungsmittellösung aus dem Wasserstoffperoxid ermittelten Konzentration beschrieben.

Die Anwendungsgebiete sind allgemein bekannt, unter ihnen die Herstellung nützlicher Gegenstände, besonders Schilder, Dekorationsgegenstände, Spiele und Spielgeräte, wie beispielsweise Leuchtfarben, usw. Bei derartigen Artikeln wird das Chemilumineszenzlicht hergestellt, indem eine Lösung aus einem Aktivator, in der Regel mit Sauerstoff angereichertes Wasser (Wasserstoffperoxid), mit einer Lösung aus den Derivaten von Perylen sowie einem Oxalatdiester vermischt wird. Im Ruhezustand besteht der Artikel aus zwei Klammern, zwischen denen während der Benutzung eine Nachrichtenverbindung hergestellt wurde, wie z. B. in der FR-PS 8711296 für flexible Leuchtröhren beschrieben.

Ausführungsbeispiele

Die folgenden Beispiele dienen zur Erläuterung der Erfindung, ohne ihren Anwendungsbereich einzuschränken.

Beispiel 1

Einem Liter Dibutylphthalat, der auf 150°C erwärmt und mit Stickstoff gespült wurde, werden 110 g Bis(2,4,5-trichlor-6-carbopentoxylphenyl)oxalat sowie ein Teil 1,6,7,12-Tetraphenoxy-N-N'-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid unter Rühren bis zur vollständigen Auflösung zugegeben.

Außerdem wird eine Mischung aus 80 Volumenteilen Dimethylphthalat und 20 Teilen t-Butanol zubereitet, in der 50g Wasserstoffperoxid und 25mg Natriumsalicylat aufgelöst werden. Diese Lösung bildet den Aktivator.

Zur Erzeugung der Chemilumineszenz vermischt man einen Volumenteil Aktivator und drei Teile Farblösung in einem Gefäß mit lichtdurchlässiger Wandung.

Man vergleicht die von einem solchen Gemisch emittierte Chemilumineszenz mit jener, von einem handelsüblichen Zylinder („Cyalume®“), mit Rotfarbton (hergestellt von der Firma American Cyanamid), der eine im gelben Bereich emittierenden Chemilumineszenzlösung enthält und dessen lichtdurchlässige Zylinderwandung aus einer Farbzusammensetzung mit rotem Leuchtfarbstoff besteht. Der Zylinder wird durch Zerschneiden einer Glasampulle aktiviert, die in der Farbflüssigkeit schwimmt und mit Aktivatorlösung gefüllt ist.

Es ist zu beobachten, daß die Anfangslichtstärke des Cyalume®-Artikels zunächst höher ist, als die erfindungsgemäß erzeugte; nach etwa drei Stunden sind die Lichtstärken äquivalent; danach erzeugt das erfindungsgemäße System stärkeres Licht. Während der gesamten Versuchsdauer ist das erfindungsgemäß emittierte Licht mit dem angestrebten roten „Signal“ Licht vergleichbar und nicht mit dem orangefarbenen Licht, wie mittels des obenerwähnten handelsüblichen Artikels erzeugt wird.

Beispiele 2–13

Die Arbeitsweise ist wiederum wie in Bsp. 1 mit der Ausnahme, daß das 1,6,7,12-Tetraphenoxy-N-N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid durch andere Perylenverbindungen entsprechend den oben angegebenen allgemeinen Formeln ersetzt wird. In jedem Fall entsteht rotes Lumineszenzlicht in Ermangelung anderer Leuchtstoffe in der Lösung oder in der Wandung des Gefäßes.

Beispiel 2 1,7-Dichlor-6,12-diphenoxy-N-N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 3 1,6,7,12-Tetra(p-bromphenoxy)-N,N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 4 1,6,7,12-Tetraphenoxy-N-N¹-dineopentyl-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 5 1,6,7,12-Tetra(p-t-butylphenoxy)-N-N¹-dineopentyl-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 6 1,6,7,12-Tetra(o-chlorphenoxy)-N-N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 7 1,6,7,12-Tetra(p-fluorphenoxy)-N-N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 8 1,6,7,12-Tetra(p-fluorphenoxy)-N,N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 9 1,6,7,12-Tetra(p-chlorphenoxy)-N-N¹-bis(2,6-diisopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 10 1,6,7,12-Tetra(p-t-butylphenoxy)-N-N¹-dineopentyl-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 11 1,6,7,12-Tetraphenoxy-N-N¹-diethyl-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 12 1,6,7,12-Tetraphenoxy-N-N¹-bis(2,6-diethylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.

Beispiel 13 1,7-Dibrom-6,12-diphenoxy-N-N¹-bis(2-isopropylphenyl)-3,4,9,10-perylendicarboximid.