

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 370 838**

51 Int. Cl.:
C07D 487/04 (2006.01)
H01L 51/50 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06764095 .3**
96 Fecha de presentación: **06.07.2006**
97 Número de publicación de la solicitud: **1904497**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **02.04.2008**

54 Título: **DERIVADOS DE RILENO SUBSTITUIDOS.**

30 Prioridad:
11.07.2005 DE 102005032583

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
23.12.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
23.12.2011

73 Titular/es:
BASF SE
67056 LUDWIGSHAFEN, DE

72 Inventor/es:
KÖNEMANN, Martin;
BÖHM, Arno;
PSCHIRER, Neil, Gregory;
QU, Jianqiang y
MATTERN, Gabriele

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

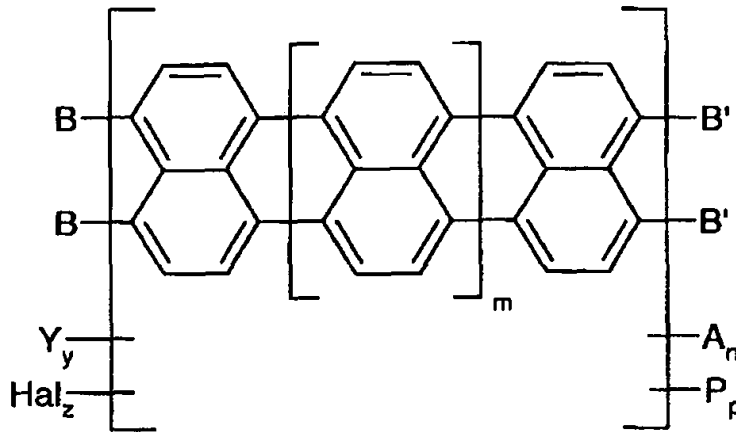
ES 2 370 838 T3

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).

DESCRIPCION

Derivados de rileno sustituidos

La presente invención se refiere a derivados de rileno de la fórmula general la

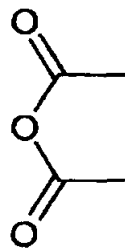


la

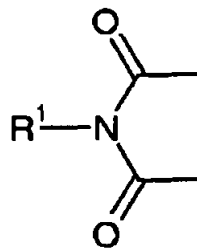
5

en la que las variables tienen el siguiente significado:

B unidades entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b)



(a)

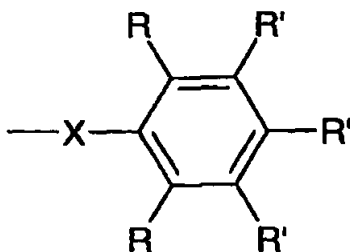


(b)

10 ambos hidrógeno o un resto -COOM, o uno de ambos restos un resto A o Hal, y el otro resto hidrógeno:

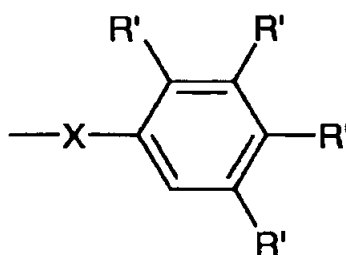
B' independientemente de B unidos entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b), o ambos hidrógeno o un resto -COOM;

A un resto de la fórmula



pudiendo ser los restos A para n > 1 iguales o diferentes;

Y un resto (tio)fenoxi de la fórmula



5 pudiendo ser los restos Y para y > 1 iguales o diferentes;

X -O- o -S-;

R restos iguales o diferentes: (i) alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂- y/o -CO-, y que puede estar substituida una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidróxido y/o halógeno; pudiendo presentar a lo sumo un resto alquilo R en la posición 1 un átomo de carbono terciario; (ii) cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono; pudiendo presentar a lo sumo un resto cicloalquilo R en la posición 1 un átomo de carbono terciario, (iii) arilo o hetarilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono; (iv) un resto -U-arilo, que puede estar substituido una o varias veces por los siguientes restos citados como substituyentes para los restos arilo (iii), significando U una agrupación -O-, -S- o -NR₂-; (v) alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidróxi, halógeno o ciano,

20 R' restos iguales o diferentes: hidrógeno, uno de los restos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) citados para R, pudiendo presentar los restos alquilo (i) y los restos cicloalquilo (ii) un átomo de carbono terciario en la posición 1:

25 P un anillo de 5 a 9 eslabones unido a través de un átomo de nitrógeno, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂-, -CO- y/o -SO₂-, en la que puede estar condensados uno o dos anillos de 4 a 8 átomos de carbono insaturados o saturados, cuya cadena de carbono puede estar igualmente interrumpida por estas agrupaciones y/o -N=, pudiendo estar interrumpido el sistema de anillo total una o varias veces por: alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por arilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;

30 pudiendo ser los restos P para p > 1 iguales o diferentes;

Hal flúor, cloro, bromo o yodo;

M hidrógeno, catión metálico alcalino, NH₄⁺ o NR₄³⁺;

	R ¹	hidrógeno, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, ciano y/o arilo; fenilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 8 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, ciano y/o nitro;
5	R ²	hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, pudiendo ser los restos R ² iguales o diferentes, si se presentan varias veces;
10	R ³	independientemente entre sí hidrógeno; alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxi, halógeno y/o ciano; arilo o hetarilo, que puede estar substituido en cada caso una o varias veces por alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y/o los anteriores restos citados como substituyentes para alquilo;
	representando	m = 0 (derivados de perileno)
	n	1 a 4,
	p	0 a 2, siendo n + p ≤ 4;
15	y	0 a 4, siendo n + p + y ≤ 4;
	z	0 a 4, siendo n + p + y + z ≤ 6;
	y para	m = 1 (derivados de terrileno)
	n	1 a 6,
	p	0 a 3, siendo n + p ≤ 4;
20	y	0 a 3, siendo n + p + y ≤ 6;
	z	0 a 5, siendo n + p + y + z ≤ 8;
	y para	m = 2 (derivados de quaterrileno)
	n	1 a 8;
	p	0 a 5, siendo n + p ≤ 8;
25	y	0 a 5, siendo n + p + y ≤ 8;
	z	0 a 6, siendo n + p + y + z ≤ 10.

La invención se refiere además al empleo de derivados de rileno la para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos de peso molecular elevado, para la obtención de radiación electromagnética de dispersiones acuosas de polímero absorbentes y/o emisoras, para la generación de marcajes y rótulos no visibles para el ojo humano, que absorben la luz infrarroja, como filtro infrarrojo para la administración de calor, como materiales absorbentes de radiación IR en el tratamiento de soldadura de piezas de material sintético, para el marcaje láser y el rotulado láser, como semiconductor en la electrónica orgánica, como filtro o emisor en aplicaciones display, como emisor en aplicaciones quimioluminiscentes, como grupos de marcaje en procedimientos de identificación y como componentes activos en fotovoltaica.

Diimidias de ácido perilentetracarboxílico, imidas de ácido perilendicarboxílico, los correspondientes anhídridos de ácido y los homólogos superiores de estos compuestos son de especial interés particularmente como colorantes fluorescentes y como filtros NIR.

Para aumentar su solubilidad en los medios de aplicación se introducen habitualmente substituyentes fenoxi o tiofenoxi en el esqueleto de rileno de estos compuestos. En este caso se trata en especial de restos fenoxi o tiofenoxi substituidos por terc-alquilo, no substituidos o substituidos en posición p, por ejemplo, por terc-alquilo (WO-A-97/22607, WO-A-031104232, WO-A-96/22332, WO-A-02/76988, así como las anteriores solicitudes de patente alemanas 10 2005 018 241.0 y 10 2005 021 362.6).

En la WO-A-02/14414 se describen además diimidias de ácido perilentetracarboxílico, que posibilitan la formación de polímeros en forma de estrella. Su esqueleto de perileno está sustituido por restos fenoxi, que portan a su vez grupos reactivos en posición para.

5 En la anterior solicitud de patente alemana 10 2004 057 585.1 se describen finalmente diimidias de ácido rilentetracarboxílico, cuyo esqueleto de rileno está sustituido por grupos amino cíclicos, que ocasionan un desplazamiento batocrómico de la absorción de diimidias.

La invención tomaba como base la tarea de mejorar adicionalmente las propiedades ópticas de derivados de rileno, en especial también la pendiente de sus bandas de absorción.

Por consiguiente, se encontraron los derivados de rileno de la fórmula la definida inicialmente.

10 Además se encontraron derivados de rileno preferentes en los que la variable R en la fórmula la tiene el siguiente significado:

derivados de rileno de la fórmula la especialmente preferentes presentan finalmente el siguiente significado de variables:

15 R restos iguales o diferentes: (i) alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que no presenta un átomo de carbono terciario en posición 1, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂- y/o -CO-, y que puede estar sustituida una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxí y/o halógeno; (ii) cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, que no presenta un átomo de carbono terciario en la posición 1, y que puede estar sustituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono; (iii) arilo o hetarilo, que puede estar sustituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono; (iv) un resto -U-arilo, que puede estar sustituido una o varias veces por los anteriores restos citados como substituyentes para los restos arilo (iii), significando U una agrupación -O-, -S- o -NR₂-; (v) alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxí, halógeno o ciano;

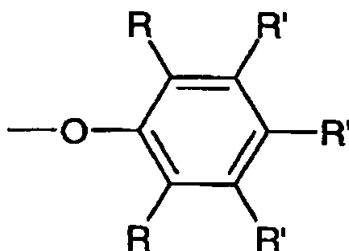
R' restos iguales o diferentes: hidrógeno, uno de los restos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) citados para R, pudiendo presentar los restos alquilo (i) y los restos cicloalquilo (ii) un átomo de carbono terciario en la posición 1:

R² hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;

30 R³ independientemente entre sí hidrógeno; alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar sustituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxí, halógeno y/o ciano; arilo o hetarilo, que puede estar sustituido en cada caso una o varias veces por alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y/o los anteriores restos citados como substituyentes para alquilo.

35 Derivados de rileno de la fórmula la especialmente preferentes presentan finalmente el siguiente significado de variables:

A un resto de la fórmula



siendo iguales los restos A para n > 1;

40 R restos iguales o diferentes:

- (i) alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂- y/o -CO-, y que puede estar substituida una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono;
- 5 (ii) cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, que no presenta un átomo de carbono terciario en posición 1, y puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono;
- (iii) arilo o hetarilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxilo y/o halógeno;
- 10 (iv) un resto -U-arilo, que puede estar substituido una o varias veces por los siguientes restos citados como substituyentes para los restos arilo (iii), significando U una agrupación -O-, -S- o -NR₂-;
- (v) alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno o ciano,
- R' restos iguales o diferentes: hidrógeno, uno de los restos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) citados para R, pudiendo presentar los restos alquilo (i) y los restos cicloalquilo (ii) un átomo de carbono terciario en la posición 1:
- 15 R² hidrógeno o alquilo con 1 a 6 átomos de carbono;
- R³ independientemente entre sí hidrógeno; alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxilo, halógeno y/o ciano; arilo o hetarilo, que puede estar substituido en cada caso una o varias veces por alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y/o los anteriores restos citados como substituyentes para alquilo;
- 20 n 1 a 6.
- Restos R¹ preferentes son restos arilo orto, orto'-dialquilsubstituidos, sobre todo aquellos que son también componente del resto A, o cadenas de alquilo lineales, que están unidas al átomo de nitrógeno de imida través de un
- 25 átomo de carbono medio. Ejemplos seleccionados de estos restos R¹ son 2,6-dimetilfenilo, 2,6-diisopropilfenilo, 2,6-diisopropil-4-butilfenilo, 5-undecilo, 7-tridecilo y 9-pentadecilo.
- M significa finalmente hidrógeno, un catión metal alcalino NH₄⁺ o NR₃⁺, siendo especialmente preferentes cationes metálicos alcalinos, como cationes litio, sodio, potasio o cesio.
- Como ejemplos de derivados de rilenos I preferentes cítense derivados de perileno, terrileno y quaterileno.
- 30 Son ejemplos de derivados de rilenos funcionalizados preferentes:
- diimidadas de ácido perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico, ácidos perilentetracarboxílicos, sus sales y anhídridos, monoanhídridos de monoimida de ácido perilentetracarboxílico y productos de condensación de (dianhídridos) de ácido perilentetracarboxílico o monoanhídridos de monoimida de ácido perilentetracarboxílico con α,ω-diaminas aromáticas, en especial con derivados de 1,2-diaminobenceno y 1,8-diaminonaftalina;
- 35 diimidadas de ácido terrilen-3,4,11,12-tetracarboxílico, ácidos terrilentetracarboxílicos, sus sales y anhídridos, monoanhídridos de monoimida de ácido terrilentetracarboxílicos y productos de condensación de (dianhídridos) de ácido terrilentetracarboxílico o monoanhídridos de monoimida de ácido terrilentetracarboxílico con α,ω-diaminas aromáticas, en especial con derivados de 1,2-diaminobenceno y 1,8-diaminonaftalina;
- 40 diimidadas de ácido quaterilen-3,4,13,14-tetracarboxílico, ácidos quaterilentetracarboxílicos, sus sales y anhídridos, monoanhídridos de monoimida de ácido quaterilentetracarboxílico y productos de condensación de (dianhídridos) de ácido quaterilentetracarboxílico o monoanhídridos de monoimida de ácido quaterilentetracarboxílico con α,ω-diaminas aromáticas, en especial con derivados de 1,2-diaminobenceno y 1,8-diaminonaftalina;
- 45 imidas de ácido perilen-3,4-dicarboxílico y ácidos perilencarboxílicos, sus sales, anhídridos y productos de condensación con α,ω-diaminas aromáticas, en especial con derivados de 1,2-diaminobenceno y 1,8-diaminonaftalina;

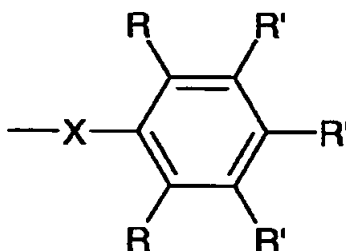
imidias de ácido tertrilen-3,4-dicarboxílico y ácidos tertrilendicarboxílicos, sus sales, anhídridos y productos de condensación con α,ω -diaminas aromáticas, en especial con derivados de 1,2-diaminobenceno y 1,8-diaminonaftalina;

- 5 imidas de ácido quatertrilen-3,4-dicarboxílico y ácidos quatertrilendicarboxílicos, sus sales, anhídridos y productos de condensación con α,ω -diaminas aromáticas, en especial con derivados de 1,2-diaminobenceno y 1,8-diaminonaftalina.

En el caso de los productos de condensación de ácidos rilentetracarboxílicos, o bien de dianhídridos de ácido rilentetracarboxílico, se puede tratar de productos de mono- o dicondensación. Los productos de dicondensación se pueden presentar en forma simétrica o asimétrica, por regla general se presentan mezclas de ambas formas.

- 10 Son especialmente preferentes las citadas diimidias de ácido rilentetracarboxílico e imidas de ácido rilendicarboxílico, siendo muy especialmente preferentes las diimidias de ácido rilentetracarboxílico.

Los derivados de rilenos según la invención están substituidos por al menos un resto A de la fórmula



- 15 Los restos (tio)fenoxi A están substituidos en ambas posiciones orto por restos R. Ambos restos R pueden ser iguales o diferentes, pero preferentemente son iguales.

Los restos (tio)fenoxi A pueden estar substituidos también en una, dos o tres posiciones de anillo adicionales por restos R' iguales o desiguales, diferentes a hidrógeno. En este caso es preferente una substitución adicional en la posición para.

- 20 En el caso de los restos R se puede tratar, como se ha indicado inicialmente, de restos alquilo (i) y restos cicloalquilo (ii), pudiendo presentar a lo sumo uno de los restos en la posición 1 un átomo de carbono terciario, pero no presentando preferentemente ningún resto en posición 1 un átomo de carbono terciario, restos arilo o heterilo (iii), que pueden estar unidos a través de una agrupación -O-, -S- o -NR²- al resto (tio)fenoxi (iv), o de los substituyentes (v).

- 25 Posibles restos R' corresponden a los restos R, pudiendo presentar restos alquilo y restos cicloalquilo en este caso átomos de carbono terciarios en posición 1 sin limitación.

En este caso, restos R' preferentes son restos alquilo, cicloalquilo y fenilo, sobre todo los restos alquilo R' con átomo de carbono secundario o primario en posición 1, así como metilo, y los restos cicloalquilo R' con átomo de carbono secundario en la posición 1, debiéndose poner de relieve los restos alquilo y cicloalquilo con átomo de carbono secundario en la posición 1.

- 30 A continuación se alistan ejemplos de restos R y R', así como R² a R³, que se presentan en las fórmulas según la invención.

Son ejemplos de restos R muy especialmente preferentes:

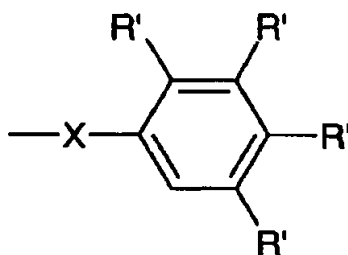
- 35 2,6-dimetilfenoxi, 2,6-dietilfenoxi, 2,6-diisopropilfenoxi, 2,6-di(2-butil)fenoxi, 2,6-di(n-butil)fenoxi, 2,6-di(2-hexil)fenoxi, 2,6-di(n-hexil)fenoxi, 2,6-di(2-dodecil)fenoxi, 2,6-di(n-dodecil)fenoxi, 2,6-diciclohexilfenoxi, 2,6-difenilfenoxi, 2,6-dimetil-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-dietil-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-diisopropil-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-butil)fenoxi, 2,4,6-tri(n-butil)fenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-difenil-4-(n-butil)fenoxi, 2,6-dimetil-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-dietil-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-diisopropil-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-difenil-4-(n-nonil)fenoxi, 2,6-dimetil-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-diisopropil-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-

5 octadecil)fenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(n-octadecil)fenoxi, 2,6-dimetil-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-dietil-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-diisopropil-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-di(n-butil)-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-difenil-4-(terc-butil)fenoxi, 2,6-dimetil-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-dietil-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-diisopropil-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(terc-octil)fenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(terc-octil)fenoxi y 2,6-difenil-4-(terc-octil)-fenoxi;

10 2,6-dimetiltiofenoxi, 2,6-dietiltiofenoxi, 2,6-diisopropiltiofenoxi, 2,6-di(2-butil)tiofenoxi, 2,6-di(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-hexil)tiofenoxi, 2,6-di(n-hexil)tiofenoxi, 2,6-di(3-dodecil)tiofenoxi, 2,6-di(n-dodecil)tiofenoxi, 2,6-diciclohexiltiofenoxi, 2,6-difeniltiofenoxi, 2,6-dimetil-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-dietil-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-diisopropil-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,4,6-tri(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-difenil-4-(n-butil)tiofenoxi, 2,6-di-metil-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-dietil-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-diisopropil-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-difenil-4-(n-nonil)tiofenoxi, 2,6-(dimetil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-(dietil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-(dietil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-diisopropil-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(n-octadecil)tiofenoxi, 2,6-dimetil-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-dietil-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-diisopropil-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-difenil-4-(terc-butil)tiofenoxi, 2,6-dimetil-4-(terc-octil)-tiofenoxi, 2,6-dietil-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-diisopropil-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-di(2-butil)-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-di(n-butil)-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-di(2-hexil)-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-di(n-hexil)-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-di(2-dodecil)-4-(terc-octil)tiofenoxi, 2,6-di(n-dodecil)-4-(terc-octil)-tiofenoxi, 2,6-diciclohexil-4-(terc-octil)tiofenoxi y 2,6-difenil-4-(terc-octil)tiofenoxi.

30 Además de los restos A según la invención, los derivados de rileno la pueden portar otros sustituyentes en el esqueleto de rileno.

Otros posibles sustituyentes son, por ejemplo, restos (tio)fenoxi Y



que no están sustituidos en al menos una posición orto, y preferentemente no portan absolutamente ningún sustituyente (R' = H).

35 Otros posibles sustituyentes son átomos de halógeno, como flúor, cloro, bromo o yodo, sobre todo cloro o bromo. Por regla general están contenidos átomos de halógeno en los derivados de rileno si la sustitución de átomos de halógeno introducidos en el esqueleto de rileno en primer lugar por los restos A (o Y) no se ha efectuado completamente.

Finalmente, los derivados de rileno la pueden estar sustituidos también por grupos amino cíclicos P.

40 En el caso de sustituyentes P se trata de un anillo enlazado a través de un átomo de nitrógeno, de 5 a 9 eslabones, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂-, -CO- y/o -SO₂-, en las que pueden estar condensados uno o dos anillos insaturados o saturados de 4 a 8 eslabones, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida igualmente por estas agrupaciones y/o -N=, pudiendo estar sustituido el sistema de anillo total una o varias veces por:

45 alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar sustituido una o varias veces por arilo, que puede estar sustituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono.

5 P significa preferentemente un anillo de 5 a 7 eslabones unido a través de un átomo de nitrógeno, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones, -O-, -S-, -NR₂-, -CO- y/o -SO₂-, en las que pueden estar condensados uno o dos anillos insaturados o saturados de 4 a 8 eslabones, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida igualmente por estas agrupaciones y/o -N=, pudiendo estar substituido el sistema de anillo total una o varias veces por alquilo con 1 a 24 átomos de carbono, que puede estar substituido por arilo, que puede portar alquilo con 1 a 18 átomos de carbono como substituyentes.

Restos P especialmente preferentes se basan en las aminas cíclicas piperidina, pirrolidina, piperazina, morfolina y tiomorfolina (1,4-tiazina), siendo preferentes las piperidinas, pirrolidinas, piperazinas y morfolininas, y especialmente preferentes las piperidinas.

10 Las aminas básicas cíclicas pueden estar modificadas químicamente, pero preferentemente no están modificadas. En particular cítense como ejemplos de aminas básicas modificadas químicamente:

15 piperidina, 2- y 3-metilpiperidina, 6-etilpiperidina, 2,6- y 3,5-dimetilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-bencilpiperidina, 4-fenilpiperidina, piperidin-4-ol, ácido piperidin-4-carboxílico, piperidin-4-carboxilato de metilo, piperidin-4-carboxilato de etilo, amida de ácido piperidin-4-carboxílico, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ona, 2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-ilamina, decahidroquinolina y decahidroisoquinolina;

20 pirrolidina, 2-metilpirrolidina, 2,5-dimetilpirrolidina, 2,5-dietilpirrolidina, tropanol, pirrolidin-2-carboxilato de metilo, pirrolidin-2-carboxilato de etilo, pirrolidin-2-carboxilato de bencilo, amida de ácido pirrolidin-2-carboxílico, ácido 2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-3-carboxílico, 2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-3-carboxilato de metilo, 2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-3-carboxilato de etilo, 2,2,5,5-tetrametilpirrolidin-2-carboxilato de bencilo, pirrolidin-3-ilamina, (2,6-dimetilfenil)pirrolidin-2-ilmetilamina, (2,6-diisopropilfenil)pirrolidin-2-ilmetilamina y dodecahidrocarbazol;

25 piperazina, dicetopiperazina, 1-bencilpiperazina, 1-feniletilpiperazina, 1-ciclohexilpiperazina, 1-fenilpiperazina, 1-(2,4-dimetilfenil)piperazina, 1-(2-, 3- y 4-metoxifenil)piperazina, 1-(2-, 3- y 4-etoxifenil)piperazina, 1-(2-, 3- y 4-fluorfenil)piperazina, 1-(2-, 3- y 4-clorofenil)piperazina, 1-(2-, 3- y 4-bromofenil)-piperazina, 1-, 2- y 3-piridin-2-ilpiperazina y 1-benzo[1,3]dioxol-4-ilmetilpiperazina;

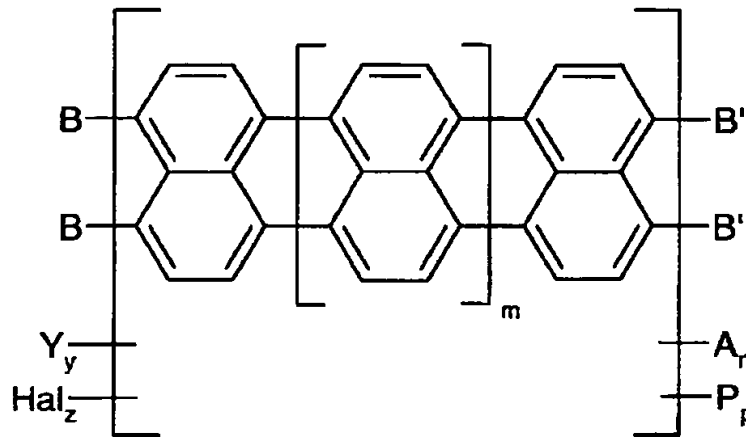
30 morfolina, 2,6-dimetilmorfolina, 3,3,5,5-tetrametilmorfolina, morfolin-2- y -3-ilmetanol, ácido morfolin-2- y -3-ilacético, morfolin-2- y -3-ilacetato de metilo, morfolin-2- y -3-ilacetato de etilo, 3-morfolin-3-ilpropionato de metilo, 2-morfolin-3-propionato de etilo, 3-morfolin-3-ilpropionato de terc-butilo, morfolin-2- y -3-ilacetamida, amida de ácido 3-morfolin-3-il-propiónico, 3-bencilmorfolina, 3-metil-2-fenilmorfolina, 2- y 3-fenilmorfolina, 2-(4-metoxifenil)morfolina, 2-(4-trifluormetilfenil)morfolina, 2-(4-clorofenil)-morfolina, 2-(3,5-diclorofenil)morfolina, ácido morfolin-2- y -3-carboxílico, morfolin-3-carboxilato de metilo, 3-piridin-3-ilmorfolina, 5-fenilmorfolin-2-ona, 2-morfolin-2-iletilamida y fenoxazina;

35 tiomorfolina, 2- y 3-feniltiomorfolina, 2- y 3-(4-metoxifenil)tiomorfolina, 2- y 3-(4-fluorfenil)tiomorfolina, 2- y 3-(4-trifluormetilfenil)tiomorfolina, 2- y 3-(2-clorofenil)tiomorfolina, 4-(2-aminoetil)tiomorfolina, 3-piridin-3-iltiomorfolina, ácido 3-tiomorfolincarboxílico, ácido 6,6-dimetil-5-oxo-3-tiomorfolincarboxílico, 3-tiomorfolinona y 2-metiltiomorfolin-3-ona, así como los óxidos y dióxidos de tiomorfolina.

Mediante introducción de los substituyentes P se puede provocar un desplazamiento batocrómico adicional de la absorción de derivados de rileno la.

40 La substitución de derivados de rileno la por los restos indicados anteriormente se explicará más detalladamente en el ejemplo de derivados de perileno, terrileno y quaterileno.

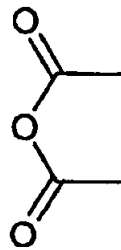
De este modo, los derivados de perileno, terrileno y quaterileno según la invención corresponden a la fórmula la



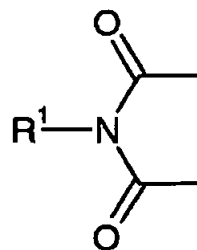
la

con

B unidos entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b)



(a)



(b)

5

ambos hidrógeno o un resto -COOM, o uno de ambos restos un resto A o Hal, y el otro resto hidrógeno;

B' independientemente de B unidos entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b), o ambos hidrógeno o un resto -COOM.

10 Las variables n (número de sustituyentes A), p (número de restos amino cíclicos P), y (número de restos (tio)fenoxi Y), y z (número de átomos de halógeno Hal), tienen en este caso el siguiente significado para los derivados de rileno la aislados:

derivados de perileno la (m = 0):

n 1 a 4,

15 p 0 a 2, siendo $n + p \leq 4$;

y 0 a 4, siendo $n + p + y \leq 4$;

z 0 a 4, siendo $n + p + y + z \leq 6$;

derivados de terrileno la (m = 1):

n 1 a 6,

20 p 0 a 3, siendo $n + p \leq 6$;

y 0 a 3, siendo $n + p + y \leq 6$;
 z 0 a 5, siendo $n + p + y + z \leq 8$;

derivados de quaterileno la ($m = 2$):

5 n 1 a 8;
 p 0 a 5, siendo $n + p \leq 8$;
 y 0 a 5, siendo $n + p + y \leq 8$;
 z 0 a 6, siendo $n + p + y + z \leq 10$.

Son especialmente preferentes los siguientes significados de variables n, p, y y z:

derivados de perileno la ($m = 0$):

10 n 1 o 2;
 p 0;
 y 0;
 z 0;

derivados de terrileno la ($m = 1$):

15 n 1 a 4;
 p 0;
 y 0;
 z 0 a 3, siendo válido: $n + z \leq 4$;

derivados de quaterileno la ($m = 2$):

20 n 1 a 6;
 p 0;
 y 0;
 z 0 a 5, siendo válido: $n + z \leq 6$.

25 Preferentemente, los derivados de ácido perilentetracarboxílico la están substituidos doblemente (sobre todo en posición 1,7 o 1,6) o cuatro veces (sobre todo en posición 1,6,7,12), y contienen preferentemente 2 restos A. En el caso de derivados de ácido perilendicarboxílico la es posible una substitución adicional de peri-posición (posición 9), en especial por un resto A o un átomo de halógeno.

30 Los derivados de ácido terrilentetracarboxílico la están substituidos preferentemente cuatro veces (sobre todo en posición 1,6,9,14), y contienen en especial al menos 2 restos A. También en el caso de derivados de ácido terrilendicarboxílico es posible una peri-substitución (posición 11) sobre todo por un átomo de halógeno.

Finalmente, los derivados de ácido quaterilentetracarboxílico están substituidos preferentemente cuatro veces (sobre todo en posición 1,6,11,16), o seis veces (sobre todo en posición 1,6,8,11,16,18 o 1,6,8,11,16,19), y contienen preferentemente 4 restos A. A su vez, adicionalmente es posible peri-substitución (posición 13), en especial por un átomo de halógeno, en el caso de derivados de ácido quaterilendicarboxílico.

Los derivados de rileno la se producen frecuentemente en forma de mezclas de productos con diferente grado de sustitución, en los que los productos citados explícitamente con anterioridad suponen respectivamente la fracción principal.

5 Derivados de rileno la especialmente preferentes son las diimidias de ácido perilen, terrilen y quaterilendicarboxílico, y las imidas de ácido perilen, terrilen y quaterilendicarboxílico, siendo muy especialmente preferentes diimidias de ácido rilentetacarboxílico.

10 En especial son preferentes diimidias y monoimidias la que están substituidas en los átomos de nitrógeno de imida por restos arilo, que presentan igualmente una disubstitución orto, orto', es decir, en especial que corresponden los restos fenilo contenidos en los restos A, ya que estos derivados de rileno la muestran bandas de absorción especialmente abruptas.

Finalmente, como ejemplos de restos R, R¹ y R¹ que se presentan en las fórmulas según la invención, así como sus substituyentes, cítense en particular:

15 metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, terc-butilo, pentilo, isopentilo, neopentilo, terc-pentilo, hexilo, 2-metilpentilo, heptilo, 1-etilpentilo, octilo, 2-etilhexilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo, isodecilo, undecilo, dodecilo, tridecilo, isotridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, nonadecilo y eicosilo (las anteriores denominaciones isooctilo, isononilo, isodecilo e isotridecilo son denominaciones triviales, y proceden de los alcoholes obtenidos tras la oxosíntesis);

20 2-metoxietilo, 2-etoxietilo, 2-propoxietilo, 2-isopropoxietilo, 2-butoxietilo, 2- y 3-metoxipropilo, 2- y 3-etoxipropilo, 2- y 3-propoxipropilo, 2- y 3-butoxipropilo, 2- y 4-metoxibutilo, 2- y 4-etoxibutilo, 2- y 4-propoxibutilo, 3,6-dioxaheptilo, 3,6-dioxaoctilo, 4,8-dioxanonilo, 3,7-dioxaoctilo, 3,7-dioxanonilo, 4,7-dioxaoctilo, 4,7-dioxanonilo, 2- y 4-butoxibutilo, 4,8-dioxadecilo, 3,6,9-trioxadecilo, 2,6,9-trioxaundecilo, 3,6,9-trioxadodecilo, 3,6,9,12-tetraoxatridecilo y 3,6,9,12-tetraoxatetradecilo;

25 2-metiltioetilo, 2-etiltioetilo, 2-propiltioetilo, 2-isopropiltioetilo, 2-butiltioetilo, 2- y 3-metiltiopropilo, 2- y 3-etiltiopropilo, 2- y 3-propiltiopropilo, 2- y 3-butiltiopropilo, 2- y 4-metiltiobutilo, 2- y 4-etiltiobutilo, 2- y 4-propiltiobutilo, 3,6-ditiaheptilo, 3,6-ditiaoctilo, 4,8-ditianonilo, 3,7-ditiaoctilo, 3,7-ditianonilo, 2- y 4-butiltiobutilo, 4,8-ditiadecilo, 3,6,9-tritiadecilo, 3,6,9-tritiaundecilo, 3,6,9-tritiadodecilo, 3,6,9,12-tetratiadecilo y 3,6,9,12-tetratiatetradecilo;

30 2-monometil- y 2-monoetilaminoetilo, 2-dimetilaminoetilo, 2- y 3-dimetilaminopropilo, 3-monoisopropilaminopropilo, 2- y 4-monopropilaminobutilo, 2- y 4-dimetilaminobutilo, 6-metil-3,6-diazaheptilo, 3,6-dimetil-3,6-diazaheptilo, 3,6-diazaoctilo, 3,6-dimetil-3,6-diazaoctilo, 9-metil-3,6,9-triazadecilo, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazadecilo, 3,6,9-triazaundecilo, 3,6,9-trimetil-3,6,9-triazaundecilo, 12-metil-3,6,9,12-tetraazatridecilo y 3,6,9,12-tetrametil-3,6,9,12-tetraazatridecilo;

(1-etiletiliden)aminoetileno, (1-etiletiliden)aminopropileno, (1-etiletiliden)-aminobutileno, (1-etiletiliden)aminodocileno y (1-etiletiliden)aminododecileno;

35 propan-2-on-1-ilo, butan-3-on-1-ilo, butan-3-on-2-ilo y 2-etilpentan-3-on-1-ilo;

2-metilsulfoxidoetilo, 2-etilsulfoxidoetilo, 2-propilsulfoxidoetilo, 2-isopropilsulfoxidoetilo, 2-butilsulfoxidoetilo, 2- y 3-metilsulfoxidopropilo, 2- y 3-etilsulfoxidopropilo, 2- y 3-propilsulfoxidopropilo, 2- y 3-butilsulfoxidopropilo, 2- y 4-metilsulfoxidobutilo, 2- y 4-etilsulfoxidobutilo, 2- y 4-propilsulfoxidobutilo y 4-butilsulfoxidobutilo;

40 2-metilsulfonietilo, 2-etilsulfonietilo, 2-propilsulfonietilo, 2-isopropilsulfonietilo, 2-butilsulfonietilo, 2- y 3-metilsulfonilpropilo, 2- y 3-etilsulfonilpropilo, 2- y 3-propilsulfonilpropilo, 2- y 3-butilsulfonilpropilo, 2- y 4-metilsulfonilbutilo, 2- y 4-etilsulfonilbutilo, 2- y 4-propilsulfonilbutilo y 4-butilsulfonilbutilo;

carboximetilo, 2-carboxietilo, 3-carboxipropilo, 4-carboxibutilo, 5-carboxipentilo, 6-carboxihexilo, 8-carboxioctilo, 10-carboxidecilo, 12-carboxidodecilo y 14-carboxitetradecilo;

45 sulfometilo, 2-sulfoetilo, 3-sulfopropilo, 4-sulfobutilo, 5-sulfopentilo, 6-sulfohexilo, 8-sulfooctilo, 10-sulfodecilo, 12-sulfododecilo y 14-sulfotetradecilo;

2-hidroxi-etilo, 2- y 3-hidroxi-propilo, 1-hidroxi-prop-2-ilo, 3- y 4-hidroxi-butilo, 1-hidroxi-but-2-ilo y 8-hidroxi-4-oxa-octilo;

- 2-cianoetilo, 3-cianopropilo, 3- y 4-cianobutilo, 2-metil-3-etil-3-cianopropilo, 7-ciano-7-etilheptilo y 4-metil-7-metil-7-cianoheptilo;
- 2-cloroetilo, 2- y 3-cloropropilo, 2-, 3- y 4-clorobutilo, 2-bromometilo, 2- y 3-bromopropilo, y 2-, 3- y 4-bromobutilo;
- 5 2-nitroetilo, 2- y 3-nitropropilo y 2-, 3- y 4-nitrobutilo;
- metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, sec-butoxi, terc-butoxi, pentoxi, isopentoxi, neopentoxi, terc-pentoxi y hexoxi;
- metiltio, etiltio, propiltio, isopropiltio, butiltio, isobutiltio, sec-butiltio, terc-butiltio, pentiltio, isopentiltio, neopentiltio, terc-pentiltio y hexiltio;
- 10 etinilo, 1- y 2-propinilo, 1-, 2- y 3-butinilo, 1-, 2-, 3- y 4-pentinilo, 1-, 2-, 3-, 4- y 5-hexinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- y 9-decinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- y 11-dodecinilo, y 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- y 17-octadecinilo;
- etenilo, 1- y 2-propenilo, 1-, 2- y 3-butenilo, 1-, 2-, 3- y 4-pentenilo, 1-, 2-, 3-, 4- y 5-hexenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8- y 9-decenilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10- y 11-dodecenilo, y 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7-, 8-, 9-, 10-, 11-, 12-, 13-, 14-, 15-, 16- y 17-octadecenilo;
- 15 metilamino, etilamino, propilamino, isopropilamino, butilamino, isobutilamino, pentilamino, hexilamino, dimetilamino, metiletilamino, dietilamino, dipropilamino, diisopropilamino, dibutilamino, diisobutilamino, dipentilamino, dihexilamino, dicitlopentilamino, dicitlohexilamino, dicitloheptilamino, difenilamino y dibencilamino;
- 20 formilamino, acetilamino, propionilamino y benzoilamino;
- carbamoilo, metilaminocarbonilo, etilaminocarbonilo, propilaminocarbonilo, butilaminocarbonilo, pentilaminocarbonilo, hexilaminocarbonilo, heptilaminocarbonilo, octilaminocarbonilo, nonilaminocarbonilo, decilaminocarbonilo y fenilaminocarbonilo;
- 25 aminosulfonilo, N,N-dimetilaminosulfonilo, N,N-dietilaminosulfonilo, N-metil-N-etilaminosulfonilo, N-metil-N-dodecilaminosulfonilo, N-dodecilaminosulfonilo, (N,N-dimetilamino)etilaminosulfonilo, N,N-(propoxietilo)dodecilaminosulfonilo, N,N-difenilaminosulfonilo, N,N-(4-terc-butilfenil)octadecilaminosulfonilo y N,N-bis(4-clorofenil)aminosulfonilo;
- metoxicarbonilo, etoxicarbonilo, propoxicarbonilo, isopropoxicarbonilo, hexoxicarbonilo, dodeciloxicarbonilo, octadeciloxicarbonilo, fenoxicarbonilo, (4-terc-butyl-fenoxi)carbonilo y (4-clorofenoxi)carbonilo);
- 30 metilsulfonilo, etoxisulfonilo, propoxisulfonilo, isopropoxisulfonilo, butoxisulfonilo, isobutoxisulfonilo, terc-butoxisulfonilo, hexoxisulfonilo, dodeciloxisulfonilo, octadeciloxisulfonilo, fenoxisulfonilo, 1- y 2-naftiloxisulfonilo, (4-terc-butylfenoxi)-sulfonilo y (4-clorofenoxi)sulfonilo;
- difenilfosfino, di-(o-tolil)fosfino y óxido de difenilfosfina;
- cloro, bromo y yodo;
- 35 fenilazo, 2-naftilazo, 2-piridilazo y 2-pirimidilazo;
- ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, 2- y 3-metilciclopentilo, 2- y 3-etilciclopentilo, ciclohexilo, 2-, 3- y 4-metilciclohexilo, 2-, 3- y 4-etilciclohexilo, 3- y 4-propilciclohexilo, 3- y 4-isopropilciclohexilo, 3- y 4-butilciclohexilo, 3- y 4-sec-butilciclohexilo, 3- y 4-terc-butilciclohexilo, cicloheptilo, 2-, 3- y 4-metilcicloheptilo, 2-, 3- y 4-etilcicloheptilo, 3- y 4-propilcicloheptilo, 3- y 4-isopropilcicloheptilo, 3- y 4-butilcicloheptilo, 3- y 4-sec-butilcicloheptilo, 3- y 4-terc-butilcicloheptilo, ciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-metilciclooctilo, 2-, 3-, 4- y 5-etilciclooctilo, y 3-, 4- y 5-propilciclooctilo; 3- y 4-hidroxiciclohexilo, 3- y 4-nitrociclohexilo y 3- y 4-clorociclohexilo;
- 1-, 2- y 3-ciclopentenilo, 1-, 2-, 3- y 4-ciclohexenilo, 1-, 2- y 3-cicloheptenilo y 1-, 2-, 3- y 4-ciclooctenilo;
- 45 2-dioxanilo, 1-morfolinilo, 1-tiomorfolinilo, 2- y 3-tetrahidrofurilo, 1-, 2- y 3-pirrolidinilo, 1-piperazilo, 1-dicetopiperazilo y 1-, 2-, 3- y 4-piperidilo;

fenilo, 2-naftilo, 2- y 3-pirrido, 2-, 3- y 4-piridilo, 2-, 4- y 5-pirimidilo, 3-, 4- y 5-pirazolilo, 2-, 4- y 5-imidazolilo, 2-, 4- y 5-tiazolilo, 3-(1,2,4-triazilo), 2-(1,3,5-triazilo), 6-quinaldilo, 3-, 5-, 6- y 8-quinolinilo, 2-benzoxazolilo, 2-benzotiazolilo, 5-benzotiadiazolilo, 2- y 5-benzimidazolilo y 1- y 5-isoquinolilo;

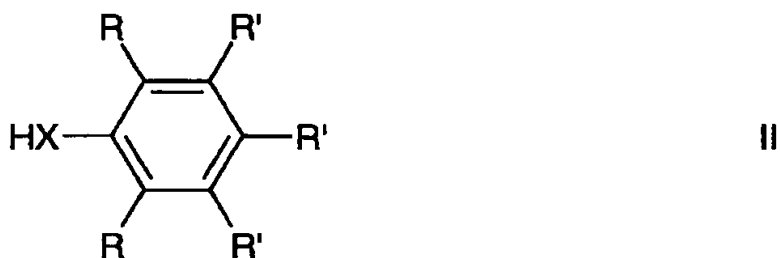
5 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- y 7-indolilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- y 7-isoindolilo, 5-(4-metilisoindolilo), 5-(4-fenilisoindolilo), 1-, 2-, 4-, 6-, 7- y 8-(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo), 3-(5-fenil)-(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo), 5-(3-dodecil-(1,2,3,4-tetrahidroisoquinolinilo), 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-(1,2,3,4-tetrahidroquinolinilo), y 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- y 8-cromanilo, 2-, 4- y 7-quinolinilo, 2-(4-fenilquinolinilo) y 2-(5-etilquinolinilo);

10 2-, 3- y 4-metilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dimetilfenilo, 2,4,6-trimetilfenilo, 2-, 3- y 4-etilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dietilfenilo, 2,4,6-trietilfenilo, 2-, 3- y 4-propilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dipropilfenilo, 2,4,6-tripropilfenilo, 2-, 3- y 4-isopropilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-diisopropilfenilo, 2,4,6-tributilfenilo, 2-, 3- y 4-isobutilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-diisobutilfenilo, 2,4,6-triisobutilfenilo, 2-, 3- y 4-sec-butilfenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-di-sec-butilfenilo y 2,4,6-tri-sec-butilfenilo; 2-, 3- y 4-metoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dimetoxifenilo, 2,4,6-trimetoxifenilo, 2-, 3- y 4-etoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dietoxifenilo, 2,4,6-trietoxifenilo, 2-, 3- y 4-propoxifenilo, 2,4-, 3,5- y 2,6-dipropoxifenilo, 2-, 3- y 4-isopropoxifenilo, 2,4- y 2,6-diisopropoxifenilo y 2-, 3- y 4-butoxifenilo; 2-, 3- y 4-clorofenilo y 2,4-, 3,5- y 2,6-diclorofenilo; 2-, 3- y 4-hidroxifenilo, y 2,4-, 3,5- y 2,6-dihidroxifenilo; 2-, 3- y 4-cianofenilo; 3- y 4-carboxifenilo; 3- y 4-carboxamidofenilo, 3- y 4-N-metilcarboxamidofenilo y 3- y 4-N-etilcarboxamidofenilo; 3- y 4-acetilaminofenilo, 3- y 4-propionilaminofenilo y 3- y 4-butilaminofenilo; 3- y 4-N-fenilaminofenilo, 3- y 4-N-(o-tolil)aminofenilo, 3- y 4-N-(m-tolil)aminofenilo y 3- y 4-(p-tolil)aminofenilo; 3- y 4-(2-piridil)aminofenilo, 3- y 4-(3-piridil)aminofenilo, 3- y 4-(4-piridil)aminofenilo, 3- y 4-(2-pirimidil)aminofenilo y 4-(4-pirimidil)aminofenilo;

4-fenilazofenilo, 4-(1-naftilazo)fenilo, 4-(2-naftilazo)fenilo, 4-(4-naftilazo)fenilo, 4-(2-pirilazo)fenilo, 4-(3-piridilazo)fenilo, 4-(4-piridilazo)fenilo, 4-(2-pirimidilazo)fenilo, 4-(4-pirimidilazo)fenilo y 4-(5-pirimidilazo)fenilo;

fenoxi, feniltio, 2-naftoxi, 2-naftiltio, 2-, 3- y 4-piridiloxi, 2-, 3- y 4-piridiltio, 2-, 4- y 5-pirimidiloxi y 2-, 4- y 5-pirimidiltio.

25 Los sustituyentes A que caracterizan los derivados de rileno la según la invención se pueden introducir en el esqueleto de rileno ventajosamente mediante reacción de los correspondientes derivados de rileno halogenados (preferentemente los clorados, o sobre todo bromados) con (tio)fenoles orto, orto'-disustituídos HA de la fórmula general II



30 Esta reacción se efectúa convenientemente en presencia de una base y de un disolvente no nucleófilo.

No obstante, el (tio)fenol HA se puede transformar en el (tio)fenolato también de antemano. En este caso se puede prescindir de la presencia de base en el caso de sustitución nucleófila.

Mediante sustitución de halógeno incompleta se pueden obtener de este modo también derivados de rileno, que portan tanto los restos A, como también átomos de halógeno, como sustituyentes en el sistema de anillo.

35 La sustitución nucleófila en los derivados de rileno halogenados ofrece también la posibilidad de obtener derivados de rileno la, que presentan otros sustituyentes adicionales, además de los restos A.

De este modo se pueden obtener derivados de rileno la, que portan como sustituyentes tanto los restos A, como también otros restos (tio)fenoxi Y, que no presentan disustitución orto, orto', fácilmente mediante an(tio)fenoxilado con un (tio)fenol HA o HY y reacción complementaria respectivamente con el otro (tio)fenol HY, o bien HA, o también reacción paralela con ambos (tio)fenoles.

40

Derivados de rileno la, que presentan como sustituyentes adicionales grupos amino cíclicos P, se pueden obtener análogamente, es decir, mediante an(tio)fenoxilado con el (tio)fenol HA orto, orto'-disustituido, y reacción complementaria con una amina HP, o en primer lugar reacción parcial con la amina HP, y después (tio)fenoxilado complementario, o bien mediante reacción paralela del derivado de rileno halogenado con HA y HP.

- 5 Naturalmente, los derivados de rileno la, que presentan combinaciones de al menos 3 sustituyentes diferentes, se pueden obtener de manera correspondiente.

La reacción de derivados de rileno halogenados con el (tio)fenol HA se describe más detalladamente a continuación en el ejemplo de diimidias de ácido perilen-, terrilen- y quaterrilentetracarboxílico y monoimidias de ácido perrilen, terilen y quaterrilendicarboxílico (a continuación llamadas "imidias de ácido rilencarboxílico").

- 10 Como disolvente no nucleófilo, para esta reacción son apropiados sobre todo disolventes polares apróticos, en especial amidias de ácido carboxílico alifáticos (preferentemente amidias de ácido N,N-di-alquilo con 1 a 4 átomos de carbono-carboxílico con 1 a 4 átomos de carbono) y lactamas, como dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, dimetilbutiramida y N-metilpirrolidona.

- 15 Como disolvente no nucleófilo se pueden emplear también disolventes apolares apróticos, pero estos disolventes no son preferentes. A modo de ejemplo cítense hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno y xileno.

Naturalmente se pueden emplear también mezclas de disolventes.

La cantidad de disolvente depende de la solubilidad del derivado de rileno halogenado. Por regla general se requieren 2 a 200 ml, en especial 3 a 150 ml de disolvente por g de derivado de rileno halogenado.

- 20 Como base son apropiadas sobre todo bases inorgánicas y orgánicas que contienen metales alcalinos o alcalinotérreos, siendo especialmente apropiadas las bases que contienen metales alcalinos. Son ejemplos de bases inorgánicas carbonatos e hidrogenocarbonatos, hidróxidos, hidruros y amidias de metales alcalinos y alcalinotérreos, son ejemplos de bases orgánicas alcoholatos (en especial los alcoholatos con 1 a 10 átomos de carbono, sobre todo terc-alcoholatos con 4 a 6 átomos de carbono), (fenil)alquilamidias (en especial las bis(alquilo con 1 a 4 átomos de carbono)amidias) y trifenilmetilmetalatos a base de metales alcalinos y alcalinotérreos. Bases preferentes son los carbonatos e hidrogenocarbonatos, siendo especialmente preferentes los carbonatos. Metales alcalinos preferentes son litio, sodio, potasio y cesio, metales alcalinotérreos especialmente apropiados son magnesio y calcio.

- 25 Como ejemplos de bases que contienen metal cítense en particular: carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato de cesio; hidrogenocarbonato sódico e hidrogenocarbonato potásico; hidróxido de litio, hidróxido sódico, hidróxido potásico e hidróxido de cesio; hidruro de litio, hidruro sódico e hidruro potásico; amida de litio, amida sódica y amida potásica; metilato de litio, metilato sódico, metilato potásico, etilato de litio, etilato sódico, etilato potásico, isopropilato sódico, isopropilato potásico, terc-butilato sódico, terc-butilato potásico, (1,1-dimetil)octilato de litio, (1,1-dimetil)octilato sódico y (1,1-dimetil)octilato potásico; dimetilamida de litio, dietilamida de litio, diisopropilamida de litio, diisopropilamida sódica, hexametildisilazida de litio, hexametildisilazida sódica, hexametildisilazida potásica, trifenilmetillitio, trifenilmetilsodio y trifenilmetilpotasio.

- 35 Además de estas bases que contienen metal, también son apropiadas las bases puramente orgánicas nitrogenadas.

- 30 Son ejemplos apropiados a tal efecto alquilaminas, en especial tri(alquilo con 1 a 6 átomos de carbono)aminas, como trietilamina, tripropilamina y tributilamina, alcoholaminas, en especial mono-, di- y tri(alcohol con 2 a 4 átomos de carbono)aminas, como mono-, di- y trietanolamina, y bases heterocíclicas, como piridina, 4-(N,N-dimetilamino)piridina, (4-pirrolidino)piridina, N-metilpiperidina, N-metilpiperidona, N-metilmorfolina, N-metil-2-pirrolidona, pirimidina, quinolina, isoquinolina, quinaldina, diazabicyclooctano (DABCO), diazabicyclononas (DBN) y diazabicycloundeceno (DBU).

Naturalmente, también se pueden emplear mezclas de bases.

Bases muy especialmente preferentes son carbonato de litio, carbonato sódico, carbonato potásico y carbonato de cesio.

- 45 Por regla general se requieren al menos 0,4 equivalentes de base por mol de (tio)fenol HA. Cantidades de empleo especialmente apropiadas ascienden a 0,4 hasta 3, en especial 0,4 a 1,2 equivalentes por mol de HA para las bases metálicas. En el caso de bases puramente orgánicas, la cantidad de empleo se sitúa preferentemente en 0,4 a 10, de modo especialmente preferente en 0,4 a 3 equivalentes por mol de HA. Si se emplea la base orgánica simultáneamente como disolvente, que puede ser el caso, en especial, en bases heterocíclicas, una limitación cuantitativa es naturalmente innecesaria.

50

La reacción se puede efectuar en presencia de catalizadores de transferencia de fases.

5 Como catalizadores de transferencia de fases son apropiadas sobre todo sales de amonio cuaternarias y sales de fosfonio, como halogenuros y tetrafluorboratos tetra(alquilo con 1 a 18 átomos de carbono)amónicos, y éteres corona. En el caso de halogenuros se trata generalmente de los fluoruros, cloruros, bromuros y yoduros, siendo preferentes los cloruros y bromuros. En particular, son ejemplos especialmente apropiados: cloruro tetraetilamónico, bromuro tetrabutilamónico, yoduro tetrabutilamónico, tetrafluorborato tetrabutilamónico y cloruro benciltrietilamónico; bromuro de tetrabutilfosfonio y cloruro y bromuro de tetrafenilfosfonio; 18-corona-6, 12-corona-4 y 15-corona-5.

10 Si se emplea un catalizador de transferencia de fases, su cantidad de empleo se sitúa habitualmente en 0,4 a 10, en especial 0,4 a 3 equivalentes por mol de (tio)fenol. Por regla general, por mol de átomo de halógeno a substituir se emplea 1 a 10 moles, preferentemente 1 a 5 moles de (tio)fenol HA. Si se efectúa una substitución parcial de átomos de halógeno, se recomienda reducir la cantidad de (tio)fenol a 1 hasta 1,5, preferentemente 1 a 1,2 moles por mol de átomo de halógeno a substituir.

La temperatura de reacción depende de la reactividad del substrato, y se sitúa en general en el intervalo de 30 a 150°C.

15 El tiempo de reacción asciende habitualmente a 0,5 hasta 96 horas, en especial 2 a 72 horas.

20 Desde el punto de vista técnico del procedimiento se puede proceder de diferentes maneras. Se puede mezclar el reactivo en primer lugar, y después calentar conjuntamente a la temperatura de reacción. En especial para la consecución de grados de substitución más elevados puede ser ventajoso disponer en primer lugar sólo una parte de (tio)fenol HA y la base, y añadir el resto a continuación, en caso dado tras aislamiento intermedio del producto parcialmente (tio)fenoxilado en las posiciones más reactivas.

EL aislamiento de las imidas de ácido rilencarboxílico obtenidas se puede efectuar como sigue en el caso de empleo de bases inorgánicas:

25 en primer lugar se puede separar por filtración las sales inorgánicas producidas, después precipitar mediante adición de alcoholes alifáticos, como metanol, etanol, isopropanol, butanol o monobutiléter de etilenglicol, de agua o de mezclas de agua/alcohol, o mediante evaporación del disolvente, y finalmente separar por filtración la imida de ácido rilencarboxílico la.

No obstante, también se puede separar por filtración las sales inorgánicas junto con la imida de ácido rilencarboxílico la precipitada, y eliminar mediante lavado con agua y/o ácidos inorgánicos diluidos, como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico.

30 En caso deseado, las imidas de ácido rilencarboxílico la obtenidas se pueden someter a una filtración o cromatografía en columna en gel de sílice para la purificación adicional. En este caso sirven como eluyentes en especial hidrocarburos halogenados, como cloruro de metileno y cloroformo, hidrocarburos alifáticos y aromáticos, como ciclohexano, éter de petróleo, benceno, tolueno y xileno, alcoholes alifáticos, como metanol y etanol, y carboxilatos alifáticos, como acetato de etilo, que se emplean preferentemente en forma de mezclas.

35 En el caso de imidas de ácido rilencarboxílicos la sólo parcialmente (tio)fenoxiladas se puede eliminar el halógeno aún contenido si se desea. Esto se puede efectuar ventajosamente, como se describe en la WO-A-02/76988, mediante un deshalogenado reductor catalizado por metal de transición en presencia de un disolvente inerte bajo las condiciones de reacción, o mediante inducción por bases en presencia de un disolvente básico de nitrógeno inerte o aromático.

40 El deshalogenado se puede efectuar antes del aislamiento del producto de reacción en la mezcla de reacción producida en el (tio)fenoxilado. No obstante, en caso deseado el producto de reacción se puede aislar en una etapa intermedia, y purificar adicionalmente en caso dado. El deshalogenado inducido por bases se puede unir directamente al (tio)fenoxilado, empleándose de antemano bases fuertes en mayor cantidad, y calentándose la mezcla de reacción a temperatura más elevada una vez efectuado el (tio)fenoxilado.

45 Para el deshalogenado reductor son apropiados como agentes reductores sobre todo hidruros complejos, en especial borhidruros, como borhidruro sódico, e hidrógeno elemental.

La cantidad de agente reductor asciende generalmente a 1 hasta 8, preferentemente 2 a 5 equivalentes por mol de átomo de halógeno a eliminar, en el caso de hidruros complejos.

En la reducción con hidrógeno se añade hidrógeno hasta que la reacción ha concluido. En este caso se puede trabajar con una presión de hidrógeno de 1 a 100 bar, aunque por regla general será suficiente una presión de hidrógeno de alrededor de 1 bar.

- 5 En el caso de empleo de hidruros complejos como agentes reductores son apropiados como catalizadores de metal de transición en especial compuestos de paladio, como acetato de paladio, dicloro(1,5-ciclooctadien)paladio (II), dicloro[1,1'-bis(difenilfosfina)ferrocen]paladio (II), tri(dibencilidenacetona)dipaladio (0), tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0) y tetraquis(tris-*o*-tolilfosfina)paladio (0).

En el caso de empleo de hidrógeno como agente reductor se pueden emplear igualmente los catalizadores de metal de transición citados anteriormente, pero preferentemente se emplea paladio sobre carbón activo.

- 10 Por regla general se emplea un 0,5 a un 10, preferentemente un 0,5 a un 5 % en moles de catalizador por mol de átomo de halógeno a eliminar.

Como disolvente inerte son apropiados en especial nitrilos de ácido carboxílico alifáticos, como acetonitrilo y propionitrilo, amidas de ácido carboxílico alifáticas, como N,N-dimetilformamida y N,N-dimetilacetamida, y lactamas, como N-metilpirrolidona.

- 15 La cantidad de disolvente asciende generalmente a 10 hasta 100 ml de disolvente por g de imida de ácido rilencarboxílico la a deshalogenar.

En el caso de deshalogenado reductor con hidruros complejos se recomienda trabajar bajo gas de protección.

En el caso de empleo de hidruros complejos, la temperatura de reacción se sitúa habitualmente en el intervalo de 20 a 100°C, y en el caso de reducción con hidrógeno en 20 a 50°C.

- 20 El tiempo de reacción asciende generalmente a 5 hasta 100 h, preferentemente 12 a 60 h.

El deshalogenado reductor se puede efectuar directamente a continuación del (tio)fenoxilado, enfriándose la mezcla de reacción a temperatura ambiente, añadiéndose el agente reductor y el catalizador, y calentándose después la mezcla a la temperatura de reacción deseada. No obstante, en caso deseado se puede aislar en una etapa intermedia, y en caso dado purificar adicionalmente el producto (tio)fenoxilado.

- 25 Para el deshalogenado inducido por bases son apropiados como bases en especial hidróxidos metálicos alcalinos, como hidróxido potásico y sódico, carbonatos metálicos alcalinos, como carbonato de potasio, sodio y cesio, alcoholatos metálicos alcalinos de alcoholes secundarios y terciarios, como isopropilato y terc-butilato de litio, sodio y potasio, así como bases nitrogenadas con impedimento estérico, como DABCO, DBN y DBU.

- 30 Por regla general se emplean 1 a 3, preferentemente 1 a 1,5 equivalentes de base por mol de átomo de halógeno a eliminar.

Como disolventes se emplean los mismos disolventes que en el (tio)fenoxilado.

La cantidad de disolvente asciende convenientemente a 2 hasta 200 ml, en especial 3 a 100 ml por g de imida de ácido rilencarboxílico la a deshalogenar.

La temperatura de reacción se sitúa habitualmente en el intervalo de 50 a 200°C, preferentemente en 60 a 130°C.

- 35 Se recomienda efectuar el deshalogenado bajo gas de protección.

El deshalogenado inducido por bases ha concluido generalmente en 5 a 72 horas, sobre todo en 10 a 48 horas.

Para la obtención de todos los derivados de perileno, terrileno y quaterrileno la funcionalizados según la invención se parte preferentemente de las correspondientes diimidas de ácido rilentetracarboxílico halogenadas, que se describen, por ejemplo, en la WO-A-97/22607, 03/104232 y 96/22332.

- 40 Tras el (tio)fenoxilado, las diimidas se pueden transformar, en caso deseado mediante saponificado, en los dianhídridos de ácido rilentetracarboxílico o los monoanhídridos de monoimida de ácido rilentetracarboxílico la.

Los monoanhídridos de monoimida de ácido rilentetracarboxílico la se pueden descarboxilar para dar las imidas de ácido rilencarboxílico la, a partir de los cuales son accesibles los correspondientes anhídridos de ácido rilencarboxílico la, de nuevo mediante saponificado.

Naturalmente, como se ha descrito anteriormente, también se pueden obtener las imidas de ácido rilendicarboxílico mediante (tio)fenoxilado de las imidas de ácido rilendicarboxílico halogenadas.

5 Los dianhídridos de ácido rilentetracarboxílico la se pueden transformar en los correspondientes productos de di- y monocondensación mediante descarboxilado en los rilenos no funcionalizados la, o mediante reacción con diaminas aromáticas $H_2N-E-NH_2$.

A partir de los monoanhídridos de monoimida de ácido rilentetracarboxílico la son obtenibles finalmente también los correspondientes productos de semicondensación de monoimida de ácido rilentetracarboxílico mediante reacción con diaminas aromáticas $H_2N-E-NH_2$.

10 La consecuencia de este transfuncionalizado se describe en el ejemplo de derivados de terrileno y cuaterrileno en la solicitud de patente alemana precedente 10 2005 021 362.6.

15 Finalmente, las diimidas de ácido pentarilen- y hexarilentetracarboxílicos son accesibles mediante reacción de copulado de imidas de ácido perilen- y terrilendicarboxílico substituida con los restos A (y en caso deseado con los restos Y), o bien mediante homocopulado de imidas de ácido terrilendicarboxílico substituidas correspondientemente. Estas reacciones de copulado se describen más detalladamente en la solicitud de patente alemana precedente 10 2005 018 241.0.

20 Los derivados de rileno la según la invención se distinguen por bandas de absorción agudas. Por lo tanto, presentan colores de absorción, o bien fluorescencia, especialmente brillantes. En el caso de derivados de rileno la fluorescentes según la invención aumenta además el rendimiento cuántico de fluorescencia. Simultáneamente, los máximos de absorción se desplazan en longitud de onda frente a los individuos, correspondientes en cada caso, no substituidos por los restos A, lo que tiene como consecuencia un mayor aprovechamiento de la luz irradiada para muchas aplicaciones.

Los derivados de rileno la según la invención se pueden incorporar sin problema en materiales orgánicos e inorgánicos, y por lo tanto son apropiados para toda una serie de fines de aplicación, de los cuales se indican algunos a continuación a modo de ejemplo.

25 Generalmente se pueden emplear para la coloración de esmaltes, tintas de imprenta y materiales sintéticos.

Los derivados de perileno y terrileno la absorben en la zona visible del espectro electromagnético, y en este caso se distinguen en especial por su fluorescencia, que se sitúa en la zona visible del espectro electromagnético en el caso de derivados de perileno.

30 Los derivados de rileno la superiores son de interés especialmente debido a su poder de absorción en la zona infrarroja cercana del espectro electromagnético.

35 Los derivados de rileno la según la invención se pueden emplear para la obtención de radiación electromagnética de dispersiones acuosas de polímero absorbentes y/o emisoras. En el caso de derivados de terrileno la, y en especial en el caso de derivados de perileno la, se producen dispersiones de polímero fluorescentes, mientras que en el caso de homólogos superiores resultan dispersiones de polímero que absorben en la zona infrarroja cercana del espectro electromagnético.

40 En especial los derivados de rileno la superiores, debido a su marcada absorción en la zona infrarroja cercana del espectro electromagnético, son apropiados para la generación de marcajes e inscripciones invisibles para el ojo humano, que absorben luz infrarroja, y como materiales que absorben IR-radiación láser en el tratamiento por soldadura de piezas de material sintético. Estas aplicaciones se describen más detalladamente, por ejemplo, en la DE-A-10 2004 018 547 y la WO-A-02177081 y 04/05427.

Los derivados de rileno la superiores se pueden emplear ventajosamente también para marcaje por láser y rotulado por láser. En este caso, la luz láser absorbida por los derivados de rileno la ocasiona un calentamiento del material sintético, que conduce a su espumado o a la transformación de un colorante contenido adicionalmente, y de este modo resulta un marcaje, o bien rotulado.

45 Además, los derivados de rileno la según la invención se pueden emplear como semiconductor en la electrónica orgánica. Son ejemplos de aplicaciones aisladas situadas en este campo transistores de efecto de campo, y la electrofotografía.

50 Los derivados de rileno la según la invención son empleables también como filtro o emisor para aplicaciones de display. En este caso son de interés los derivados de rileno la que absorben en la zona visible, fluorescentes, sobre todo los derivados de perileno la, como filtros de color absorbentes o como emisores fluorescentes para displays

LCD y OLED, mientras que los derivados de rileno I superiores, que absorben en NIR, pueden actuar en especial como filtro protector ante radiación NIR.

Finalmente, los derivados de rileno la pueden encontrar también aplicación como emisor en aplicaciones de quimioluminiscencia. En este caso son apropiados de nuevo los colorantes fluorescentes a base de perileno y terrileno.

Los colorantes fluorescentes a base de perileno y terrileno son de interés además como grupos de marcaje en procedimientos de identificación, en especial en procedimientos diagnósticos y analíticos en muestras biológicas, incluyendo células vivas.

No en último término, los derivados de rileno la según la invención, en especial los derivados de perileno y terrileno, se pueden emplear también como componentes activos en la fotovoltaica.

Ejemplos

Ejemplo 1: diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7- y -1,6-bis(2,6-diisopropilfenoxi)-perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (Ia1)

A una mezcla de 2,6 g (3 mmoles) de una combinación de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7- y -1,6-dibromoperilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (proporción de isómeros 75 : 25) y 1,39 g (7,5 mmoles) de 2,6-diisopropilfenol en 150 ml de N-metilpirrolidona se añadieron 1,24 g (9 mmoles) de carbonato potásico. Después se calentó la mezcla a 95°C y se agitó 4 h a esta temperatura. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añadieron lentamente 150 ml de agua. Tras reagitación de una hora se separó por filtración el producto precipitado, se lavó sucesivamente en porciones con un total de 300 ml de ácido sulfúrico al 10 % en peso, con agua, y con una pequeña cantidad de etanol, y se secó en vacío.

Se obtuvieron 2,4 g (75 %) de mezcla de derivado de rileno Ia1 en forma de un producto sólido violeta, que se sometió a una cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente para la purificación adicional.

Absorción: (max CH₂Cl₂) = 557 nm;

emisión: (max CH₂Cl₂) = 575 nm.

El espectro UV de Ia1, en comparación con el espectro UV de una mezcla de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,7- y -1,6-bis(4-terc-octilfenoxi)perilen-3,4,9,10-tetracarboxílico (V1), muestra una banda de absorción claramente más aguda con máximo de absorción desplazado en longitud de onda (V1: (max (absorción) (CH₂Cl₂) = 543 nm).

Las mezclas de derivados de rileno Ia1 y V1 se incorporaron respectivamente al 0,02 % en peso en PMMA, y se elaboraron para dar una pieza de inyección de 5,5 x 5,5 cm de longitud de canto.

La pieza de inyección que contiene la mezcla de derivados de rileno Ia1 presentaba una fluorescencia de canto claramente más elevada y un tono azul claramente más brillante.

Ejemplo 2: diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,14-tetra(2,6-diisopropilfenoxi)-terri-3,4,11,12-tetracarboxílico (Ia2)

A una mezcla de 3,45 g (3 mmoles) de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,14-tetrabromoterrilen-3,4,11,12-tetracarboxílico y 2,8 g (15 mmoles) de 2,6-diisopropilfenol en 200 ml de N-metilpirrolidona se añadieron 2,48 g (18 mmoles) de carbonato potásico. Después se calentó la mezcla a 80°C y se agitó 5 h a esta temperatura. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añadieron 50 ml de agua. Tras reagitación de diez horas se separó por filtración el producto precipitado, se lavó en primer lugar en porciones con un total de 400 ml de ácido sulfúrico al 10 % en peso, y a continuación con agua en medio neutro, y se secó en vacío.

Se obtuvieron 4,25 g (92 %) de derivado de rileno Ia2 en forma de un producto sólido verde, que se sometió a una cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente para la purificación adicional.

Valor R_f (éter de petróleo/éster acético 8 : 1) = 0,8;

Absorción: (max CH₂Cl₂) = 694 nm; extinción de masas E = 90 l g⁻¹ cm⁻¹;

emisión: λ_{max} (CH₂Cl₂) = 720 nm.

Ejemplo 3: diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra(2,6-diisopropilfenoxi)-quaterrilen-3,4,13,14-tetracarboxílico (Ia3)

5 A una mezcla de 12,9 g (9 mmoles) de una mezcla aproximadamente a partes iguales de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,8,11,16,18- y -1,6,8,11,16,19-hexabromoquaterrilen-3,4,13,14-tetracarboxílico y 8,4 g (45 mmoles) de 2,6-diisopropilfenol en 600 ml de N-metilpirrolidona se añadieron 2,52 g (18 mmoles) de carbonato potásico en 4 h. Después se calentó la mezcla en primer lugar a 100°C, y se agitó 2 h a esta temperatura, después se calentó 2 h a 110°C, y finalmente 2 h a 120°C. A esta temperatura se añadieron otros 2,0 g (11 mmoles) de 2,6-diisopropilfenol y 0,63 g (4,5 mmoles) de carbonato potásico. Tras agitación adicional de cinco horas a 120°C se enfrió la mezcla a temperatura ambiente.

10 Para el deshalogenado de la mezcla de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra(2,6-diisopropilfenoxi)-8,18- y -8,19-dibromoquaterrilen-3,4,13,14-tetracarboxílico, producida en este caso como componente principal, la mezcla de reacción obtenida se mezcló con 1,98 g (52 mmoles) de borhidruro sódico y 0,12 (0,1 mmoles) de tetraquis(trifenilfosfina)paladio (0), y se calentó 13 h a 70°C.

15 Tras enfriamiento a temperatura ambiente se precipitó el producto mediante adición lenta de 300 ml de agua en primer lugar, y después 100 ml de ácido sulfúrico al 10 % en peso, se separó por filtración, en primer lugar se lavó en porciones con un total de 400 ml de ácido sulfúrico al 10 % en peso, y después con agua en medio neutro, y se secó en vacío.

Se obtuvieron 12,8 g (78 %) de derivado de rileno Ia3 en forma de un producto sólido verde, que se sometió a una cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente para la purificación adicional.

20 Valor R_f (éter de petróleo/éster acético 8 : 1) = 0,5;

Absorción: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 802 nm; extinción de masas $E = 98 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

25 El espectro UV de Ia3, en comparación con el espectro UV de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra(4-terc-octilfenoxi)quaterrilen-3,4,13,14-tetracarboxílico (V3) muestra una banda de absorción de mayor pendiente con desplazamiento batocrómico, y absorción residual más reducida en la zona visible (V3: (max (absorción) (CH₂Cl₂) = 778 nm).

Ejemplo 4: diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra(2,6-diisopropilfenoxi)-8,18- y -8,19-dibromoquaterrilen-3,4,13,14-tetracarboxílico (Ia4)

30 Se calentó a 80°C y se agitó 27 h a esta temperatura una mezcla de 18,0 g (13 mmoles) de una mezcla aproximadamente a partes iguales de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,8,11,16,18- y -1,6,8,11,16,19-hexabromoquaterrilen-3,4,13,14-tetracarboxílico, 640 ml de N-metilpirrolidona, 9,18 g (52 mmoles) de 2,6-diisopropilfenol y 4,34 g (31 mmoles) de carbonato potásico.

Tras enfriamiento a temperatura ambiente se precipitó la mezcla de reacción sobre 2 l de ácido sulfúrico al 10 % en peso. El producto se separó por filtración, en primer lugar se lavó en porciones con un total de 500 ml de ácido sulfúrico al 10 % en peso, y después con etanol, y se secó en vacío.

35 Se obtuvieron 22,1 (reacción cuantitativa) de mezcla de derivado de rileno Ia4 en forma de un producto sólido verde, que se sometió a una cromatografía en columna en gel de sílice con una mezcla de tolueno/cloruro de metileno (9 : 1) como eluyente para la purificación adicional.

Ejemplo 5: imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil)-9-(2,6-diisopropilfenoxi)perilen-3,4-dicarboxílico (Ia5)

40 Se calentó 3 h a 100°C una mezcla de imida de 7,0 g (25 mmoles) de imida de ácido N-(2,6-diisopropilfenil)-9-bromoperilen-3,4-dicarboxílico, 2,3 g (25 mmoles) de 2,6-diisopropilfenol, 100 ml de N-metilpirrolidona y 3,45 g (50 mmoles) de carbonato potásico. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se añadieron 17 ml de agua. El producto precipitado se separó por filtración, se lavó en primer lugar con 135 ml de ácido sulfúrico al 5 % en peso, y después con agua en medio neutro, y se secó en vacío.

45 Se obtuvieron 7,7 g (50 %) de derivado de rileno Ia5 en forma de un producto sólido violeta, que se filtró con una mezcla de tolueno/éster acético (60 : 1) como eluyente a través de gel de sílice para la purificación adicional.

Valor R_f (tolueno/éster acético 60 : 1) = 0,24.

Ejemplo 6: diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,14-tetra(2,6-dimetiltiofenoxi)-terrlen-3,4,11,12-tetracarboxílico (Ia6)

5 Una disolución de 0,8 g (0,7 mmoles) de diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,9,14-tetrabromoterrilen-3,4,11,12-tetracarboxílico en 50 ml de N-metilpirrolidona se mezcló con 0,4 g (2,8 moles) de 2,6-dimetiltiofenol y 0,57 g (7 mmoles) de carbonato potásico, y se calentó a 40°C. Tras agitación de cuatro horas a 40°C se añadieron 80 ml de ácido sulfúrico al 5 % en peso. El producto precipitado se separó por filtración, se lavó sucesivamente con agua, hidróxido sódico al 2 % en peso, agua y etanol, y se secó en vacío. Se obtuvieron 1,1 g (reacción cuantitativa) de Ia6 en forma de un producto sólido verde, que se sometió a una cromatografía en columna en gel de sílice con tolueno como eluyente para la purificación adicional.

10 Valor R_f (tolueno/éster acético 10 : 1) = 0,69;

Absorción: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 702 nm; extinción de masas $E = 60 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$;

emisión: λ_{\max} (CH₂Cl₂) = 757 nm; ligera fluorescencia.

Ejemplo 7: diimida de ácido N,N'-bis(2,6-diisopropilfenil)-1,6,11,16-tetra(2,6-diisopropilfenoxi)-8,18- y -8,19-dipiperidilquaterrlen-3,4,13,14-tetracarboxílico (Ia7)

15 Una mezcla de 0,6 g (0,3 mmoles) de la mezcla de derivados de rileno obtenida en el ejemplo 4, purificada mediante cromatografía en columna, y 5,3 g (6,2 ml, 62 mmoles) de piperidina se calentó 120 h en un baño de aceite temperado a 90°C. Tras enfriamiento a temperatura ambiente se precipitó la mezcla de reacción sobre una mezcla constituida por 30 ml de metanol y 30 ml de agua. El producto se separó por filtración, se lavó con 11 ml de metanol, se agitó 3 h en 15 ml de ácido sulfúrico al 15 % en peso, después se filtró de nuevo, y se lavó con agua en medio neutro.

20

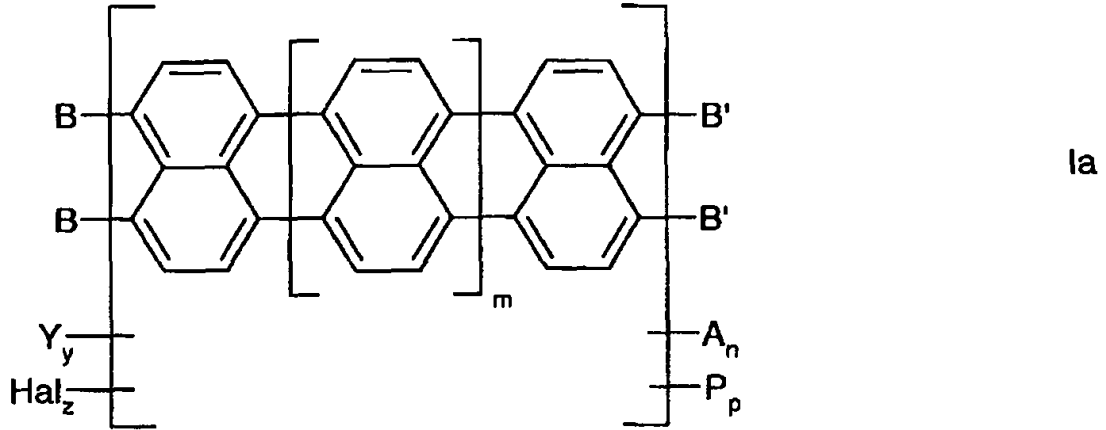
Se obtuvieron 0,54 g (90 %) de mezcla de derivado de rileno Ia7 en forma de un producto sólido verde, que contenía, según Maldi-MS, también cantidades subordinadas de monobromoderivado de tetrafenoximonopiperidilo y derivado de tetrafenoximonopiperidilo.

Absorción: λ_{\max} (N-metilpirrolidona) = 822 nm; extinción de masas $E = 34,4 \text{ l g}^{-1} \text{ cm}^{-1}$.

25

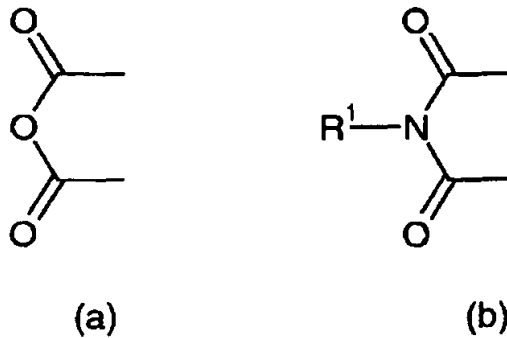
REIVINDICACIONES

1.- Derivados de rileno de la fórmula general la



en la que las variables tienen el siguiente significado:

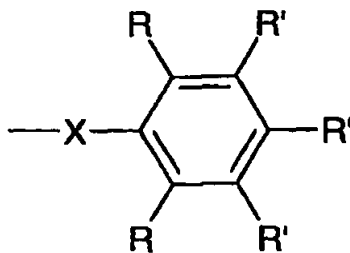
- 5 B unidas entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b)



ambos hidrógeno o un resto -COOM, o uno de ambos restos un resto A o Hal, y el otro resto hidrógeno:

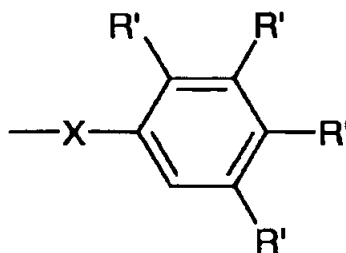
- 10 B' independientemente de B unidos entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b), o ambos hidrógeno o un resto -COOM;

A un resto de la fórmula



pudiendo ser los restos A para $n > 1$ iguales o diferentes;

Y un resto (tio)fenoxi de la fórmula



podiendo ser los restos Y para $y > 1$ iguales o diferentes;

X -O- o -S-;

5 R restos iguales o diferentes: (i) alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, pudiendo presentar como máximo uno de los restos en la posición 1 un átomo de carbono terciario, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂- y/o -CO-, y que puede estar substituida una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxí y/o halógeno; (ii) cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, pudiendo presentar a lo sumo uno de los restos en la posición 1 un átomo de carbono terciario, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 12 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono; (iv) un resto -U-arilo, que puede estar substituido una o varias veces por los anteriores restos citados como substituyentes para los restos arilo (iii), significando U una agrupación -O-, -S- o -NR₂-; (v) alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxí, halógeno o ciano,

15 R' restos iguales o diferentes: hidrógeno, uno de los restos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) citados para R, pudiendo presentar los restos alquilo (i) y los restos cicloalquilo (ii) un átomo de carbono terciario en la posición 1:

20 P un anillo de 5 a 9 eslabones unido a través de un átomo de nitrógeno, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR₂-, -CO- y/o -SO₂-, en la que puede estar condensados uno o dos anillos de 4 a 8 átomos de carbono insaturados o saturados, cuya cadena de carbono puede estar igualmente interrumpida por estas agrupaciones y/o -N=, pudiendo estar interrumpido el sistema de anillo total una o varias veces por: alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por arilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;

podiendo ser los restos P para $p > 1$ iguales o diferentes;

Hal flúor, cloro, bromo o yodo;

M hidrógeno, catión metálico alcalino, NH₄⁺ o NR₄⁺;

30 R¹ hidrógeno, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, ciano y/o arilo; fenilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, ciano y/o nitro;

R² hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;

35 R³ independientemente entre sí hidrógeno; alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxí, halógeno y/o ciano; arilo o hetarilo, que puede estar substituido en cada caso una o varias veces por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y/o los anteriores restos citados como substituyentes para alquilo;

40 siendo para $m = 0$ (derivados de perileno)

- n 1 a 4,
- p 0 a 2, siendo $n + p \leq 4$;
- y 0 a 4, siendo $n + p + y \leq 4$;
- z 0 a 4, siendo $n + p + y + z \leq 6$;

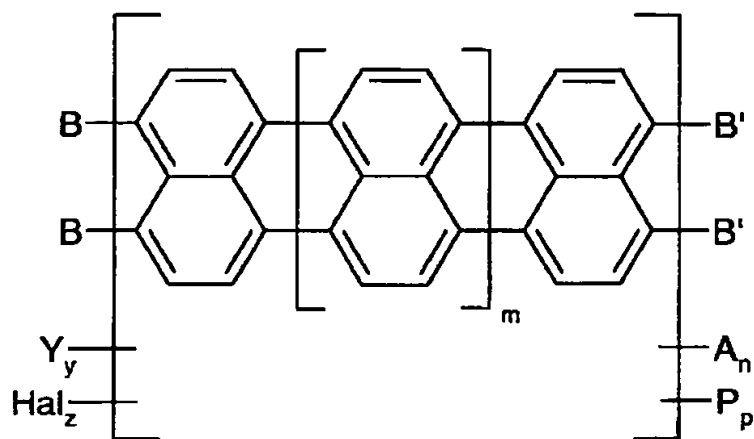
5 y para $m = 1$ (derivados de terrileno)

- n 1 a 6,
- p 0 a 3, siendo $n + p \leq 4$;
- y 0 a 3, siendo $n + p + y \leq 6$;
- z 0 a 5, siendo $n + p + y + z \leq 8$;

10 y para $m = 2$ (derivados de quaterrileno)

- n 1 a 8;
- p 0 a 5, siendo $n + p \leq 8$;
- y 0 a 5, siendo $n + p + y \leq 8$;
- z 0 a 6, siendo $n + p + y + z \leq 10$.

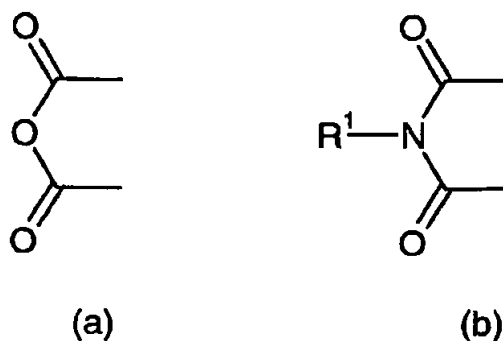
15 2.- Derivados de rileno de la fórmula general la según la reivindicación 1



la

en la que las variables tienen el siguiente significado:

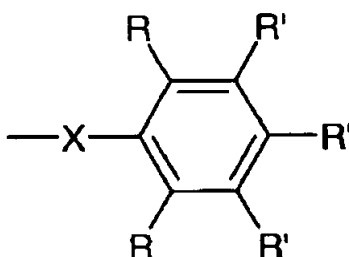
- B unidos entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b)



ambos hidrógeno o un resto -COOM, o uno de ambos restos un resto A o Hal, y el otro resto hidrógeno;

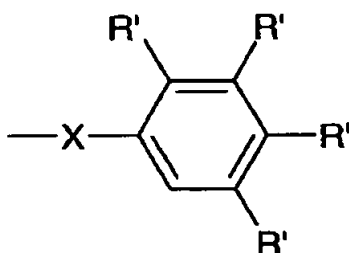
5 B' independientemente de B unidos entre sí bajo formación de un anillo de seis eslabones para dar un resto de la fórmula (a) o (b), o ambos hidrógeno o un resto -COOM;

A un resto de la fórmula



pudiendo ser los restos A para n > 1 iguales o diferentes;

Y un resto (tio)fenoxi de la fórmula



10

pudiendo ser los restos Y para y > 1 iguales o diferentes;

X -O- o -S-;

R restos iguales o diferentes:

15 (i) alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que no presenta átomo de carbono terciario en posición 1, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR2- y/o -CO-, y que puede estar substituida una o varias veces por alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxilo y/o halógeno;

		(ii) cicloalquilo con 3 a 8 átomos de carbono, que presenta no presenta átomo de carbono terciario en posición 1, y que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono;
5		(iii) arilo o hetarilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono y/o alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono;
		(iv) un resto -U-arilo, que puede estar substituido una o varias veces por los anteriores restos citados como substituyentes para los restos arilo (iii), significando U una agrupación -O-, -S- o -NR ² -;
		(v) alcoxi con 1 a 12 átomos de carbono, hidroxí, halógeno o ciano;
10	R'	restos iguales o diferentes: hidrógeno, uno de los restos (i), (ii), (iii), (iv) y (v) citados para R, pudiendo presentar los restos alquilo (i) y los restos cicloalquilo (ii) un átomo de carbono terciario en la posición 1:
	P	un anillo de 5 a 9 eslabones unido a través de un átomo de nitrógeno, cuya cadena de carbono puede estar interrumpida por una o varias agrupaciones -O-, -S-, -NR ² -, -CO- y/o -SO ₂ -, en la que puede estar condensados uno o dos anillos de 4 a 8 átomos de carbono insaturados o saturados, cuya cadena de carbono puede estar igualmente interrumpida por estas agrupaciones y/o -N=, pudiendo estar interrumpido el sistema de anillo total una o varias veces por: alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por arilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono; pudiendo ser los restos P para p > 1 iguales o diferentes;
15		
20		
	Hal	flúor, cloro, bromo o yodo;
	M	hidrógeno, catión metálico alcalino, NH ₄ ⁺ o NR ₄ ³⁺ ;
	R ¹	hidrógeno, alquilo con 1 a 30 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, ciano y/o arilo; fenilo, que puede estar substituido una o varias veces por alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, halógeno, ciano y/o nitro;
25		
	R ²	hidrógeno o alquilo con 1 a 18 átomos de carbono;
	R ³	independientemente entre sí hidrógeno; alquilo con 1 a 18 átomos de carbono, que puede estar substituido una o varias veces por alcoxi con 1 a 6 átomos de carbono, hidroxí, halógeno y/o ciano; arilo o hetarilo, que puede estar substituido en cada caso una o varias veces por alquilo con 1 a 6 átomos de carbono y/o los anteriores restos citados como substituyentes para alquilo;
30		
		siendo para m = 0 (derivados de perileno)
	n	1 a 4,
35	p	0 a 2, siendo n + p ≤ 4;
	y	0 a 4, siendo n + p + y ≤ 4;
	z	0 a 4, siendo n + p + y + z ≤ 6;
		y para m = 1 (derivados de terrileno)
	n	1 a 6,
40	p	0 a 3, siendo n + p ≤ 6;
	y	0 a 3, siendo n + p + y ≤ 6;
	z	0 a 5, siendo n + p + y + z ≤ 8;

y para $m = 2$ (derivados de quaterrileno)

	n	1 a 8;
	p	0 a 5, siendo $n + p \leq 8$;
	y	0 a 5, siendo $n + p + y \leq 8$;
5	z	0 a 6, siendo $n + p + y + z \leq 10$.

3.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 para la coloración de materiales orgánicos e inorgánicos.

4.- Empleo según la reivindicación 3, caracterizado porque los materiales orgánicos son esmaltes, tintas de imprenta o materiales sintéticos.

10 5.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 para la obtención de radiación electromagnética de dispersiones acuosas de polímero que absorben y/o emiten radiación electromagnética.

6.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 para la generación de marcajes e inscripciones invisibles para el ojo humano, que absorben luz infrarroja.

7.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como filtro infrarrojo para la gestión de calor.

15 8.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como materiales que absorben IR-radiación láser en el tratamiento por soldadura de piezas de material sintético.

9.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 para el marcaje por láser y el rotulado por láser.

10.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como semiconductor en la electrónica orgánica.

11.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como filtro o emisor en aplicaciones de display.

20 12.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como emisor en aplicaciones de quimioluminiscencia.

13.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como grupos de marcaje en procedimientos de identificación.

14.- Empleo de derivados de rileno según la reivindicación 1 o 2 como componentes activos en la fotovoltaica.