

[19] 中华人民共和国国家知识产权局

[51] Int. Cl.
C09K 11/07 (2006.01)



[12] 发明专利说明书

专利号 ZL 02803831.2

[45] 授权公告日 2006 年 10 月 25 日

[11] 授权公告号 CN 1281706C

[22] 申请日 2002.1.14 [21] 申请号 02803831.2
[30] 优先权
[32] 2001. 1.17 [33] US [31] 09/764,966
[86] 国际申请 PCT/US2002/001279 2002.1.14
[87] 国际公布 WO2002/057389 英 2002.7.25
[85] 进入国家阶段日期 2003.7.17
[71] 专利权人 奥美尼发光产品公司
地址 美国加利福尼亚
[72] 发明人 厄尔·克兰诺
审查员 芮定坤

[74] 专利代理机构 北京金信立方知识产权代理有限公司
代理人 张金海

权利要求书 2 页 说明书 5 页

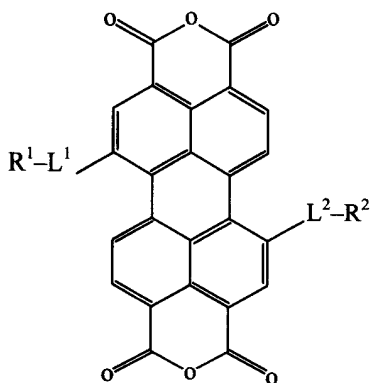
[54] 发明名称

基于二取代茚四羧酸、及其二酐和二酰亚胺
的化学荧光溶液

[57] 摘要

本发明公开了适于与过氧化氢反应产生化学荧光的组合物，其中该荧光剂选自 1, 7 - 二取代茚 - 3, 4, 9, 10 - 四羧酸，其二酐和二酰亚胺。

1、一种与过氧化氢反应以产生化学荧光的组合物，所述的组合物包括一种草酸酯化合物，还进一步含有具有下列通式的 1,7-二取代花-3,4,9,10-四羧酸二酐荧光剂化合物：



其中， L^1 、 L^2 彼此分别是 1,2-亚乙基，1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基； R^1 、 R^2 彼此分别是氢或 C_1 - C_{30} 烷基，其碳原子链选自 -O-、-S-、-NR³-、-CO-和-SO₂-的组中的至少一部分所中断和/或其被选自 -COOR³、-SO₃R³、氰基或 5 至 7 元杂环基组成的组中的一部分取代一次，所述的杂环基通过氮原子连接，且其含有氮原子、氧原子或硫原子，且其是芳基；或通过羟基、 C_1 - C_5 烷氧基、 C_5 - C_8 环烷基或芳香基被取代一或两次， R^3 是氢或 C_1 - C_6 烷基，所述化合物的量足以提供可见光。

2、根据权利要求 1 的组合物，其中 L^1 、 L^2 是相同的，是 1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基，且 R^1 、 R^2 彼此分别是氢或 C_1 - C_{18} 烷基，其通过 -COOR³、羟基或氰基被取代。

3、根据权利要求 1 的组合物，其中所述的杂环基是 4-吗啉基、1-吡咯烷基、1-哌啶基或 4-哌啶基。

4、根据权利要求 1 的组合物，还包括所述化合物的一种溶剂。

5、根据权利要求 1 的组合物，其中所述的草酸酯是取代烷酯基苯基草酸酯。

6、根据权利要求 5 的组合物，其中所述的草酸酯是双(2, 4, 5-三氯-6- 碳戊氧基苯基)草酸酯。

7、根据权利要求 5 的组合物，其中所述的溶剂是邻苯二甲酸叔丁酯。

8、根据权利要求 1 的组合物，其中所述的化合物在组合物中只是荧光剂。

9、根据权利要求 1 的组合物，其中化学荧光是橙色的。

10、根据权利要求 1 的组合物，其中发出的化学荧光所显示的波长范围是 580nm-610 nm。

11、一种产生化学荧光的方法，其包括：向权利要求 1 的组合物添加过氧化氢溶液。

基于二取代茚四羧酸、及其二酐和二酰亚胺的化学荧光溶液

发明技术领域

本发明涉及通过化学发光而实现的光的产生，且更具体地说，涉及用于该目的的特殊荧光剂的使用。

发明技术背景

化学荧光产生的原理和技术在美国专利 US4, 678, 608 中有详细描述，本发明说明书中在此引入全文作为参考。

通过诸如过氧化氢的活化剂与荧光剂和草酸酯在液相中反应产生化学荧光。选择性地，可以存在其它的第二化合物。通常，它们也是荧光剂，其改变了发出的光的特性。

到目前为止，还没有简单的方式来产生橙色的化学荧光，所述的橙色荧光能满足使用者的需要。现有技术是将产生黄色和红色化学荧光的溶液混合，来产生橙色光。该方法的主要缺点是得到的颜色有杂质，特别是在窄环境中，例如在化学发光项链中会有污点。另外，这两种溶液有时会以不同的速率褪色，导致颜色随时间改变，例如变成黄色或红色。

美国专利 US5, 122, 306，其全文在此引入作为参考，其公开了一种基于取代茚的用于产生红色化学荧光的化学荧光溶液。

对于橙色的化学荧光存在着显著的需求。橙色是广大公众非常喜爱的一种颜色，且通过化学荧光组合物能够产生令人愉悦的橙色是非常令人向往的。

发明概述

目前令人意想不到地注意到公知的荧光染料可溶于有机溶剂，且具体地说，二取代茚四羧酸，及其二酐和二酰亚胺，能够优选地用来产生化学荧光，特别是橙色化学荧光，其能够为使用者所喜爱，并且与现有技术中产生的颜色不同。

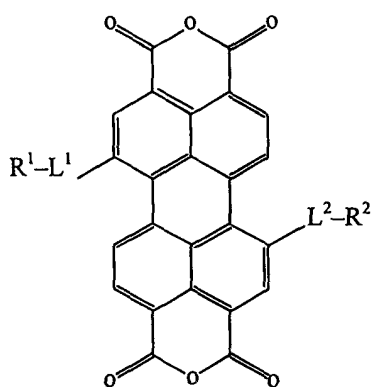
因此，本发明的一个目的是提供了一种组合物，其适于与过氧化氢反应产生橙色化学荧光。

本发明的另一个目的是提供了一种具有化学荧光的组合物，其中荧光剂选自 1,7-二取代茚-3,4,9,10-四羧酸，及其二酐和二酰亚胺。

本发明的其它目的和优点，通过以下描述并结合附图将会变得显而易见，以举例说明的方式以及实施例、本发明的具体实施方案的方式进行说明。

发明详细说明

本发明涉及一种适于与过氧化氢反应以提供化学荧光的组合物，所述的组合物含具有以下通式的 1,7-二取代茚-3,4,9,10-四羧酸二酐化合物：



其中 L^1 、 L^2 彼此分别是 1,2-亚乙基，1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基； R^1 、 R^2 彼此分别是氢或 C_1 - C_{30} 烷基，其碳原子链选择性地

被选自 $-O-$ 、 $-S-$ 、 $-NR^3-$ 、 $-CO-$ 和 $-SO_2-$ 的组中的至少一部分所中断和/或其选择性地被选自 $-COOR^3$ 、 $-SO_3R^3$ 、氰基或 5 至 7 元杂环基组成的组中的一部分取代一次，所述的杂环基通过氮原子连接，且其选择性地含一种附加的氮原子、氧原子或硫原子，且其选择性地是芳基；或通过羟基、 C_1-C_5 烷氧基、 C_5-C_8 环烷基或芳香基被取代一次或两次， R^3 是氢或 C_1-C_6 烷基，所述化合物的量足以提供可见光。

具体的实施方案包括组合物，其中 L^1 、 L^2 是相同的，且可以是 1,2-亚乙烯基或 1,2-亚乙炔基，且 R^1 、 R^2 彼此分别是氢或 C_1-C_{18} 烷基，其可以通过 $-COOR^3$ 、羟基或氰基被取代。另外，具体的杂环基是 4-吗啉基、1-吡咯烷基、1-哌啶基或 4-哌啶基。

上述化合物、其相关的四羧酸和所述酸的二酰亚胺描述于 1996 年 12 月 11 日申请的 PCT/EP96/05525，现在是公开于 1997 年 6 月 26 日的 WO 97/22608 和公开于 2000 年 5 月 16 日的美国专利 US6,063,181，全文在此引入作为参考。这些专利也公开了类似衍生物的制备。优选的化合物以商品名 LUMOGEN PINK ED2222 出售，并且是公知用作荧光染料，当将其与多种聚合物混合时，产生出反射粉红色光的表面。业已发现，当在产生化学荧光溶液中用作荧光剂组合物时，LUMOGEN PINK ED2222 会发出真正的橙色光，例如 580-585nm。

为了产生化学荧光，根据本发明的化合物在文献中已经公开的条件下使用，特别是美国专利 US4,678,608 中所述的条件下使用。一般，可以使用产生化学荧光的任何公知的溶剂或草酸酯。该溶剂可以是酯、芳香衍生物或氯化烃。优选地，使用邻苯二甲酸酯，特别是邻苯二甲酸二丁酯。

草酸酯，例如公开于美国专利 US3,749,679 和 US 3,846,316 中的那些，上述美国专利全文在此引入作为参考，当与上述荧光剂混合时，可以用于产生导致化学荧光的化学反应，例如双(2,4,5-三氯-6-碳戊氧基苯基)草酸酯。

取代烷酯基苯基草酸酯是本文所使用的优选的草酸酯种类，草酸酯和荧光剂各自以足够的量产生化学荧光，优选草酸酯与荧光剂的比例是 20~40:1，摩尔比。

有用的催化剂公开于美国专利 US3,775,336，全文在此引入作为参考，其中公开了浓度，且通常在过氧化氢溶剂溶液中。

应用领域是众所周知的，且它们包括有用物品，特别是信号、装饰物质、游戏器具和小配件例如化学荧光项链等的制造。在这些物品中，通过将活化剂溶液，一般是氧化水（过氧化氢）与含二取代苝衍生物以及草酸二酯的溶液混合产生化学荧光。这些物品处于不活跃的状态，由两个彼此隔离的部分构成，在使用时在这两个部分之间建立联系，例如描述于法国专利 FR8711296 中的针对柔性发光管的情况。

下述实施例是对本发明的进一步说明，而不是限制。

实施例 1

制备一种含约 85wt.% 邻苯二甲酸二甲酯、10 wt.% 的 t-丁醇和 5 wt.% 的 70% 过氧化氢（照现在的样子）的活化剂溶液。催化剂是 0.0085 wt.% 的水杨酸钠。

制备一种具有 86 wt.% 苯甲酸丁酯、13.9 wt.% CPPD 和 0.1 wt.% LUMOGEN PINK ED2222 的草酸酯溶液。

将草酸酯和活化剂溶液等量混合。随着两者的混合，产生出强烈的橙色光，所具有的颜色显示出约 585 nm 的波长。

实施例 2

以实施例 1 的方式制备活化剂溶液。

以实施例 1 的方式制备草酸酯溶液，但将 LUMOGEN PINK ED2222 的量由 0.1 wt. % 提高到 0.5 wt. %。

再将草酸酯和活化剂溶液等量混合。随着两者的混合，产生出强烈的橙红色光，所具有的颜色显示出约 600 nm 的波长。

实施例 3

以实施例 1 的方式制备活化剂溶液。

以实施例 1 的方式制备草酸酯溶液，但将 LUMOGEN PINK ED2222 的量由 0.1 wt. % 提高到 1.0 wt. %。

再将草酸酯和活化剂溶液等量混合。随着两者的混合，产生出强烈的红色光，所具有的颜色显示出约 610 nm 的波长。

实施例 4

制备具有 85 wt. % 的苯甲酸丁酯、13.9 wt. % CPPO 和 1.0 wt. % LUMOGEN PINK ED2222 的草酸酯溶液。

制备具有 85 wt. % 的苯甲酸丁酯、13.9 wt. % CPPO 和 1.0 wt. % CBPEA 的草酸酯溶液。

将两者均在 20°F 下贮存 24 小时。CBPEA 会从溶液中结晶出来。

应该理解，只是对本发明的某种特定形式进行了举例说明，并不是对本文所述和所显示的的部分的具体形式和安排进行限制。对本领域普通技术人员而言，可以作出许多改变是显而易见的，而这并不脱离本发明的范围，本发明并不为说明书和附图中所显示和描述的内容所限制。