



INSTITUTO NACIONAL
DA PROPRIEDADE INDUSTRIAL

(11) *Número de Publicação:* PT 94391 B

(51) *Classificação Internacional:* (Ed. 7)
C09K011/07 A

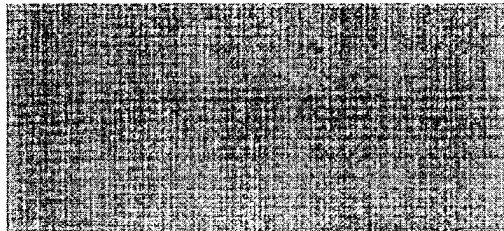
(12) *FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO*

(22) <i>Data de depósito:</i> 1990.06.18	(73) <i>Titular(es):</i> AMERICAN CYANAMID COMPANY ONE CYANAMID PLAZA, WAYNE NJ 07470-8426 US
(30) <i>Prioridade:</i> 1989.06.20 BE 8900662	
(43) <i>Data de publicação do pedido:</i> 1991.04.18	(72) <i>Inventor(es):</i> JAQUES LADYJENSKY ANDRE VAN MOER BE BE
(45) <i>Data e BPI da concessão:</i> 02-Jan 2001.02.20	(74) <i>Mandatário(s):</i> JORGE BARBOSA PEREIRA DA CRUZ RUA DE VÍTOR CORDON 10-A 3/AND. 1200 LISBOA PT

(54) *Epígrafe:* PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO QUIMOLUMINESCENTE À BASE DE PERILENO SUBSTITUÍDO

(57) *Resumo:*

PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO; PERÓXIDO DE HIDROGÉNIO;
QUIMOLUMINESCENTE; SUBSTÂNCIA FLUORESCENTE; DERIVADO
PERILENO



MEMÓRIA DESCRITIVA

DA

PATENTE DE INVENÇÃO

Nº 94.391

NOME: AMERICAN CYANAMID COMPANY, norte-americana, industrial, com sede em Wayne, New Jersey, Estados Unidos da América do Norte

EPÍGRAFE: "PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO QUIMOLUMINESCENTE À BASE DE PERILENO SUBSTITUIDO"

INVENTORES: ANDRE VAN MOER e JAQUES LADYJENSKY

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

20 de Junho de 1989 sob o No.0890062 na Bélgica

94.391

AMERICAN CYANAMID COMPANY

"PROCESSO PARA A PREPARAÇÃO DE UMA SOLUÇÃO QUIMOLUMINESCENTE A
BASE DE PERILENO SUBSTITUÍDO"

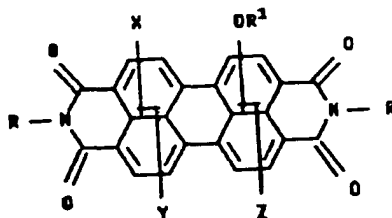
=====

MEMÓRIA DESCRITIVA

Resumo

O presente invento diz respeito a um processo para a preparação de composições adaptadas para reagirem com peróxido de hidrogénio de modo a fornecerem luz quimoluminescente em que a substancia fluorescente é um derivado perileno.

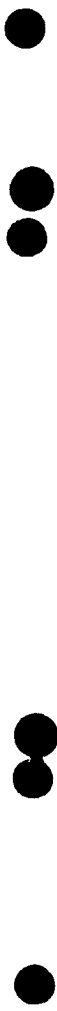
O referido proceso consiste em se incluir na referida composição um composto tendo a fórmula:



em que cada R é um radical alifático substituído, aromático ou heterocíclico, X, Y, e Z são cloro, flúor, bromo ou OR¹ e R¹ é um

[Handwritten signature]

fenilo substituído ou não substituído, sendo a quantidade do referido composto tal que forneça luz visível.



Antecedentes do invento

O presente invento diz respeito à produção de luz por quimoluminescencia e, mais particularmente, ao uso de agentes fluorescentes específicos para este fim.

O principio e as técnicas para a produção de luz quimoluminescente são descritas em detalhe na Patente U.S. No. 4 678 608 a qual é aqui incorporada na presente descrição como referencia.

A quimoluminescencia é produzida por uma reacção em fase liquida de um activador tal como peróxido de hidrogénio com um agente fluorescente tal como um oxalato. Opcionalmente, podem estar presentes outros compostos secundários, em geral, eles são também agentes fluorescentes, os quais modificam as características da luz emitida.

Até agora, não existe um meio simples para produzir luz quimoluminescente vermelha a qual seja satisfatória para os utilizadores. Embora tenha havido um relatório sobre o uso de derivados de naftacenos e tetracenos como agentes fluorescentes auxiliares para produzir luz quimoluminescente. Assim, a Patente U.S. No. 3 557 233 cita o uso de 5,12-bis(feniletinil)naftaceno, pentaceno e 6,13-bis(feniletinil)pentaceno como um agente fluorescente para produzir fluorescencia com um comprimento de onda de 578, 578 e 690 nanometros, respectivamente. Não obstante, estes compostos mostraram ser instáveis em reacção e a duração da quimoluminescencia obtida deste modo é muito curta para ser de interesse comercial.

No entanto, no mercado, existe uma procura significativa para a luz quimoluminescente. O vermelho é uma cor que é

grandemente apreciada pelo público em geral e, além disso, em várias circunstancias onde a quimoluminescencia é aplicada para fins de segurança e de auxilio ou salvamento, a cor vermelha é imperativamente necessária devido às convenções ou tradições.

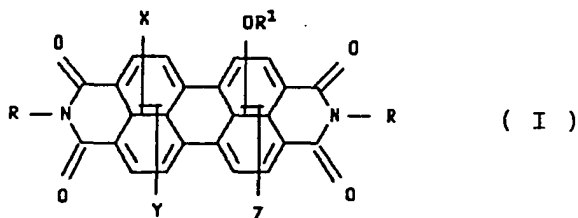
Porque não há nenhum liquido quimoluminescente vermelho comercialmente disponivel, a Patente U.S. No. 4 379 320 propos um método o qual consiste no uso de um liquido quimoluminescente não vermelho, cuja luminosidade é satisfatória quer no que diz respeito à intensidade quer quanto à duração, e ao seu iso no contentor cujas paredes translúcidas são coradas na composição por um corante fluorescente vermelho. O liquido quimoluminescente reivindicado emite com um comprimento de onda que é menor do que o do corante da parede. Assim, a cor é amarela e é citada de preferencia. Alguns artigos com base neste principio são de facto comercialmente disponiveis em grande escala; no entanto, a desvantagem que se mencionou é de que produzem uma cor vermelho alaranjada e não uma verdadeira cor vermelha pura, podendo a última ser designada como "sinal vermelho" com uma emissão que teria um comprimento de onda de aproximadamente 625 nano metros.

Observou-se agora inesperadamente que os corantes fluorescentes conhecidos que são solúveis em solventes organicos e, em particular, esterres, podem ser usados com vantagem para produzir uma luz quimoluminescente, em particular uma luz quimoluminescente vermelha, a qual é particularmente apreciada pelos utilizadores e que difere das cores produzidas na arte anterior.

Descrição do Invento Incluindo
as Execuções Preferidas

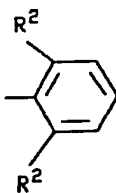
O presente invento diz respeito a uma composição adaptada para reagir com peróxido de hidrogénio para fornecer luz

quimoluminescente, contendo a referida composição um composto com a fórmula:



em que cada R, é individualmente, um radical alifático substituído ou não substituído, aromático ou heterocíclico, X, Y, e Z são, individualmente, cloro, fluor, bromo ou OR¹ e R¹ é um fenil substituído ou não substituído, sendo a quantidade do referido composto tal que fornece luz visível, sendo os referidos substituintes fenil, por exemplo, alquil, alquil sbstituído, halo, etc.

De preferencia, os compostos representados pela Fórmula I, acima, são aqueles em que cada R, individualmente, é um grupo

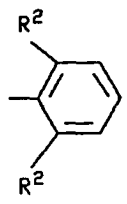


em que cada R², individualmente, é um grupo alquil de cadeia linear com pelo menos 2 átomos de carbono, tal como etil, n-propil, n-butil e análogos.

Mais preferidos, entre os compostos representados pela Fórmula I, acima, são aqueles em que cada R, individualmente, é 1) um grupo fenil contendo, na posição orto, um grupo alquil

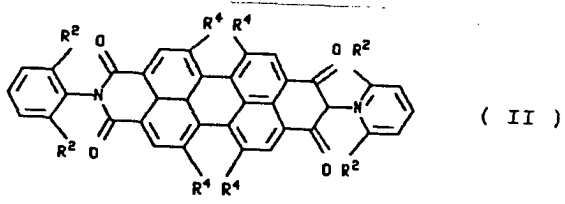
ramificado tendo pelo menos 3 átomos de carbono ou 2) um grupo neopentil. Substituintes apropriados incluem 2-isopropilfenil; 2-isobutilfenil; 2-isopentilfenil etc.

Ainda mais preferidos, entre os compostos representados pela Fórmula I, acima, são aqueles em que cada R, individualmente, é um grupo



em que cada R², individualmente, é um grupo alquil de cadeia ramificada com pelo menos 3 átomos de carbono, tal como os acima descritos.

Mais preferivelmente, os corantes fluorescentes de acordo com o invento são perileno dicarboxamida substituídos com a fórmula geral:



onde os substituintes R², são grupos alquil de cadeia ramificada com pelo menos 3 átomos de carbono, tal como os acima descritos, e os grupos R⁴, que podem ser diferentes ou idênticos, representam grupos fenoxi ou fenoxi substituídos.

 -7-

Os grupos fenoxi substituídos R^4 podem ser, por exemplo, halofenoxi i.e. p-bromofenoxi, p- ou o-clorofenoxi, p- ou o-fluorofenoxi ou alquilfenoxi e.g. p-t-butilfenoxi. R^2 é de preferência isopropil.

O corante fluorescente preferido é 1,6,7,12-tetrafenoxi-N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida ao qual corresponde a Fórmula (II) anterior na qual R^2 é isopropil e R^4 fenoxi.

Os compostos acima mencionados são descritos na Aplicação da Patente Europeia No. 227 980 e Patente U.S. No. 4 845 223. O composto preferido é usado sob o nome comercial Lumogen F Rot 200 como um corante fluorescente em materiais plásticos com efeitos de concentração da luz. Estas patentes também descrevem a preparação de derivados análogos.

Alguns perilenos dicarboximidas foram já usados para a produção de luz quimoluminescente. Assim, a Patente No. 4 678 608 reivindica o uso de corantes desta família, não particularmente substituídos na posição 1, 6, 7, ou 12. Estes derivados são no entanto usados em associação com outro composto fluorescente. A associação pode produzir vantajosamente uma cor branca, a qual é de outro modo difícil de produzir, ou outras cores, mas diferentes da vermelha.

Para produzir luz quimoluminescente, os compostos de acordo com o presente invento são usados sob as condições já descritas na literatura, em particular na referida patente U.S. 4 678 608. Em geral, podemos usar qualquer solvente conhecido ou oxalato o qual pode ser usado para a produção de luz quimoluminescente. O solvente pode ser um ester, derivados aromáticos ou

um hidrocarboneto clorado. De preferencia, usamos os ftalatos, em particular o ftalato de dibutilo.

Podemos usar oxalatos, tal como os descritos nas Patentes U.S Nos. 3 749 679 e 3 846 316, aqui incorporadas para referencia, para produzir a reacção quimica que causa a luz quimoluminescente quando misturados com os fluorescentes acima descritos, tal como por exemplo o bis(2,4,5-tricloro-6-carbopen- toxifenil) oxalato. Os carbalcoxifenil oxalatos substituidos são a classe de oxalatos usados preferidos, sendo cada um, o oxalato e o perileno fluorescente cada um usado em quantidade suficiente para originar a luz quimoluminescente, de preferencia numa relação molar de 20-40:1, entre o oxalato e o fluorescente.

O perileno fluorescente é usado em quantidades que variam de cerca de 0,005 mole por litro de solução oxalato i.e. a solução solvente do oxalato e do perileno fluorescente.

Divulgam-se catalizadores úteis na Patente U.S. No. 3 775 336, aqui incorporada para referencia, em concentrações aqui divulgadas, e normalmente na solução solvente do peróxido de hidrogénio.

As áreas de aplicação são bem conhecidas e elas incluem a produção de objectos úteis, em particular sinais, objectos decorativos, jogos e engenhocas tal como cores quimoluminescentes, etc... Em tais artigos, a luz quimoluminescente é produzida por agitação de uma solução de um activador, em geral água oxigenada (peróxido de hidrogénio), com uma solução a qual contem os derivados de perileno e um diester oxalato. O artigo consiste de, no seu estado passivo, dois compartimentos entre os quais se estabeleceu uma ligação de comunicação no momento do uso, por

exemplo como descrito na Patente Francesa No. 87 11296, para o caso de tubos luminescentes flexíveis.

O exemplo seguinte ilustrará o invento sem o limitar.

Exemplo 1.

A um litro de ftalato de dibutil, aquecido a 150 °C e purgado com azoto, juntamos 110 g de bis(2,4,5-tricloro-6-carboxipentoxifenil) oxalato e 1 parte de 1,6,7,12-tetrafenoxi-N-N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,5.10-perileno dicarboximida, por continuação da agitação até a dissolução estar completa.

Além disso, preparamos a mistura de 80 partes em volume de ftalato de dimetilo e 20 partes de t-butanol, na qual dissolvemos 50 g de peróxido de hidrogénio e 25 mg de salicilato de sódio. Esta solução constitui o activador.

Para produzir a quimoluminescencia, misturamos uma parte em volume do activador e 3 partes da solução corada num contentor com paredes translúcidas.

Para comparar a quimoluminescencia emitida por tal mistura com a quimoluminescencia emitida por um cilindro comercial ("Cyalume^R vermelho fabricado pela American Cyanamid) o qual contem uma solução quimoluminescente que emite numa gama amarela e cujas paredes translúcidas do cilindro são de composição corada por um corante fluorescente vermelho. O cilindro é activado por quebra de uma ampola de vidro a qual flutua no liquido corado e a qual é cheia com a solução do activador.

Observamos que, no caso do artigo Cyalume^R, a intensidade luminosa inicial é, numa primeira etapa, maior do que a

produzida de acordo com o presente invento. Após tres horas, as luminosidades são equivalentes; em subsequencia, o sistema de acordo com o invento produz uma luz mais intensa. Durante toda a duração do teste, a luz emitida de acordo com o invento é comparável com a luz vermelho "sinal" desejada e não com um vermelho laranja como produzido pelo artigo comercialmente disponível acima mencionado.

Exemplos 2-10

Seguimos de novo o processo do Exemplo 1 excepto que a 1,6,7,12-tetrafenoxi-N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboximida é substituído por outros compostos perileno de acordo com as fórmulas genéricas acima. Em cada exemplo, a luz quimoluminescente vermelha é produzida na ausencia de qualquer outro fluorescente em solução ou nas paredes do recipiente.

Exemplo 2. 1,7-dicloro-6,12-difenoxi-N,N¹-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 3. 1,6,7,12-tetra(p-bromofenoxi-N,N¹-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 4. 1,6,7,12-tetrafenoxi-N,N¹-dineopentil-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 5. 1,6,7,12-tetra(p-t-butilfenoxi-N,N¹-dineopentil-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 6. 1,6,7,12-tetra(o-clorofenoxi-N,N¹-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 7. 1,6,7,12-tetra(p-fluorofenoxi)-N,N¹-bis(2,6-

-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 8. 1,6,7,12-tetra(p-fluorofenoxi)-N,N¹-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 9. 1,6,7,12-tetra(p-clorofenoxi)-N,N¹-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 10. 1,6,7,12-tetra(p-t-butilfenoxi)-N,N¹-di-neopentil-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

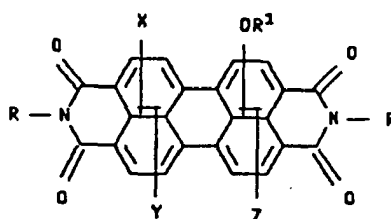
Exemplo 11. 1,6,7,12-tetrafenoxi-N,N¹-dietil-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 12. 1,6,7,12-tetrafenoxi-N,N¹-bis(2,6-di-etilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Exemplo 13. 1,7-dibromo-6,12-difenoxi)-N,N¹-bis(2-isopropilfenil)-3,4,9,10-perileno dicarboxamida.

Reivindicações

18. - Processo para a preparação de uma composição adaptada para reagir com peróxido de hidrogénio de modo a fornecer luz quimoluminescente, caracterizado por se incluir na referida composição um composto tendo a fórmula:



em que cada R, é individualmente, um radical alifático substituído, aromático ou heterocíclico, X, Y, e Z são, individualmente, cloro, flúor, bromo ou OR^1 e R^1 é um fenilo substituído ou não substituído, sendo a quantidade do referido composto tal que fornece luz visível, e sendo empregada numa solução do referido composto num oxalato, numa concentração de desde cerca de 0,005 mol por litro.

28. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por R ser um radical aromático.

38. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por R ser um radical alifático.

4a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por X, Y e Z serem radicais OR^1 .

5a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por R^1 ser um fenilo substituído.

6a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por R ser um radical aromático e R^1 ser um fenilo substituído.

7a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por R ser um radical aromático, X, Y e Z serem OR^1 e R^1 ser fenilo.

8a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por R ser 2,6-di-isopropilfenilo, X, Y e Z serem radicais OR^1 , e R^1 ser fenilo.

9a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por também se incluir na referida composição um composto oxalato.

10a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por também se incluir na referida composição um solvente para o referido composto.

11a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 9, caracterizado por o referido oxalato ser oxalato de carbalcoxifenilo substituído.

12a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 11, caracterizado por o referido oxalato ser oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo).

13a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 10, caracterizado por o referido solvente ser ftalato de t-butilo.

14a. - Método de produção de luz quimoluminescente, caracterizado por compreender a adição à composição da Reivindicação 9 de uma solução de peróxido de hidrogénio.

15a. - Processo para a preparação de uma composição de acordo com a Reivindicação 1, caracterizado por o referido composto ser o único fluorescente na composição.

Lisboa, 18 de Junho de 1990



J. PEREIRA DA CRUZ
Agente Oficial da Propriedade Industrial
RUA VICTOR CORDON, 10-A, 1.^o
1200 LISBOA