

DESCRIÇÃO
DA
PATENTE DE INVENÇÃO

N.º 96.707

REQUERENTE: AMERICAN CYANAMID COMPANY., norte-americana,
industrial, em Wayne, New Jersey, Estados
Unidos da América do Norte

EPÍGRAFE: "REDUÇÃO DA LUZ VISIVEL EM DISPOSITIVOS
DE LUZ QUIMICA NÃO VISIVEL"

INVENTORES: WALTER A. SMITHEY

Reivindicação do direito de prioridade ao abrigo do artigo 4º da Convenção de Paris
de 20 de Março de 1883.

ESTADOS UNIDOS DA AMERICA DO NORTE, em 12 de Fevereiro de
1990, sob o No.07/478,308

96.707



AMERICAN CYANAMID COMPANY

"REDUÇÃO DA LUZ VISÍVEL EM DISPOSITIVOS DE LUZ QUÍMICA NÃO
VISÍVEL"

=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

RESUMO

O presente invento diz respeito a um dispositivo de luz química não visível. A tendência que os dispositivos de luz química que produzem luz não visível têm de produzir quantidades indesejáveis de luz visível é evitada através da inclusão de um absorvedor de luz visível ou de um material que altere o seu comprimento de onda. O presente dispositivo de luz química é caracterizado por compreender 1) uma mistura quimiluminescente que contém um material que produz fluorescência IV, o qual é activado por reacção de um componente quimiluminescente com um componente peróxido, em que todos eles estão contidos dentro de um contentor transparente ou translúcido e 2) um material capaz de absorver ou de alterar o comprimento de onda da luz visível emitida pela mistura produtora de fluorescência IV associada ao referido contentor.

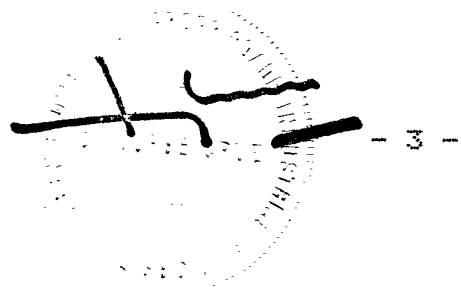


Antecedentes do Invento

A Patente Norte Americana 4.379.320 divulga e reivindica um dispositivo de luz química do tipo que compreende uma mistura quimiluminescente líquida num contentor transparente ou translúcido. Estes dispositivos são do tipo que é constituído por um compartimento fechado e flexível exterior que contém componentes de uma mistura quimiluminescente, em que cada um deles se encontra separado por elementos frangíveis no interior do compartimento, tais como uma ampola de vidro ou de plástico. Por dobragem do compartimento, os elementos frangíveis fracturam-se e os componentes da mistura quimiluminescente são deixados misturarem-se para produzirem uma luz que é emitida através das paredes do contentor.

Normalmente, a mistura quimiluminescente compreende um composto quimiluminescente, tal como um diéster de oxalato, que reage com um componente de peróxido, normalmente peróxido de hidrogénio, e um elemento fluorescente que é activado através da reacção quimiluminescente. Podem-se também incluir catalisadores ou activadores, normalmente combinados com o peróxido, e todos os componentes estão normalmente presentes na forma líquida dissolvida num solvente.

Um tipo de dispositivo de luz química que provou ser eficaz, especialmente para utilizações militares, é aquele que compreende um elemento fluorescente que emite na zona dos IV do espectro, i.e., a um comprimento de onda igual ou superior a 700 nanómetros. Estes dispositivos são úteis como marcadores em locais onde se deseja que a detecção não seja notada, i.e. locais onde a infiltração deva ser mantida num valor mínimo. Estes marcadores, porque apenas emitem na zona dos IV, só podem ser



detectados por meio da utilização de aparelhos de detecção de infravermelhos.

Um dos problemas com que a indústria se tem enfrentado continuamente é a tendência que os dispositivos de luz infravermelha têm para produzir quantidades detectáveis de luz visível, o que diminui a eficácia dos dispositivos. A emissão de luz visível é normalmente devida à presença de quantidades vestigiais de impurezas que podem ser constituídas por derivados do elemento fluorescente de IV ou por outros componentes utilizados na produção do elemento fluorescente de IV. Até à data, tem-se tentado eliminar a luz visível por purificação contínua do elemento fluorescente, por exemplo através de uma série de recristalizações, etc., para se removerem as impurezas, ou por utilização de elevadas concentrações do elemento fluorescente de IV no dispositivo de luz química, de modo que a luz visível seja autoabsorvida. Ambos os métodos anteriores de redução da luz visível, para além de serem muito caros, não foram bem sucedidos na resolução do problema, na medida em que a utilização de altas concentrações de elemento fluorescente ou a purificação não resultaram totalmente na eliminação de toda a luz visível. Por outro lado, a elevadas concentrações, o elemento fluorescente de IV, mas não as impurezas emissoras de luz visível, tem tendência para precipitar da solução após um período determinado de tempo, originando um problema de luz visível ainda mais grave.

Deste modo, mantém-se a necessidade de dispositivos de luz química que (1) emitam na gama dos IV; (2) não apresentem emissão de nenhuma quantidade de luz visível e (3) possam ser produzidos a um preço que os torne em dispositivos viáveis comercialmente. A satisfação desta necessidade proporcionará um benefício público valioso num campo muito importante.

Resumo do Invento

O presente invento refere-se a um dispositivo de luz química que consiste numa mistura quimiluminescente que contém um elemento fluorescente dentro de um contentor e que tem associado ao mesmo um material capaz de absorver a luz visível emitida pela mistura quimiluminescente ou capaz de deslocar por dispersão a luz visível para comprimentos de onda na zona dos IV.

Descrição do Invento Incluindo os Modelos de Realização Preferidos

O presente invento refere-se a um dispositivo de luz química constituído por (1) uma mistura quimiluminescente que contém um elemento fluorescente de IV activado pela reacção de um composto quimiluminescente com um componente de peróxido, todos eles contidos dentro de um contentor transparente ou translúcido, e (2) um material capaz de absorver ou deslocar o comprimento de onda da luz visível emitida pela mistura fluorescente associada ao mesmo.

Os novos dispositivos deste invento compreendem um contentor para a mistura quimiluminescente onde está contido um material que absorve a luz visível ou desloca o respectivo comprimento de onda para a zona dos IV. O material pode ser (a) incorporado nas paredes do contentor, (b) incorporado numa manga polimérica disposta em volta da parte exterior do contentor, ou posicionada no interior do mesmo, (c) revestido sobre as paredes interiores ou exteriores do contentor ou (d) disperso ou dissolvido nos conteúdos líquidos quimiluminescentes do contentor. Prefere-se que o material seja incorporado nas paredes do contentor. O material de absorção da luz visível ou de deslocamento do comprimento de onda não deve apenas absorver ou deslocar o

comprimento de onda da luz visível, mas deve também deixar passar a luz IV emitida pela mistura fluorescente de IV, de preferência com exclusão total de qualquer absorção de luz IV. Os materiais úteis de absorção ou de deslocamento do comprimento de onda da luz visível podem ser tintas, pigmentos, etc., os quais podem eles próprios ser ou não fluorescentes. Eles podem ser orgânicos ou inorgânicos. Prefere-se que os absorvedores de luz visível ou que os deslocadores do comprimento de onda da luz visível não sejam materiais fluorescentes emissores de luz visível, i.e., se eles forem fluorescentes não devem ser susceptíveis de serem excitados de modo a emitirem luz no espectro visível, quer luz emitida pelo material fluorescente, quer emitida de outra forma. É ainda mais preferível que os absorvedores de luz visível ou que os deslocadores do seu comprimento de onda sejam capazes de emitir IV depois de terem sido estimulados pela luz visível.

Exemplos de absorvedores de luz visível e de deslocadores do respectivo comprimento de onda incluem nigrosinas, azos solúveis em óleo, diazos, antraquinonas, pirazoles, quinoftalonas, quirolinas, ftaloperinonas, pigmentos de cádmio, óxidos de ferro, aluminatos de cobalto, espinelas negras, cinzento de óxido de crômio, ferrocianeto de amônio férrico, azul ultramarino, ftalocianina, amarelo de azo de níquel, violeta de carbazole, negro de fumo, pigmentos nacarados, pigmentos de aparas metálicas, pigmentos fluorescentes à luz do dia, concentrados de cores, etc., e suas misturas.

Os materiais sólidos absorvedores da luz visível ou deslocadores do seu comprimento de onda devem de preferência ter uma dimensão de partícula maior do que cerca de 2 micrones de diâmetro.

Exemplos de materiais que não absorvam apenas a luz visível, mas que emitam ao mesmo tempo luz IV após estimulação, são sulfureto de zinco, seleneto de zinco e zinco, germanato vítreo, germânio impuro, silício do tipo n, silício revestido com S_1O_2 , silício adulterado com arsênio, etc., ver "Applied Optics", Vol. 5, Nº 12, páginas 1899-1901, Dezembro de 1966, aqui incorporado por referência.

A quantidade de material absorvedor de luz visível ou de material deslocador do comprimento de onda da luz visível empregue varia entre cerca de 0,5 e cerca de 10%, em peso, com base no peso do polímero ou da solução onde o referido material é disperso ou é dissolvido, ou sobre o qual será revestido, de preferência entre cerca de 1,0 e cerca de 7,5%, em peso, relativamente à mesma base. O material pode ser incorporado nas paredes do contentor, as quais são de preferência feitas de um material plástico translúcido ou transparente, e mais preferivelmente de uma poliolefina tal como polietileno, polipropileno, etc., por técnicas conhecidas, tais como por mistura a seco do material com o plástico em pó ou na forma granular, etc., seguida por moagem, misturação de Banbury, moldação, fundição, extrusão, etc., para se obter um contentor flexível tal como um capa, uma manga, um tubo, uma bolha, etc. A espessura das paredes do contentor regula a concentração do material de absorção ou de deslocação do comprimento de onda da luz visível incorporado nas mesmas, ou seja, quanto mais grossas forem as paredes, menor será a concentração do material necessário, i.e., dever-se-á manter uma densidade óptica desejada na zona espectral visível. Quando o material de absorção ou de deslocamento do comprimento de onda da luz visível é colocado num dispositivo com a configuração de uma manga, ele pode ser adaptado sobre ou dentro do compartimento que contém o material fluorescente de IV que compreende a mistura quimiluminescente, desde que a manga cubra toda a superfície do

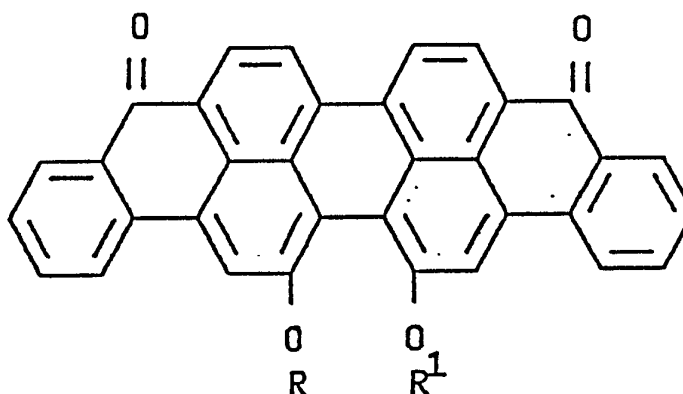
contentor. Se o dispositivo apresentar a forma de uma capa, esta pode ser aplicada contra a parede exterior do contentor, numa ou em mais camadas.

Dado que a luz visível nos dispositivos de IV varia inversamente em relação à concentração de material fluorescente de IV, a concentração do material absorvedor ou deslocador do comprimento de onda da luz visível utilizado deve ser ajustada em consonância, i.e., quando a concentração do material fluorescente diminuir, a quantidade da luz emitida deve diminuir. Para níveis de material fluorescente de IV superiores a cerca de 0,3% no componente oxalato, são necessárias concentrações muito baixas de material absorvedor ou deslocador do comprimento de onda da luz visível, por exemplo cerca de 0,5% numa parede de 50 milésimas de espessura. Para níveis baixos de material absorvedor de IV (0,5-2,0%), são necessários cerca de 2% de material absorvedor ou deslocador do comprimento de onda da luz visível, numa parede de 50 milésimos de espessura.

Os dispositivos de luz quimiluminescente são bem conhecidos na técnica, ver por exemplo a Patente Norte Americana 3.539.794; 3.729.425, 3.893.938 e 4.814.949, todas incorporadas aqui por referência. Normalmente, estes dispositivos funcionam todos da mesma forma, na medida em que são constituídos por compartimentos que contêm ampolas de vidro que separam, por exemplo, misturas de componentes quimiluminescentes entre elas, antes da activação do dispositivo. Como referido anteriormente, uma mistura compreende normalmente uma solução solvente do oxalato e do material fluorescente e a outra mistura compreende normalmente uma solução solvente do peróxido e do catalisador. Os solventes adequados são o ftalato de dibutilo ou o benzoato de butilo, isolados ou em mistura com álcool t-butilico. Qualquer material fluorescente de IV pode ser utilizado com os indicados

na Patente Norte Americana Nº 3.630.941, incorporados aqui por referência.

Estes materiais fluorescentes têm a fórmula



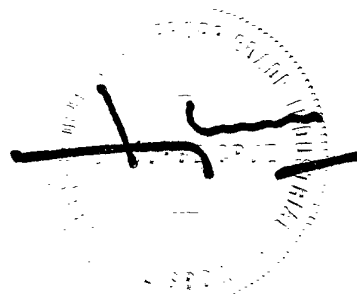
em que R e R¹, individualmente, são grupos alquilo de 1-18 átomos de carbono, inclusive.

Além disso, podem-se utilizar materiais fluorescentes de IV tais como a dietiloxatricarbocianina.

Os materiais químicos quimiluminescentes divulgados nas patentes atrás referidas são úteis aqui.

Os seguintes exemplos são apresentados apenas a título ilustrativo e não devem entendidos como limitações ao presente invento, com exceção para o referido nas reivindicações anexas. Todas as partes e percentagens são em peso, a menos que indicado em contrário.

Nos seguintes exemplos, todos os ensaios são realizados com dispositivos de IV que são tubos de cerca de 152 mm (6 polegadas) de comprimento. Nos casos em que o tubo contém uma determinada quantidade de material absorvedor ou deslocador do



comprimento de onda da luz visível incorporado na sua parede, aquela é adicionado às peletes de plástico (polietileno), é revolvido desordenadamente para ser misturado e é extrudido para os moldes. O termo "corrente", quando aqui utilizado, significa o componente das misturas quimiluminescentes do dispositivo de luz química comercialmente disponível. O material fluorescente de IV é em cada caso a 16,17-didecilo xiviolantrona (DDV).

Exemplo 1

Um componente de oxalato corrente de um dispositivo corrente de luz química emissor de IV contendo 0,377% de DDV é diluído numa solução de oxalato livre de material fluorescente, de maneira a se obterem soluções de amostra de 50%, 40%, 30% e de 20% com a concentração corrente. As soluções de oxalato resultantes são colocadas (a) num tubo de polietileno de 152,4 mm (6") transparente com uma extremidade fechada e (b) colocam-se em dimensões iguais do mesmo tubo o pigmento azul fluorescente Radiant K 600 39 que é disperso no plástico.

Além disso, a solução de oxalato não diluída (100%) é também tratada. Cada dispositivo é activado com uma solução de peróxido padrão e a luz visível é então medida um (1) minuto após a activação. Os resultados são apresentados no Quadro I, seguinte. A luz visível proveniente do tubo transparente é vermelha e a luz visível proveniente do tubo pintado a azul é branca-azulada.

Quadro I

<u>Concentração de DDV</u> <u>(% de Padrão)</u>	<u>Luz Visível</u> <u>(Luminância-Pé Lambert x 10⁻²)</u> <u>(Duas Amostras Cada)</u>	
	<u>Tubo Transp.</u>	<u>Tubo Azul</u>
100	0,04	0,00
	0,05	0,00
50	0,16	0,00
	0,15	0,00
40	0,20	0,00
	0,21	0,00
30	0,24	0,01
	0,27	0,00
20	0,45	0,03
	0,50	0,02

É evidente que a presença da tinta azul na parede do tubo de polietileno evita eficaz e eficientemente a saída de luz visível emitida a partir do dispositivo. Note-se também que pela presença da tinta azul se obtém uma redução da concentração de elemento fluorescente de IV para 40% relativamente ao material corrente, o que constitui uma vantagem dos presentes dispositivos. Em cada caso, a quantidade de luz IV é praticamente igual.

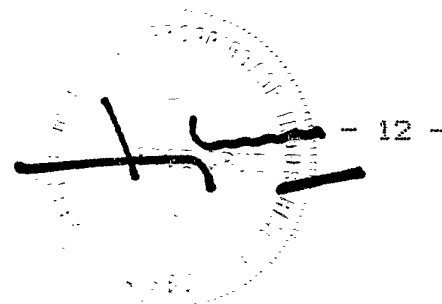
Exemplo 2

Um conjunto de invólucros de polietileno é preparado a partir de um polímero composto. Adiciona-se corante à resina de polímero e esta é misturada e extrudida em peletes. As peletes são extrudidas novamente e depois são moldadas dentro dos invólucros. Estes apresentam uma cor muito uniforme. Emprega-se a mesma tinta do Exemplo 1. Adiciona-se aos invólucros, depois de se ter fechado uma das suas extremidades, uma solução de oxalato que contém 0,128% de DDV e esta é activada com uma solução corrente de peróxido. A luz visível é medida um minuto depois da activação e cinco minutos depois da activação, por utilização de um Medidor de Manchas de Espectros - Modelo UB 1/4 equipado com um filtro fototrópico. Os resultados são apresentados no Quadro II, seguinte.

Quadro II

	Luz Visível	
	(Luminância-Pé Lambert $\times 10^{-2}$)	
	<u>(Duas Amostras Cada)</u>	
	<u>Tubo Transp.</u>	<u>Tubo Azul</u>
Activação mais 1 minuto	0,21	0,01
Activação mais 5 minutos	0,13	0,00

Todos os invólucros obedecem às especificações de irradiância. Apenas os invólucros azuis obedecem às especificações da luz visível.



Exemplo 3

O processo do Exemplo 1 é seguido novamente, excepto que os dispositivos ensaiados são produzidos de acordo com a Patente Norte Americana Nº. 4.814.949. Os dispositivos apresentam uma forma arredondada. Um primeiro dispositivo é constituído a partir de uma película de polietileno com pigmentos azuis que contém uma mistura de três pigmentos a uma concentração de cerca de 15%. Um segundo dispositivo é constituído a partir de uma película de polipropileno transparente. Após activação, o dispositivo produzido a partir da película de polipropileno transparente apresenta uma quantidade de luz visível excessiva, a qual torna-se muito visível para os olhos adaptados ao escuro. A luz visível é ensaiada a $0,09 \times 10^{-2}$ Pés Lamberts. O dispositivo produzido a partir da película de polipropileno pigmentada a azul é ensaiada a menos de $0,001 \times 10^{-2}$ Pés Lamberts.

Exemplos 4-13

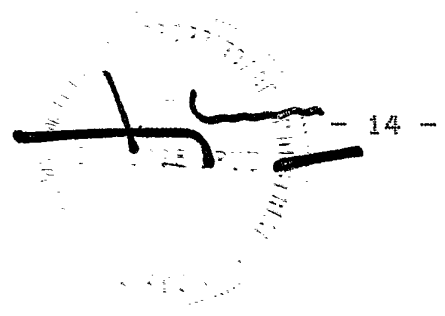
Seguindo-se o processo do Exemplo 1, substitui-se o pigmento azul por vários pigmentos e tintas. Os resultados são praticamente os mesmos que os obtidos no Exemplo 1.

- | | |
|--------------------------------|-----------------------------------|
| 4. Azul daiglo | 10. Verde de óxido de crómio |
| 5. Azul ftalo. (A) | 11. Amarelo azo de níquel |
| 6. Azul ultramarino. (A) | 12. Violeta de carbazole. (A) |
| 7. Azul cobalto. | 13. Oxiclureto de bismuto |
| 8. Negro de fumo (2M*). | 14. Sulfureto de zinco. ** |
| 9. Ca/Hg sulfureto sólido Sol. | 15. Seleneto de zinco e zinco. ** |

* Partículas de 2 micrones de diâmetro dispersas no componente de oxalato da mistura quimiluminescente.

(A) = dissolvido no componente oxalato da mistura quimiluminescente.

** Emissão de IV do dispositivo aumentada durante a utilização da DDV fluorescente de IV, isoladamente.



REIVINDICAÇÕES:

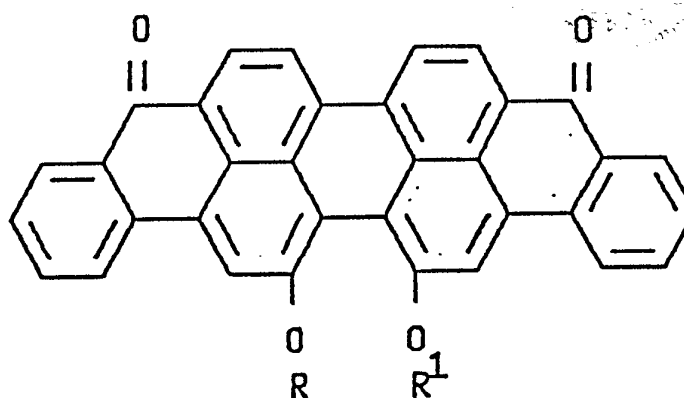
1a. - Dispositivo de luz química, caracterizado por compreender 1) uma mistura quimiluminescente que contém um material que produz fluorescência IV, o qual é activado por reacção de um componente quimiluminescente com um componente peróxido, em que todos eles estão contidos dentro de um contentor transparente ou translúcido e 2) um material capaz de absorver ou de alterar o comprimento de onda da luz visível emitida pela mistura produtora de fluorescência IV associada ao referido contentor.

2a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material absorvedor da luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, ser disperso no plástico que constitui as paredes do referido contentor que contém por sua vez a mistura quimiluminescente.

3a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material absorvedor da luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, ser disperso numa manga plástica que envolve a parte exterior do referido contentor que contém a mistura quimiluminescente.

4a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material produtor de fluorescência IV ser uma 16,17-dialcóxi-violantrona.

5a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por o material produtor de fluorescência IV ter a fórmula:



na qual R e R¹ são, individualmente, grupos alquila de 1-18 átomos de carbono, inclusivé.

6a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por R e R¹ serem decilo.

7a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por R e R¹ serem hexilo.

8a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material absorvedor de luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, ser um corante azul.

9a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por possuir a forma de um tubo.

10a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material absorvedor de luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, ser um material produtor de fluorescência não visível.



11a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material absorvedor de luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, emitir luz IV.

12a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por o material absorvedor de luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, estar presente como uma dispersão na referida mistura quimiluminescente.

13a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o material absorvedor de luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, estar presente na forma de partículas dispersas.

14a. - Dispositivo de luz química de acordo com a reivindicação 12, caracterizado por o material absorvedor de luz visível, ou que é capaz de alterar o comprimento de onda da mesma, estar presente na forma de um corante dissolvido ou de um pigmento dissolvido.

Lisboa, 8 de Fevereiro de 1991

J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A 3.º
1200 LISBOA