



NUMERO DE PUBLICATION : 1003403A7

NUMERO DE DEPOT : 8901272

Classif. Internat.: C09K C09B C07C

Date de délivrance : 17 Mars 1992

MINISTERE DES AFFAIRES ECONOMIQUES

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 28 Novembre 1989 à 14h15
à l' Office de la Propriété Industrielle

ARRETE:

ARTICLE 1.- Il est délivré à : CONTINENTAL PHOTOSTRUCTURES S.P.R.L.
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 D'ANTHRACENE SUBSTITUE.

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 17 Mars 1992
PAR DELEGATION SPECIALE :



Director

- 1 -

Solution chimiluminescente à base d'anthracène substitué.

La présente invention concerne la production de lumière par chimiluminescence et plus précisément l'utilisation
5 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
10 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
15 composés secondaires seront présents, généralement également des agents fluorescents, modifiant les caractéristiques de la lumière émise.

Jusqu'à récemment il n'existait pas de moyen simple pour
20 produire de la lumière chimiluminescente bleue pure qui soit satisfaisant pour les utilisateurs. Le colorant fluorescent classiquement utilisé pour obtenir une teinte bleue était le 9,10-diphénylanthracène. Le document US 4717511 divulgue cependant l'utilisation d'un produit bien
25 défini, le 9,10 bis (4-méthoxyphényl) -2-chloroanthracène, qui donne un meilleur rendement lumineux ainsi qu'une teinte bleue plus pure.

De manière surprenante il a maintenant été constaté que
30 d'autres dérivés de l'anthracène permettent d'obtenir un rendement équivalent ou meilleur en émission lumineuse (nombre de lumens heure par litre) tout en préservant une

- 2 -

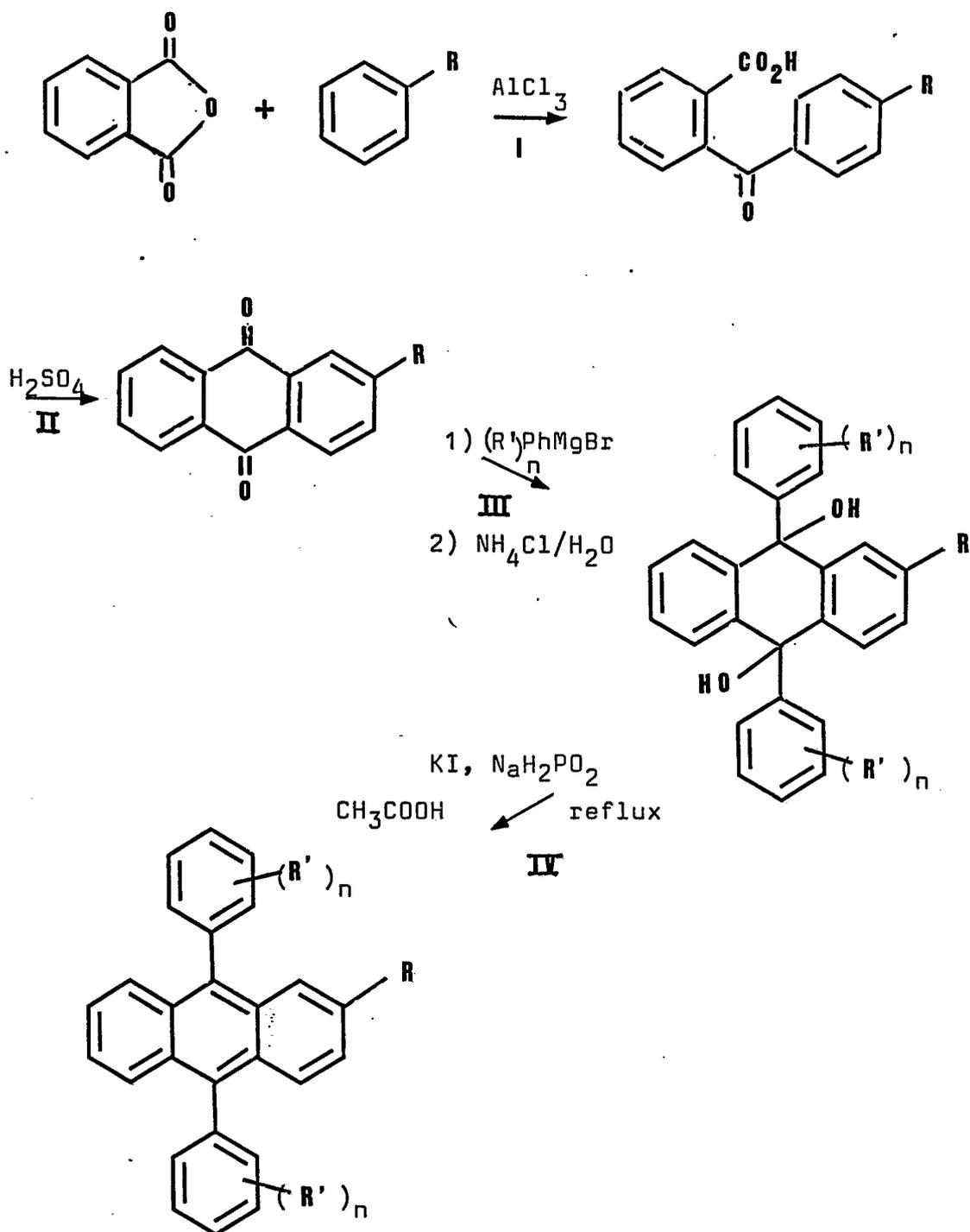
couleur bleue aussi ou même plus pure. On a également souvent constaté d'autres avantages par exemple au niveau de la facilité de la synthèse et de la purification.

5 On a en outre constaté que de manière surprenante les solutions chemiluminescentes préparées avec les fluoresceurs dérivés de 9,10- diphénylanthracènes substitués selon l'invention, lorsqu'elles sont mélangées avec une solution chimiluminescente verte à base du colorant fluoresceur classique 9,10-bis (phényléthynyl)anthracène, produisent des solutions de 10 couleur turquoise dont la teinte reste stable dans le temps ce qui ne pouvait être obtenu auparavant.

15 Les nouveaux dérivés de l'anthracène selon l'invention sont obtenus de manière classique, selon le schéma ci-après, par aroylation de l'anhydride phtalique dans les conditions de la réaction de Friedel-Crafts suivi d'une cyclisation dans l'acide sulfurique. Le dérivé magnésien $(R')_n\text{PhMgBr}$ est 20 ensuite additionné en 9,10 sur l'antraquinone substituée en position 2 par R.

R représente un substituant fluoro, chloro, bromo, alkoxy ou phénoxy. $(R')_n$ représente un ou plusieurs groupes 25 identiques ou différents, lesdits groupes étant des groupes alkoxy, phénoxy, fluoro ou polyalkylènoxy alkyléther. n est 1,2 ou 3.

30



SCHEMA

Les composés suivants ont été ainsi obtenus, les rendements des étapes III et IV du schéma étant indiqués entre parenthèses :

- 5 - 9,10 bis (4-éthoxyphényl)-2-chloro anthracène (87 %, 80 %)
- 9,10 bis (4-éthoxyphényl)-2-fluoro anthracène (84 %, 79 %)
- 9,10 bis (4-éthoxyphényl)-2-bromo anthracène (84 %, 79 %)
- 9,10 bis(4-éthoxyphényl)-2-méthoxy anthracène(82 %, 80 %)
- 9,10 bis (3,4 diméthoxyphényl)-2-chloro anthracène (83 %, 82%)
10 - 9,10 bis (3,4 diméthoxyphényl)-2-fluoro anthracène (83 %, 82%)
- 9,10 bis (4-fluorophényl)-2-chloro anthracène (80 %, 78 %)
- 9,10 bis (4-fluorophényl)-2-fluoro anthracène (78 %, 80 %)
- 9,10 bis (4-phénoxyphényl)-2-chloro anthracène (80 %, 81 %)
- 9,10 bis (4-(monométhyl éther triéthylène glycoloxy) phényl)
15 (75 %, 80%)

Ce dernier dérivé à été obtenu à partir du bromo-4-(monométhyl éther triéthylène glycoloxy) benzène lui même obtenu à partir du monomethyl éther du triéthylène glycol soumis à une chloration (chlorure de thionyle) auquel est additionné ensuite le parabromophénolate de sodium.

20

25 Exemples

1. Synthèses des anthraquinones substituées

La 2-chloro anthraquinone est disponible commercialement.
30 Les 2-fluoro anthraquinone, 2-bromo anthraquinone et 2-méthoxy anthraquinone ont été synthétisés par aroylation de l'anhydride phtalique sous les les conditions de la réaction de Friedel-Crafts respectivement à partir

- 5 -

de fluorobenzène, bromobenzène et anisole. Les acides o-aroylebenzoïques ont ensuite été cyclisés avec l'acide sulfurique pour donner les anthraquinones correspondantes. Les conditions expérimentales sont celles classiquement décrites dans la littérature. Les anthraquinones ont été recristallisées dans un mélange 2:1 benzène-éthanol.

2. Obtention des dérivés 9,10-dihydroanthracène -9,10-diol

1 mole de R'PhMgBr (R'Ph = phényl substitué) est préparée à partir de 1 mole de R'Ph-Br et de deux moles de Mg dans 2 litres de THF sec sous atmosphère d'azote. L'excès de magnésium est éliminé par filtration sous atmosphère d'azote. 0,2 mole de l'anthraquinone substituée en position 2 est ajoutée lentement au dérivé R'PhMgBr et on porte à reflux pendant deux heures. Le mélange réactionnel est ensuite hydrolysé après refroidissement à température ambiante, par 200 ml d'une solution de NH₄Cl à 10 %. Après évaporation du THF, le résidu est extrait avec 3 x 500 ml de benzène chaud, séché sur MgSO₄, filtré et évaporé à nouveau.

3. Obtention des dérivés 9,10 -bis phényl anthracène substitués

100 g d'antracènediol sont portés à reflux dans 1500 ml d'acide acétique glacial pendant 5 heures avec 200 g d'iodure de sodium et 200 g d'hypophosphite de sodium (NaH₂PO₂). Le volume d'acide acétique est amené à environ 500 ml. On ajoute 1 litre d'eau au mélange réactionnel. Celui-ci est alors filtré et lavé avec 3 x 500 ml d'eau. Après séchage le produit est solubilisé dans le benzène

et filtré après adjonction de charbon actif. Le solvant est éliminé à l'évaporateur rotatif et le produit recristallisé dans un mélange 1:1 benzène-éthanol. Après filtration , les cristaux obtenus sont rincés avec 200 ml d'éther et séchés à 50 deg C pendant 10 heures, et purifié de manière classique.

5

4. Obtention d'une solution chimiluminescente

a) Dans un ballon de 2 litres on introduit 90 g d'oxalate de 2,4,5 trichloro-6- carbopentoxyphényle et on porte à 1 litre avec du dibutylphthalate. On chauffe à 150 deg C sous azote. Sous agitation on ajoute environ 1 g du colorant fluoresceur, lorsque la température est arrivée à 90 deg C.

10

b) On ajoute 50 g de peroxyde d'hydrogène à 85 % à une solution 80/20 en volume de diméthylphthalate / t-butanol avec l'on porte à 1 litre. On ajoute ensuite 180 mg de salicylate de soude.

15

c) On mélange les solutions obtenues en a) et b) dans la proportion 3 à 1 en volume et on observe une émission chimiluminescente d'un bleu particulièrement pur.

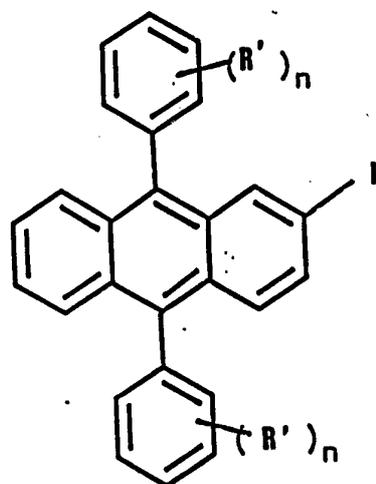
20

25

30

Revendications :

5 1) Nouveaux dérivés de l'anthracène de formule générale



10

15

dans laquelle

R représente un substituant fluoro, chloro, bromo, alkoxy
ou phénoxy. $(R')_n$ représente un ou plusieurs groupes
20 identiques ou différents, lesdits groupes étant des
groupes alkoxy, phénoxy, fluoro ou polyalkylénoxy
alkyléther, n étant 1,2 ou 3, à l'exception du cas où,
simultanément, R représente un chlore et R' un groupe
p-méthoxy.

25

2) Dérivé selon la revendication 1 caractérisé en ce
qu'il est choisi parmi le groupe constitué par le :

30

- 9,10 bis (4-éthoxyphényl)-2-chloro anthracène
- 9,10 bis (4-éthoxyphényl)-2-fluoro anthracène
- 9,10 bis (4-éthoxyphényl)-2-bromo anthracène
- 9,10 bis(4-éthoxyphényl)-2-méthoxy anthracène
- 9,10 bis (3,4 diméthoxyphényl)-2-chloro anthracène
- 9,10 bis (3,4 diméthoxyphényl)-2-fluoro anthracène

- 9,10 bis (4-fluorophényl)-2-chloro anthracène
- 9,10 bis (4-fluorophényl)-2-fluoro anthracène
- 9,10 bis (4-phénoxyphényl)-2-chloro anthracène
- 9,10 bis (4-(monométhyl éther triéthylène glycoloxy)

5

3) Utilisation des dérivés selon la revendications 1 ou 2 pour l'obtention d'une émission chimiluminescente.

10

4) Utilisation des dérivés selon la revendications 1 ou 2 pour l'obtention d'une émission chimiluminescente bleue.

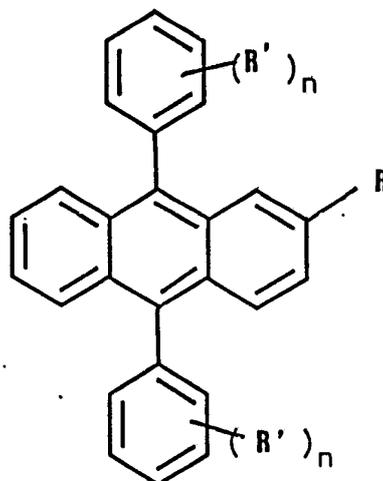
5) Dérivé selon la revendication 1 caractérisé en ce que R et R' représentent un fluor.

15

6) Dérivé selon la revendication 1 caractérisé en ce que R représente un chlore et R' un groupe phénoxy.

20

7) Utilisation de dérivés de l'anthracène de formule générale



25

30

dans laquelle

R représente un substituant fluoro, chloro, alkoxy ou phénoxy. (R')_n représente un ou plusieurs groupes identiques ou différents, lesdits groupes étant des groupes alkoxy, phénoxy, fluoro ou polyalkylènoxy alkyléther, n étant 1, 2 ou 3,

en combinaison avec un fluoresceur à base de 9,10-bis (phényléthynyl) anthracène, pour l'obtention d'une émission chimiluminescente de couleur turquoise.

10

15

20

25

30