



MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

NUMERO DE PUBLICATION : 1002483A6

NUMERO DE DEPOT : 8900662

Classif. Internat.: C09K C07D

Date de délivrance : 26 Février 1991

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 20 Juin 1989 à 14h00
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE :

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

représenté(e)(s) par : COLENS Alain, BUGNION S.A., Rue de Namur, 43 bte 3 -
B-1000 BRUXELLES.

un brevet d' invention d' une durée de 6 ans, sous réserve du paiement des taxes
annuelles, pour : SOLUTION CHIMILUMINESCENTE A BASE DE PERYLENE SUBSTITUE.

INVENTEUR(S) : Ladyjensky Jacques, quai de l'Industrie 1, 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) demandeur(s).

Bruxelles, le 26 Février 1991
PAR DELEGATION SPECIALE :

WUYTS L.
Directeur.

Solution chimiluminescente à base de pérylène substitué.

La présente invention concerne la production de lumière
par chimiluminescence et plus particulièrement
l'utilisation dans ce but d'agents fluorescents
particuliers.

Le principe et les techniques pour la production de
lumière chimiluminescente sont amplement décrits dans le
brevet des Etats-Unis 4 678 608 qui est incorporé dans la
présente description à titre de référence.

La chimiluminescence est produite par réaction en phase
liquide d'un activateur tel le peroxyde d'hydrogène avec
un agent fluorescent et un oxalate. Eventuellement
d'autres composés secondaires seront présents ,
généralement également des agents fluorescents, modifiant
les caractéristiques de la lumière émise.

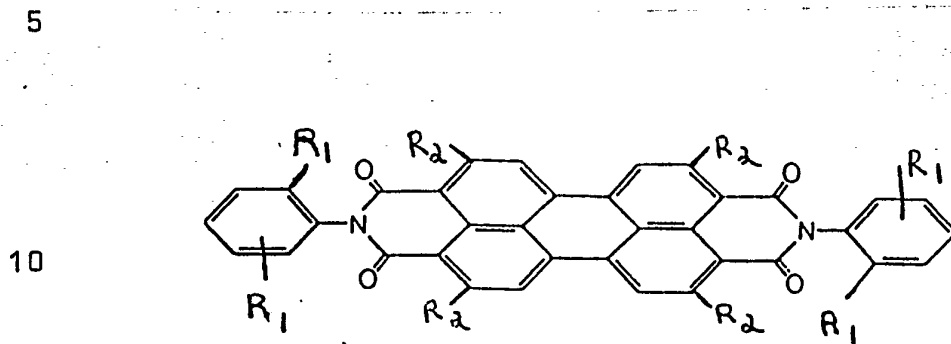
Jusqu'ici il n'existe pas de moyen simple pour produire
de la lumière chimiluminescente rouge qui soit
satisfaisant pour les utilisateurs. On a bien signalé
l'emploi, pour obtenir cette chimiluminescence rouge, de
dérivés de naphtacènes et de tétracènes à titre d'agents
fluorescents auxiliaires. Ainsi le brevet des Etats-Unis
3.557.233 cite l'utilisation de 5,12-bis(phényléthynyl)
naphtacène, de pentacène, et de 6,13 bis (phényléthynyl)
pentacène comme agent fluorescent pour fournir une
fluorescence à des longueurs d'onde de 578, 578 et 690
nanomètres respectivement. Néanmoins ceux-ci se révèlent
instables dans la réaction et la durée de
chimiluminescence ainsi obtenue est trop brève pour être
commerciallement intéressante.

Or, de la part du marché, il existe une demande importante pour de la lumière chimiluminescente rouge. Le rouge est une couleur fort appréciée du grand public et en outre, dans plusieurs circonstances où la chimiluminescence est appliquée à des fins de sécurité ou de sauvetage, la couleur rouge est impérativement requise par suite de traditions ou de conventions.

Faute de disposer d'un liquide chimiluminescent rouge commercialement utilisable, on a proposé dans le brevet des Etats-Unis 4 379 320, un procédé consistant à utiliser un liquide chimiluminescent non rouge, de luminosité satisfaisante tant en intensité qu'en durée et à le mettre dans un récipient dont les parois translucides sont teintées dans la masse par un colorant fluorescent rouge. Le liquide chimiluminescent revendiqué émet dans une longueur d'onde inférieure à celle du colorant de la paroi. Le jaune est ainsi préférentiellement cité. Certains articles basés sur ce principe sont effectivement commercialisés sur une large échelle mais on leur reproche de fournir une couleur rouge-orange et non une vraie couleur rouge pur, cette dernière pouvant être désignée 'rouge signal' avec une émission qui se produirait alors à une longueur d'onde d'environ 625 nanomètres.

Il a maintenant été constaté de manière inattendue que des colorants fluorescents connus, solubles dans des solvants organiques en particulier des esters, peuvent avantageusement être utilisés pour l'obtention d'une lumière chimiluminescente, en particulier de couleur rouge, spécialement appréciée par les utilisateurs et se distinguant des couleurs produites dans l'art antérieur.

Les colorants fluorescents selon l'invention sont des pérylènes dicarboximide substitués de formule générale :



dans laquelle les substituants R1 sont différents ou identiques et représentent des groupes alkyle, alkyle substitué ou halogéno, et les groupes R2 sont différents ou identiques et représentent des groupes phénoxy ou phénoxy substitués, ou encore des substituants ayant des propriétés stériques et/ou électroniques identiques aux groupes phénoxy; par exemple des groupes halogéno.

20

De préférence au moins deux des groupes R2 sont des groupes phénoxy ou phénoxy substitués.

25

Les groupes phénoxy substitués peuvent être par exemple p-bromophénoxy, p- ou o-chlorophénoxy, p- ou o-fluorophénoxy ou p-t butylphénoxy.

30

R1 sera en particulier t-butyle, butyle, propyle, éthyle, pentyle, isopentyle, méthyle, isopropyle, en particulier en position ortho.

Le colorant fluorescent préféré est le 1,6,7,12-tétraphénoxy- N,N'-bis (2,6-diisopropylphényl)-3,4,9,10 pérylène dicarboximide correspondant à la
5 formule ci-dessus dans laquelle R1 est o-isopropyl et R2 est phénoxy.

Le composé susmentionné est décrit dans la demande de brevet européen 227.980 et utilisé sous la marque
10 Lumogen F Rot 300 en tant que colorant fluorescent dans des matières plastiques avec effets de concentration de lumière. Ce brevet décrit aussi l'obtention de dérivé analogues.

Certains perylènes dicarboximide ont déjà été utilisés pour la production de lumière chimiluminescente. Ainsi le brevet 4,678,608 revendique l'utilisation de colorants de
15 cette famille, non particulièrement substitués en position 1,6,7 ou 12. Ces dérivés sont cependant toujours utilisés en association avec un autre fluoresceur. L'association peut produire avantageusement une couleur
20 blanche, difficile à produire autrement, ou d'autres couleurs, mais différentes du rouge.

Pour produire de la lumière chimiluminescente les composés selon l'invention sont utilisés dans les conditions déjà décrites dans la littérature, en particulier le brevet des Etats-Unis 4 678 608 déjà
25 cité. De manière générale on peut employer n'importe quel solvant ou oxalate connu comme pouvant être utilisé pour la production de lumière chimiluminescente. Le solvant peut être un ester, des dérivés aromatiques ou un hydrocarbure chloré. On utilisera de préférence des phtalates en particulier le dibutyle phtalate.
30

Les domaines d'application sont bien connus et comprennent la production d'objets utilitaires, en particulier des enseignes temporaires, d'objets décoratifs, de jeux ou de gadgets tels que colliers chimiluminescents etc... Dans de tels articles la lumière chimiluminescente est produite par mélange d'une solution d'activeur, en général de l'eau oxygénée (peroxyde d'hydrogène), avec une solution comprenant le dérivé du perylène et un diester d'oxalate. L'article comprend, dans son état passif, deux compartiments qui sont mis en communication au moment de l'utilisation, par exemple comme décrit dans le brevet français 87 11296 dans le cas de tubes flexibles luminescents.

15

L'exemple suivant illustre l'invention sans toutefois la limiter.

20 Exemple

A 1 litre de dibutyl phtalate chauffé à 150 deg C et purgé à l'azote, on ajoute 110 g de bis (2,4,5-trichloro-6-carbopentoxyphényl) oxalate et 1 gramme de 1,6,7,12 tétraphénoxy -N,N'- bis(2,6 diisopropylphényl) -3,4,9,10 pérylène dicarboximide, en mélangeant jusqu'à dissolution.

25

On prépare par ailleurs un mélange de 80 parties en volume de diméthylphtalate et 20 parties de t-butanol, dans lequel on dissout 50 g de peroxyde d'hydrogène et 250 mg de salicylate de sodium. Cette solution constitue l'activeur.

30

Pour produire la chimiluminescence on mélange 1 partie en volume d'activer à 3 parties de solution colorée dans un récipient aux parois translucides.

5 On compare la chimiluminescence émise par un tel mélange à celle émise par un cylindre du commerce ('Cyalume' rouge de American Cyanamid) contenant une solution chimiluminescente émettant dans le jaune et dont les parois translucides du cylindre sont colorées dans la
10 masse par un colorant fluorescent rouge. Le cylindre est activé par rupture d'une ampoule de verre flottant dans le liquide coloré et remplie de la solution d'activer.

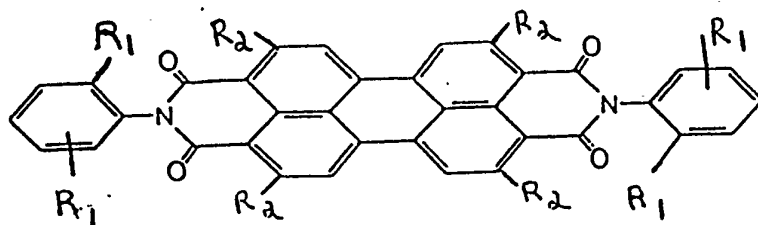
15 On constate que, pour l'article Cyalume, l'intensité lumineuse initiale est , dans un premier temps, supérieure à celle produite selon la présente invention. Après trois heures environ, les luminosités sont équivalentes après quoi le système suivant l'invention produit une lumière plus intense. Durant toute la durée
20 du test, la lumière émise selon l'invention est comparable au rouge 'signal' désiré et non à un rouge orange tel que fournit par l'article commercial susmentionné.

25

30

Revendications

1. Une composition pour la production de lumière
chimiluminescente caractérisée en ce qu'elle contient un
composé de formule



dans laquelle les substituants R1 sont différents ou
identiques et représentent des groupes alkyls ou alkyls
substitués, et les groupes R2 sont différents ou
identiques et représentent des groupes phénoxy ou phénoxy
substitués, ou encore des substituants ayant des
propriétés identiques aux groupes phénoxy.

2. Une composition selon la revendication 1 caractérisée
en ce que R1 est t-butyle, butyle, propyle, éthyle,
pentyle, isopentyle, méthyle ou isopropyle.

3. Une composition selon les revendication 1 ou 2
caractérisée en ce que R2 est phénoxy.

4. Une composition selon les revendications 1 à 3
caractérisée en ce que le composé se trouve en solution
dans du dibutyle phtalate.

5. Une composition selon les revendications 1 à 4 caractérisée en ce que le composé est le 1,6,7,12-tétraphénoxy- N,N'-bis (2,6-diisopropylphényl)-
5 3,4,9,10 pérylène dicarboximide .

6. Une composition selon les revendications 1 à 5 caractérisé en ce que le composé est le seul dérivé fluorescent de la composition.

10

7. Utilisation d'une composition selon les revendications 1 à 6 pour la fabrication d'articles utilitaires de signalisation, d'alarme ou pour la fabrication de jouets et gadgets.

15

8. Utilisation d'une composition selon la revendication 5 pour l'obtention d'une lumière chimiluminescente rouge.

20

25

30