

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 408**

51 Int. Cl.:

C09K 11/07 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.04.2005** **E 05736883 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.06.2014** **EP 1754767**

54 Título: **Composiciones quimioluminiscentes**

30 Prioridad:

27.04.2004 JP 2004131256

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

27.08.2014

73 Titular/es:

LUMICA CORPORATION (100.0%)
65 Itogaura Koga-shi
Fukuoka 811-3136, JP

72 Inventor/es:

FUJITA, MASAHIKO y
YAMATE, TETSURO

74 Agente/Representante:

CURELL AGUILÁ, Mireia

ES 2 488 408 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones quimioluminiscentes.

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a una composición quimioluminiscente, tal como se define en las reivindicaciones, destinada a aumentar la luminancia de los elementos luminiscentes que se utilizan en la pesca, la organización de eventos y los juguetes.

10

Técnica anterior

La tecnología anteriormente conocida que se describe en la publicación de la solicitud de patente japonesa examinada 53-47798 se refiere a la utilización de un compuesto luminiscente específico para obtener una quimioluminiscencia que presenta un excelente rendimiento cuántico y una muy elevada intensidad.

15

El documento US nº 3.749.679 (A) da a conocer una composición destinada a hacerse reaccionar con peróxido de hidrógeno en presencia de un disolvente orgánico, comprendiendo dicha composición un compuesto específico que puede ser, por ejemplo, un derivado del oxalato de bis(fenilo).

20

El documento US nº 3.701.738 da a conocer una composición quimioluminiscente destinada a hacerse reaccionar con un hidroperóxido para obtener luz quimioluminiscente, comprendiendo dicha composición (1) un éster específico, (2) rubreno y derivados sustituidos del mismo, y (3) un disolvente orgánico.

25

El documento US nº 3.893.938 da a conocer un artículo de fabricación que comprende un sustrato en forma de lámina, que tiene incorporado un componente quimioluminiscente, que comprende un bis-éster del ácido oxálico, siendo inerte dicho sustrato a dicho componente.

30

El mecanismo de reacción de quimioluminiscencia de un éster oxálico general se puede dividir en las tres etapas siguientes.

- (1) éster oxálico + peróxido de hidrógeno → óxido cíclico (producto intermedio)
- (2) óxido cíclico (producto intermedio) + luminóforo → luminóforo en estado excitado singlete
- (3) luminóforo en estado excitado singlete → luminóforo + rayo de radiación

35

En teoría, el compuesto luminiscente simplemente se excita electrónicamente gracias a la transferencia de la energía química liberada por la descomposición del compuesto intermedio, y el compuesto luminiscente en sí no se descompone. Sin embargo, en todos los ejemplos conocidos se ha comprobado que el compuesto luminiscente, en realidad, sí se descompone. Dado que el peróxido de hidrógeno está disuelto en el mismo sistema, se cree que éste ejerce cierta influencia. Para aprovechar al máximo toda la energía química, debe estar presente una cantidad adecuada de luminóforo para que tenga lugar la etapa (2). Sin embargo, esta presencia está limitada por la solubilidad de la sustancia luminiscente en el sistema disolvente y por la estabilidad de la misma. En el documento de patente mencionado anteriormente, se ha propuesto un compuesto aromático sustituido con cloro, bromo o un alquilo inferior, y sustituido con un grupo feniletinilo como sustancia luminiscente, que presenta una excelente solubilidad, una excelente estabilidad y una eficiencia elevada.

40

45

En consecuencia, se cree que se obtiene un luminóforo de alta luminancia en presencia de un catalizador y peróxido de hidrógeno en una cantidad adecuada para que tenga lugar la reacción de quimioluminiscencia si se permite que el sistema comprenda una concentración elevada de un éster oxálico y una concentración elevada de un compuesto luminiscente, ambos disueltos en dicho sistema. Sin embargo, se ha descubierto que la eficiencia de la quimioluminiscencia disminuye a medida que aumenta la concentración de éster oxálico, debido a que la luminiscencia se ve inactivada por el éster oxálico que permanece sin reaccionar. Por consiguiente, parte de la energía útil para la luminiscencia se pierde a través de un proceso que no produce radiación. En consecuencia, la concentración de éster oxálico está limitada y, por consiguiente, no se puede obtener una composición quimioluminiscente con una luminancia más alta y una vida más prolongada.

50

55

Descripción de la invención

Los estudios de mercado han puesto de manifiesto que la duración durante la cual se requiere que los elementos luminiscentes de eventos y juguetes produzcan la luz más intensa llega aproximadamente a un valor de entre 3 horas y 4 horas desde el inicio de la luminiscencia. Por consiguiente, la presente invención da a conocer una composición quimioluminiscente con una luminancia que aumenta significativamente durante el período mencionado anteriormente. Además, es deseable que la duración de los elementos luminiscentes para la pesca nocturna sea de entre 5 horas y 6 horas. Sin embargo, dentro de la normalidad, la duración de la luminiscencia puede ser de 6 horas o más, y no está limitada.

60

65

Entre los ejemplos de ésteres oxálicos que se utilizan en la presente invención se incluyen el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-carbobutoxifenilo), el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-carboisopentiloxifenilo), el oxalato de bis(6-(butilmonoglicoxicarbonil)-2,4,5-triclorofenilo) y el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-carbopentoxifenilo) (en lo sucesivo abreviado como CPPO). La presente invención se describe haciendo referencia al CPPO, que en la actualidad se utiliza ampliamente.

Se han dado a conocer diversos tipos de sustancias luminiscentes en el documento descrito anteriormente y otros documentos. Entre los ejemplos de sustancias luminiscentes basadas en el antraceno se incluyen el bisfeniletinilantraceno (BPEA), el 2-etil-bisfeniletinilantraceno (2-EtBPEA), el 1,8-dicloro-bisfeniletinilantraceno (1,8-dcBPEA), el 1-cloro-bisfeniletinilantraceno (1-cBPEA) y el 2-cloro-bisetoxifenilantraceno (2-cBPEA). Entre los ejemplos de sustancias luminiscentes basadas en el perileno se incluyen muchos tipos, por ejemplo, la 1,6,7,12-tetrafenoxi-N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-3,4,9,10-perilendicarboxiimida (nombre comercial: Lumogen Red) y el Lumogen Orange (nombre comercial).

En cuanto a los catalizadores, se conocen diversos tipos de bases, por ejemplo, salicilato de tetrabutilamonio (TBAS), salicilato de sodio y benzoato de sodio.

Entre los ejemplos de disolventes se incluyen ésteres del ácido ftálico, el benzoato de bencilo, el benzoato de butilo, el citrato de acetilo, el acetato de etilenglicol monobutil éter, el acetato de dietilenglicol monobutil éter y el t-butanol. El CPPO tiene distintas solubilidades en estos disolventes, y se pueden combinar, como mínimo, dos tipos de los mismos.

Los componentes de la composición quimioluminiscente, según la presente invención, no se limitan a los descritos anteriormente. Entre los ejemplos de composiciones quimioluminiscentes conocidas se incluyen las composiciones siguientes.

Composición A-1

La composición se prepara añadiendo y disolviendo 0,16 mol de CPPO y $7,4 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en ftalato de dibutilo.

Composición B-1

La composición se prepara mezclando 400 mililitros (cc) de ftalato de dimetilo y 100 mililitros (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0008 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.

En la figura 1 se ilustra un método de medición de la capacidad de luminiscencia y la eficacia luminosa.

El aparato de medición es un Minolta Luminance Meter (mcd/m^2) y la temperatura de medición es de 23°C. En adelante, las condiciones serán las mismas.

En la figura 1 mencionada anteriormente, el área total de A, B, C, D, E y F (4 horas) se toma como capacidad de luminiscencia V4. Esta capacidad de luminiscencia V4 se convierte en un valor por mol de éster oxálico y el valor resultante se toma como eficacia luminosa X.

Medición de la luminiscencia

La luminiscencia se obtiene mediante la adición de 0,42 ml de la composición B-1 a 0,84 ml de la composición A-1.

Tabla 1

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
A-1, B-1	117100	66535	47615	38815	31250	24235	17255	12126

$$2/60 \times 117100 + 13/60 \times 66535 + 45/60 \times 47615 + 38815 + 31250 + 24235 = 148330$$

$$148330/0,16 = 927063$$

Para la composición A-1 y la composición B-1 conocidas, la capacidad de luminiscencia V4 es de $148330 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ y la eficacia luminosa X es de $927063 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$.

La presente invención tiene por objeto minimizar la reducción de la eficacia luminosa y alcanzar una composición con una luminancia mayor en el 30% o más, deseablemente en aproximadamente el 50% o más, en comparación con la luminancia de una composición conocida.

ES 2 488 408 T3

Por consiguiente, la capacidad de luminiscencia total V4 objetivo está comprendida entre 192829 mcd/m²/hora y 222495 mcd/m²/hora.

5 Intento de aumentar la luminancia aumentando la concentración de sustancia de reacción.

La sustancia de reacción se añade de tal manera que la concentración de CPPO de la composición alcanza un valor correspondiente a tres veces la concentración conocida, 0,16 mol, y, además, la concentración de la sustancia luminiscente aumenta correspondientemente.

10 Se somete a medición una composición en la que las concentraciones de CPPO y de sustancia luminiscente se han aumentado utilizando benzoato de butilo, que es un disolvente en el que el CPPO es muy soluble.

Composición A-2

15 A-2-1 Se preparó una composición añadiendo y disolviendo 0,16 mol de CPPO y $7,4 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en benzoato de butilo.

20 A-2-2 Se preparó una composición añadiendo y disolviendo 0,19 mol de CPPO y $8,9 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en benzoato de butilo.

A-2-3 Se preparó una composición añadiendo y disolviendo 0,24 mol de CPPO y $11,1 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en benzoato de butilo.

25 A-2-4 Se preparó una composición añadiendo y disolviendo 0,32 mol de CPPO y $14,8 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en benzoato de butilo.

30 A-2-5 Se preparó una composición añadiendo y disolviendo 0,40 mol de CPPO y $18,5 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en benzoato de butilo.

A-2-6 Se preparó una composición añadiendo y disolviendo 0,48 mol de CPPO y $22,2 \times 10^{-3}$ mol de 1-cBPEA en benzoato de butilo.

Composición B-2

35 La composición se prepara mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,001 mol de TBAS a la mezcla resultante.

Medición de la luminiscencia

40 Se prepara una composición (no según la invención) mediante la adición de 0,42 ml de la composición B-2 a 0,84 ml de una de las composiciones A-2-1 a A-2-6, y se provoca la luminiscencia.

45 Tabla 2

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
A-2-1	145115	82020	58440	46123	34512	18670	4229	434
A-2-2	181908	94825	63289	48262	37424	24525	9122	1691
A-2-3	201651	102150	55393	42271	35175	30015	22655	12707
A-2-4	206669	102250	51639	36057	27620	24520	19940	15731
A-2-5	233864	94165	48661	33096	25974	20440	16135	14264
A-2-6	231566	86295	46328	29939	22064	16510	12130	10815

Resultados de la medición

50 Tabla 3

A-2-1	Capacidad de luminiscencia V4 = 165743 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 1035891 mcd/m ² /hora/mol
A-2-2	Capacidad de luminiscencia V4 = 184286 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 969925 mcd/m ² /hora/mol
A-2-3	Capacidad de luminiscencia V4 = 177860 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 741083 mcd/m ² /hora/mol

ES 2 488 408 T3

A-2-4	Capacidad de luminiscencia V4 = 155970 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 487405 mcd/m ² /hora/mol
A-2-5	Capacidad de luminiscencia V4 = 144203 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 360507 mcd/m ² /hora/mol
A-2-6	Capacidad de luminiscencia V4 = 129675 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 270156 mcd/m ² /hora/mol

Consideración del caso en el que la concentración de CPPO y de sustancia luminiscente se aumentan utilizando benzoato de butilo como disolvente.

5 La mayor capacidad de luminiscencia V4, de 184286 mcd/m²/hora, es exhibida por la composición A-2-2.

La mayor eficacia luminosa X es exhibida por la composición A-2-1.

10 Desde el punto de vista de la eficacia luminosa X, la luminiscencia se ve inhibida a consecuencia del aumento de la concentración de CPPO. La tendencia descrita anteriormente se vuelve significativa a medida que aumenta la concentración. Lo mismo es válido para la capacidad de luminiscencia.

15 Tal como se ha descrito anteriormente, para la composición A-1 y la composición B-1 conocidas, la capacidad de luminiscencia V4 es de 148330 mcd/m²/hora y la eficacia luminosa X es de 927063 mcd/m²/hora/mol. Por consiguiente, la composición descrita anteriormente no satisface el valor de 192829 mcd/m²/hora, que es el 30% o más de la capacidad de luminiscencia V4.

20 Como se desprende claramente de este resultado, no se puede alcanzar luminiscencia con una luminancia elevada simplemente aumentando la concentración.

A continuación, se añaden también el CPPO y la sustancia luminiscente en polvo a la composición A-1 conocida. Se midió la luminancia de la composición, en la que están presentes un éster oxálico y una sustancia luminiscente en estado sólido, en una solución que comprende un éster oxálico y una sustancia luminiscente disueltos según la siguiente formulación.

25 Composición A-3

A-3-1 La solución de A-1.

30 A-3-2 Se prepara una composición mediante la adición de 0,0184 g de CPPO y 0,55 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,83 ml de la solución de A-1.

35 A-3-3 Se prepara una composición mediante la adición de 0,0456 g de CPPO y 1,37 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,81 ml de la solución de A-1.

A-3-4 Se prepara una composición mediante la adición de 0,090 g de CPPO y 2,7 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,77 ml de la solución de A-1.

40 A-3-5 Se prepara una composición mediante la adición de 0,136 g de CPPO y 4,07 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,74 ml de la solución de A-1.

A-3-6 Se prepara una composición mediante la adición de 0,181 g de CPPO y 5,42 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,70 ml de la solución de A-1.

45 Medición de la luminiscencia

Se prepara una composición mediante la adición de 0,42 ml de la composición B-2 a 0,84 ml de una de las composiciones A-3-1 a A-3-6, y se provoca la luminiscencia.

50 Tabla 4

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
A-3-1	158568	98864	75760	52245	31250	8811	741	72
A-3-2	237028	132403	75360	53465	39510	19210	3731	301
A-3-3	306831	145049	77350	52990	39420	27540	16100	4605
A-3-4	362642	155409	82045	51060	39735	30780	28115	18175
A-3-5	382058	142358	74355	49315	37256	29960	28460	21260
A-3-6	391480	134832	77810	46495	34790	27985	23325	19610

Resultados de la medición

5

Tabla 5

A-3-1	Capacidad de luminiscencia V4 = 175832 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 1098951 mcd/m ² /hora/mol
A-3-2	Capacidad de luminiscencia V4 = 205293 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 1069235 mcd/m ² /hora/mol
A-3-3	Capacidad de luminiscencia V4 = 219618 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 915073 mcd/m ² /hora/mol
A-3-4	Capacidad de luminiscencia V4 = 228869 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 715215 mcd/m ² /hora/mol
A-3-5	Capacidad de luminiscencia V4 = 215876 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 539689 mcd/m ² /hora/mol
A-3-6	Capacidad de luminiscencia V4 = 209890 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 437272 mcd/m ² /hora/mol

Consideración sobre la composición en la que el CPPO y la sustancia luminiscente están presentes en estado sólido en una solución que comprende éster oxálico y sustancia luminiscente disueltos.

10 Se establecen comparaciones con las soluciones de alta concentración A-2-2 a A-2-6, descritas anteriormente.

Tabla 6

A-2-2	Capacidad de luminiscencia V4 = 184286
A-3-2	Capacidad de luminiscencia V4 = 205293, superior en un 11%
A-2-3	Capacidad de luminiscencia V4 = 177860
A-3-3	Capacidad de luminiscencia V4 = 219618, superior en un 23%
A-2-4	Capacidad de luminiscencia V4 = 155970
A-3-4	Capacidad de luminiscencia V4 = 228869, superior en un 46%
A-2-5	Capacidad de luminiscencia V4 = 144203
A-3-5	Capacidad de luminiscencia V4 = 215876, superior en un 49%
A-2-6	Capacidad de luminiscencia V4 = 129675
A-3-6	Capacidad de luminiscencia V4 = 209890, superior en un 61%

15 Incluso cuando los contenidos de CPPO y de sustancia luminiscente son iguales a los de A-2-2 a A-2-6, la capacidad de luminiscencia aumenta en una proporción comprendida entre el 40% y el 50%.

20 Se cree que la capacidad de luminiscencia del sistema en el que el CPPO y la sustancia luminiscente están presentes en estado sólido mejora, en comparación con la del sistema de alta concentración, debido a que el éster oxálico en forma de pequeños cristales presente en la solución de éster oxálico se dispersa en la solución, la reacción de quimioluminiscencia tiene lugar en la superficie del sólido dispersado y, de este modo, la luminancia aumenta por un efecto sinérgico con la reacción de quimioluminiscencia que tiene lugar simultáneamente en la solución. Alternativamente, se cree que el éster oxálico sólido se disuelve y contribuye a la luminiscencia a medida que se consume. Cuando la solubilidad del éster oxálico es baja, se permite su presencia en la solución en forma de polvo o de cristales pequeños, y el elemento luminiscente se agita al utilizarse, de modo que el éster oxálico se disuelve en el disolvente del sistema de reacción y contribuye a la luminiscencia.

25 La capacidad de luminiscencia con una duración de hasta 4 horas se ha descrito anteriormente. A continuación se describe la capacidad de luminiscencia V6, con una duración de hasta 6 horas.

30

Tabla 7

A-3-1	Capacidad de luminiscencia V6 = 176645 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 1104029 mcd/m ² /hora/mol
A-3-2	Capacidad de luminiscencia V6 = 209325 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 1090233 mCd/m ² /hora/mol
A-3-3	Capacidad de luminiscencia V6 = 240322 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 1001342 mcd/m ² /hora/mol
A-3-4	Capacidad de luminiscencia V6 = 275159 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 859871 mcd/m ² /hora/mol
A-3-5	Capacidad de luminiscencia V6 = 265596 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 663989 mcd/m ² /hora/mol
A-3-6	Capacidad de luminiscencia V6 = 252825 mcd/m ² /hora Eficacia luminosa X = 526720 mcd/m ² /hora/mol

La mayor capacidad de luminiscencia V4 (tabla 5), de 228869 mcd/m²/hora, es exhibida por A-3-4. La mayor eficacia luminosa X es exhibida por A-3-1. Desde el punto de vista de la eficacia luminosa X, la luminiscencia se ve inhibida a consecuencia del aumento de la concentración de CPPO. La tendencia descrita anteriormente se vuelve significativa a medida que aumenta la concentración (el grado de reducción de la luminiscencia es menor que en A-2-2 a A-2-6). Sin embargo, la capacidad de luminiscencia apenas se reduce. La capacidad de luminiscencia V hasta 6 horas mejora ligeramente en comparación con la capacidad de luminiscencia V hasta 4 horas. Tal como se ha descrito anteriormente, para la composición A-1 y la composición B-1 conocidas, la capacidad de luminiscencia V4 es de 148330 mcd/m²/hora. Por consiguiente, la capacidad de luminiscencia V4 de la composición de A-3-4 aumenta en un [64%] 54%, lo que constituye un resultado satisfactorio. Desde el punto de vista de la capacidad de luminiscencia de hasta 6 horas, el valor aumenta a medida que aumenta la concentración. Esto se debe a que la luminancia se mantiene incluso tras un período de 4 horas. A partir de los resultados descritos anteriormente, las composiciones de A-3-2 y A-3-3 son adecuadas para un uso de corta duración (3 horas), y las composiciones de A-3-4, A-3-5 y A-3-6 son adecuadas para un uso de larga duración (6 horas). Haciendo un balance general, teniendo en cuenta el tiempo de luminiscencia, la capacidad de luminiscencia y la eficacia luminosa, la composición de A-3-4 parece ser la más adecuada. El contenido de CPPO de A-3-4 es de 0,32 mol.

Para calcular la capacidad de luminiscencia a partir del área a lo largo de la curva de luminancia, se suman las áreas de los triángulos en B, C, D, E y F, que se ilustran en la figura 1. La capacidad de luminiscencia V4* de la composición A-1 y la composición B-1 conocidas da 148330 + 13/60 x (117100 - 66535) x 1/2 + 45/60 x (66535 - 47615) x 1/2 + (47615 - 38815) x 1/2 + (38815 - 31250) x 1/2 + (31250 - 24235) x 1/2 = 172592 mcd/m²/hora. Análogamente, la capacidad de luminiscencia V4* de A-3-4 da 304463 mcd/m²/hora y, por consiguiente, se alcanza un aumento significativo del 76%.

Consideración sobre la sustancia luminiscente

Tal como se ha descrito anteriormente, para aprovechar al máximo toda la energía química de cara a la etapa (2), debe estar presente una cantidad adecuada de sustancia luminiscente. Sin embargo, es inútil añadir más de la necesaria. Los datos correspondientes se describen a continuación.

- A-4-1 Se prepara una composición mediante la adición de 0,090 g de CPPO y 0,52 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,77 ml de la solución de A-1.
- A-4-2 Se prepara una composición mediante la adición de 0,090 g de CPPO y 1,04 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,77 ml de la solución de A-1.
- A-4-3 Se prepara una composición mediante la adición de 0,090 g de CPPO y 1,56 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,77 ml de la solución de A-1.
- A-4-4 Se prepara una composición mediante la adición de 0,090 g de CPPO y 2,08 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,77 ml de la solución de A-1.
- A-4-5 Se prepara una composición mediante la adición de 0,090 g de CPPO y 2,60 mg de 1-cBPEA, ambos en forma de polvo, a 0,77 ml de la solución de A-1.

Tabla 8

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
A-4-1	316600	149900	75470	54105	39545	32350	22646	16370
A-4-2	335350	155500	75755	53120	39840	31680	25785	17615
A-4-3	310450	152800	78640	53590	41110	34070	27030	19330
A-4-4	328050	154950	75580	54615	42530	32795	26175	19715
A-4-5	316800	148800	74545	53880	41845	32825	26660	21300

Tabla 9

- A-4-1 Capacidad de luminiscencia V4 = 225634 mcd/m²/hora
Eficacia luminosa X = 1375818 mcd/m²/hora/mol
- A-4-2 Capacidad de luminiscencia V4 = 226326 mcd/m²/hora
Eficacia luminosa X = 1380038 mcd/m²/hora/mol
- A-4-3 Capacidad de luminiscencia V4 = 231205 mcd/m²/hora
Eficacia luminosa X = 1409787 mcd/m²/hora/mol
- A-4-4 Capacidad de luminiscencia V4 = 230833 mcd/m²/hora
Eficacia luminosa X = 1407515 mcd/m²/hora/mol

ES 2 488 408 T3

A-4-5 Capacidad de luminiscencia $V_4 = 227259 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 1385724 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$

5 Con el 1-cBPEA como sustancia luminiscente, la composición A-4-3 exhibe las mayores capacidad de luminiscencia y eficacia luminosa. Sin embargo, no existe ninguna diferencia sustancial entre las composiciones de A-4-2 a A-4-5. Por consiguiente, resulta adecuado que estén presentes aproximadamente entre 0,010 mol y 0,015 mol de 1-cBPEA. Si se añaden 0,015 mol o más, la luminancia tiende a reducirse. Cuando la solubilidad y la estabilidad de la sustancia luminiscente son bajas, se permite su presencia en la solución en forma de polvo o de cristales pequeños, y el elemento luminiscente se agita al utilizarse, de modo que la sustancia luminiscente se disuelve en el disolvente del sistema de reacción y contribuye a la luminiscencia. Es decir, incluso si la sustancia luminiscente se descompone durante la reacción de quimioluminiscencia, la sustancia luminiscente presente en estado sólido se disuelve y, de este modo, se puede compensar la disminución de la concentración de la misma.

Caso en el que la sustancia luminiscente es Lumogen Red.

Composición A-8

15 *Composición conocida de luminiscencia roja*

Se prepara una solución que comprende 0,164 mol de CPPO, 0,00027 mol de 1-cBPEA y 0,00139 mol de Lumogen Red con ftalato de dibutilo.

20 A-8-1 Composición roja conocida de A-8.

A-8-2 Se prepara una composición mediante la adición y disolución de 0,00028 mol de Lumogen Red en 0,77 ml de la solución de A-8 y añadiendo 0,090 g de CPPO en polvo.

25 A-8-3 Se prepara una composición mediante la adición y disolución de 0,00056 mol de Lumogen Red en 0,77 ml de la solución de A-8 y añadiendo 0,090 g de CPPO en polvo.

30 A-8-4 Se prepara una composición mediante la adición y disolución de 0,00084 mol de Lumogen Red en 0,77 ml de la solución de A-8 y añadiendo 0,090 g de CPPO en polvo.

A-8-5 Se prepara una composición mediante la adición y disolución de 0,0011 mol de Lumogen Red en 0,77 ml de la solución de A-8 y añadiendo 0,090 g de CPPO en polvo.

35 A-8-6 Se prepara una composición mediante la adición y disolución de 0,00139 mol de Lumogen Red en 0,77 ml de la solución de A-8 y añadiendo 0,090 g de CPPO en polvo.

Se prepara una composición mediante la adición de 0,42 ml de la composición B-2 a 0,84 ml de una de las composiciones A-7 y A-8-1 a A-8-6, y se provoca la luminiscencia.

40 Tabla 10

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
A-8-1 (no según la invención)	21477	14318	8594	6092	4648	3683	2688	2175
A-8-2	36629	19506	9345	7114	5903	4705	3434	2903
A-8-3	39893	21977	10698	8170	6671	5458	4462	3658
A-8-4	42999	23302	11205	8778	7008	5618	4336	3453
A-8-5	46042	24466	12300	9218	7627	6222	5009	4066
A-8-6	49415	25810	12710	9878	7586	6174	4980	4056

45 Tabla 11

A-8-1 Capacidad de luminiscencia $V_4 = 24586 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 149915 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
A-8-2 Capacidad de luminiscencia $V_4 = 30178 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 92006 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
A-8-3 Capacidad de luminiscencia $V_4 = 34414 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 104921 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
A-8-4 Capacidad de luminiscencia $V_4 = 36189 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 110332 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$

ES 2 488 408 T3

- A-8-5 Capacidad de luminiscencia $V4 = 39128 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 119293 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
- A-8-6 Capacidad de luminiscencia $V4 = 40410 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$
Eficacia luminosa $X = 123201 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$

5 El producto comercial actual es la mejor composición desde el punto de vista de la eficacia luminosa. Sin embargo, en las presentes circunstancias, el precio del CPPO se ha reducido. Cuando se pone énfasis en la capacidad de luminiscencia, la $V4$ del producto conocido es de 24586, cuyo aumento del 30% es 31961 y cuyo aumento del 50% es 36879 Por consiguiente, A-8-3, A-8-4 y A-8-6 alcanzan el objetivo.

Para el Lumogen Red, la concentración adecuada está comprendida entre 0,0025 mol y 0,0028 mol.

Resultados de la medición

10 Algunas sustancias luminiscentes presentan buenas eficiencias y algunas presentan eficiencias bajas. Además, presentan diferentes solubilidades y estabilidades. Por consiguiente, la concentración no está limitada.

Consideración sobre el catalizador

15 El salicilato de sodio es un buen catalizador de la reacción de quimioluminiscencia, pero no es eficaz, tal como se describe a continuación.

Composición A-5

20 Se prepara una composición mediante la adición de 0,09 g de CPPO en polvo a 0,77 ml de solución, en la que 0,164 mol de CPPO y 14,8 mM de 1-cBPEA están disueltos en ftalato de dibutilo.

Composiciones

- 25 B-5-1. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0008 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.
- 30 B-5-2. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0012 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.
- 35 B-5-3. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0016 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.
- 40 B-5-4. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0020 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.
- 45 B-5-5. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0024 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.
- B-5-6. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0028 mol de salicilato de sodio a la mezcla resultante.
- 50 Se prepara una composición mediante la adición de 0,42 ml de una de las composiciones B-5-1 a B-5-6 a la composición A-5, y se provoca la luminiscencia.

Tabla 12

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
B-5-1	174745	77387	41748	31007	24185	19486	16824	12355
B-5-2	199844	95332	47625	33693	26548	21767	17766	13552
B-5-3	231744	114815	65316	37277	28973	22923	18335	13699
B-5-4	217739	128242	64617	41692	31136	23497	18011	12910
B-5-5	254407	125839	62353	40110	32750	23490	17078	10960

ES 2 488 408 T3

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
B-5-6	293951	141031	68061	43391	34493	24346	17108	10150

Tabla 13

B-5-1	Capacidad de luminiscencia $V_4 = 128581 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 784030 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-5-2	Capacidad de luminiscencia $V_4 = 145042 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 884402 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-5-3	Capacidad de luminiscencia $V_4 = 163261 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 995495 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-5-4	Capacidad de luminiscencia $V_4 = 179757 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1096079 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-5-5	Capacidad de luminiscencia $V_4 = 178859 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1090606 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-5-6	Capacidad de luminiscencia $V_4 = 193631 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1180674 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$

- 5 Tal como se ha descrito anteriormente, para la composición A-1 y la composición B-1 conocidas, la capacidad de luminiscencia V_4 es de $148330 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ y la eficacia luminosa X es de $927063 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$. Por consiguiente, entre estas composiciones, únicamente la B-5-6 satisface el valor de $192829 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$, que es superior en un 30% o más a la capacidad de luminiscencia V_4 .
- 10 Un catalizador adecuado es el salicilato de tetrabutilamonio (TBAS). Los datos correspondientes se describen a continuación.

Composiciones

- 15 B-6-1. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0002 mol de TBAS a la mezcla resultante.
- 20 B-6-2. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0004 mol de TBAS a la mezcla resultante.
- 25 B-6-3. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0006 mol de TBAS a la mezcla resultante.
- 30 B-6-4. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,0008 mol de TBAS a la mezcla resultante.
- 35 B-6-5. Se prepara una composición mezclando 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo y 100 ml (cc) de t-butanol, añadiendo 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85% y, a continuación, añadiendo y disolviendo 0,001 mol de TBAS a la mezcla resultante.
- Se prepara una composición mediante la adición de 0,42 ml de una de las composiciones B-6-1 a B-6-5 a la composición A-5, y se provoca la luminiscencia.

Tabla 14

	2 minutos	15 minutos	60 minutos	120 minutos	180 minutos	240 minutos	300 minutos	360 minutos
B-6-1	279318	97140	47273	30910	23230	18478	14851	12346
B-6-2	342705	119860	56410	39802	31028	25214	20913	16977
B-6-3	310606	118544	65945	41832	35901	28107	20570	17614
B-6-4	362931	137405	68318	46562	34935	29195	21109	15264
B-6-5	339719	146949	78990	50050	36204	28581	19294	9987

40

Tabla 15

B-6-1	Capacidad de luminiscencia $V4 = 138430 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 844086 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-6-2	Capacidad de luminiscencia $V4 = 175744 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1071608 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-6-3	Capacidad de luminiscencia $V4 = 191337 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1166689 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-6-4	Capacidad de luminiscencia $V4 = 203467 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1240652 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$
B-6-5	Capacidad de luminiscencia $V4 = 217240 \text{ mcd/m}^2/\text{hora}$ Eficacia luminosa $X = 1324636 \text{ mcd/m}^2/\text{hora/mol}$

5 En este experimento, las composiciones B-6-4 y B-6-5, que contenían TBAS en una cantidad comprendida entre 0,0008 mol y 0,001 mol, resultaron óptimas.

Breve descripción del dibujo

10 La figura 1 es un diagrama que ilustra la capacidad de luminiscencia y la eficacia luminosa de la presente invención.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

15 A continuación se describe la fabricación de la composición quimioluminiscente y la unidad luminiscente según la presente invención.

20 Se prepara una solución con una concentración de CPPO de 0,32 mol y una concentración de 1-cBPEA de 14,8 mM añadiendo CPPO y 1-cBPEA a ftalato de dibutilo, seguido de calentamiento para facilitar la disolución. Se rellena una ampolla de vidrio rompible con 0,84 ml de la solución resultante y se cierra herméticamente. Dado que se disuelven aproximadamente 0,2 mol de CPPO en ftalato de dibutilo (solución saturada), teóricamente, se depositan 0,12 mol de cristales.

25 Se rellena un tubo flexible de polietileno con el extremo cerrado con 0,42 ml de solución, en la que se añaden 100 ml (cc) de t-butanol a 400 ml (cc) de ftalato de dimetilo, se añaden a la misma 35 g de peróxido de hidrógeno acuoso al 85%, y además se añaden a la misma 0,001 mol de TBAS. Además, la ampolla de vidrio mencionada anteriormente se introduce en el tubo y se lleva a cabo el cierre hermético.

Ejemplo 2

30 Se prepara una solución con una concentración de CPPO de 0,2 mol y una concentración de 1-cBPEA de 14,8 mM añadiendo CPPO y 1-cBPEA a ftalato de dibutilo, seguido de calentamiento para facilitar la disolución. La solución se mezcla con 0,12 mol de CPPO en estado sólido. Se rellena una ampolla de vidrio rompible con 0,84 ml de la solución resultante y se cierra herméticamente. A continuación, se prepara una unidad luminiscente como en el ejemplo 1. Cuando se utiliza la unidad luminiscente, el tubo se dobla y la ampolla de vidrio presente en su interior se rompe, de manera que los dos componentes se mezclan y se inicia una reacción de quimioluminiscencia.

35 Cuando la unidad luminiscente se deja tras la luminiscencia, se depositan cristales o polvo, pero la parte de solución sigue emitiendo luz. La intensidad de la luz se atenúa con el paso del tiempo. Sin embargo, cuando la unidad luminiscente se agita de nuevo tras un período predeterminado, el CPPO sólido se agita y se disuelve en el disolvente. En consecuencia, se emite una luz significativamente intensa en comparación con la luz emitida inmediatamente antes de la agitación.

40 Con el propósito de alcanzar una luminiscencia de larga duración, se han llevado a cabo investigaciones sobre catalizadores y sobre las cantidades o los tipos de disolvente, las cuales han dado lugar a múltiples invenciones. El objetivo se puede alcanzar permitiendo que estén presentes, aunque no disueltas, grandes cantidades de éster oxálico (CPPO). Sin embargo, debe llevarse a cabo una agitación cada cierto intervalo de tiempo, tal como se ha descrito anteriormente.

Aplicabilidad industrial

45 50 En la presente invención, la concentración de éster oxálico en la solución, en la que están disueltos el éster oxálico y la sustancia luminiscente, es igual o cercana a la concentración de la solución saturada. Cuando se permite que una composición esté compuesta por esta solución, en la que el éster oxálico en estado sólido está presente, la reducción de la eficiencia de quimioluminiscencia con el aumento de la concentración de éster oxálico se puede reducir y, de este modo, se puede aumentar significativamente la capacidad de luminiscencia. En consecuencia, se puede obtener una composición quimioluminiscente que aumente significativamente la luminancia hasta

aproximadamente 4 horas desde el inicio de la luminiscencia, es decir, el período en el que es más necesaria la luz de elementos de luminiscencia para eventos, elementos de luminiscencia de juguetes, elementos luminiscentes de emergencia y similares. Además, en cuanto a los elementos de luminiscencia para la pesca nocturna, también se puede obtener una unidad luminiscente que mantiene una alta luminancia durante un período de hasta 6 horas.

5

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición quimioluminiscente que constituye un sistema en el que la quimioluminiscencia se alcanza mezclando dos tipos de composiciones, y que comprende
- una composición A, en la que está presente un éster oxálico en estado sólido en una primera solución que contiene el éster oxálico y una sustancia luminiscente, ambos disueltos en la misma, y
- 10 una composición B, en la que se disuelven peróxido de hidrógeno acuoso y un catalizador en una segunda solución,
- en la que una parte del éster oxálico está presente en forma sólida en un material compuesto A, en una cantidad tal que, como mínimo, una parte del éster oxálico permanece en forma sólida cuando se mezclan la composición A y la
- 15 composición B.
2. Composición quimioluminiscente según la reivindicación 1, en la que la sustancia luminiscente también está presente en estado sólido en la primera solución.
3. Composición quimioluminiscente según la reivindicación 1 o 2, en la que el estado sólido de, como mínimo, uno
- 20 de entre el éster oxálico y la sustancia luminiscente en la composición A adopta la forma de gránulos o cristales pequeños.
4. Composición quimioluminiscente según la reivindicación 1 o 2, en la que el éster oxálico comprende, como
- 25 mínimo, un compuesto cualquiera de entre el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) y el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carboisopentiloxifenilo).
5. Composición quimioluminiscente según la reivindicación 1 o 2, que comprende la composición A, en la que se
- añaden entre 0,24 mol/l y 0,48 mol/l de oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) a la primera solución, que
- 30 contiene la sustancia luminiscente disuelta, de modo que el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) se disuelve en la primera solución y, además, el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) está presente en estado sólido en la primera solución, adoptando la forma de gránulos o cristales pequeños.
6. Composición quimioluminiscente según la reivindicación 1 o 2, que comprende la composición A, en la que se
- añaden aproximadamente 0,32 mol/l de oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) a la primera solución, que
- 35 contiene la sustancia luminiscente disuelta, de modo que el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) se disuelve en la primera solución y, además, el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carbopentoxifenilo) está presente en estado sólido en la primera solución, adoptando la forma de gránulos o cristales pequeños.
7. Composición quimioluminiscente según la reivindicación 1 o 2, que comprende la composición A, en la que se
- añaden entre 0,24 mol/l y 0,48 mol/l de oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carboisopentiloxifenilo) a la primera solución,
- 40 que contiene la sustancia luminiscente disuelta, de modo que el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carboisopentiloxifenilo) se disuelve en la primera solución y, además, el oxalato de bis(2,4,5-tricloro-6-carboisopentiloxifenilo) está presente en estado sólido en la primera solución, adoptando la forma de gránulos o
- 45 cristales pequeños.
8. Sistema de composición quimioluminiscente según la reivindicación 1 o 2, en el que la composición A y la
- composición B están mezcladas.

FIG. 1

