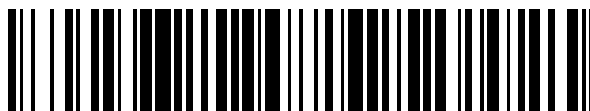


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 054**

51 Int. Cl.:
C09D 11/00 (2006.01)
C09K 11/06 (2006.01)
C09B 69/00 (2006.01)
C07D 265/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08835070 .7**
96 Fecha de presentación: **30.09.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2195395**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2010**

54 Título: **Nuevos pigmentos de sulfonil ureido benzoxazinonas fluorescentes orgánicos**

30 Prioridad:
01.10.2007 US 906289

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
15.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
15.06.2012

73 Titular/es:
**HONEYWELL INTERNATIONAL INC.
101 COLUMBIA ROAD
MORRISTOWN, NJ 07962-2245, US**

72 Inventor/es:
**POTRAWA, Thomas y
SCHULZ, Joachim**

74 Agente/Representante:
Lehmann Novo, Isabel

ES 2 383 054 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

Nuevos pigmentos de sulfonil ureido benzoxazinonas fluorescentes orgánicos.

ANTECEDENTES DEL INVENTO

1. Campo del invento

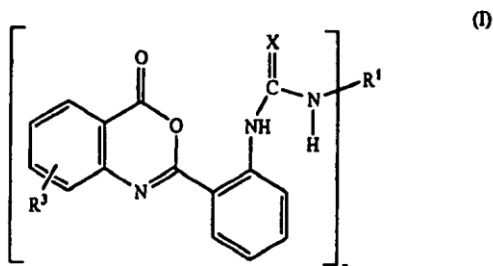
- 5 La presente divulgación se refiere a pigmentos de sulfonil ureido benzoxazinonas fluorescentes y a un procedimiento para prepararlos. Más particularmente, la presente divulgación se refiere a unos pigmentos de sulfonil ureido benzoxazinonas fluorescentes que son incoloros. Los pigmentos de benzoxazinonas se pueden usar en composiciones de tintas en una amplia variedad de sistemas de impresión, tales como los sistemas de impresión por chorros de tinta, y son particularmente bien apropiados para aplicaciones de seguridad.

10 2. Descripción de la técnica relacionada

- 15 Son bien conocidos unos pigmentos fluorescentes que emiten en la región de amarillo-verde. Sin embargo, para muchas aplicaciones, tales como aplicaciones relacionadas con la seguridad, se necesitan unos pigmentos incoloros, que emitan fluorescencia en la región visible. Por ejemplo, algunos pigmentos fluorescentes bien conocidos, tales como fluoresceína, rodamina y cumarina, tienen en condiciones normales de iluminación un aspecto y un color que no son deseables para ciertas aplicaciones y sistemas de impresión de seguridad. Otra deseable característica de los pigmentos fluorescentes es la de mantener la solidez frente a la luz a lo largo de un cierto período de tiempo después de su aplicación a un sustrato.

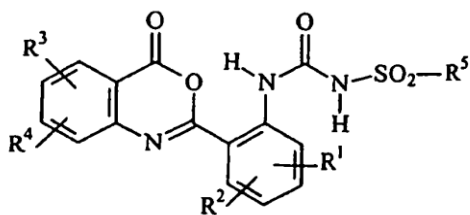
- 20 Ciertos compuestos de benzoxazinonas son unos pigmentos fluorescentes incoloros, que constituyen el estado de la técnica. Véase, p.ej. el documento de patente europea EP 0 314 350. Sin embargo, la preparación de estos compuestos implica una síntesis de múltiples etapas o un proceso de una sola etapa que genera una gran cantidad de desechos que no son favorables para el medio ambiente. Por ejemplo, se pueden preparar compuestos de benzoxazinonas haciendo reaccionar un cloruro de sulfonilo aromático con el ácido antranílico en el seno de piridina como disolvente y como base; sin embargo, durante el tratamiento, se añade agua y el reaccionante piridina no puede ser reciclado con facilidad, produciendo un desecho que no es favorable para el medio ambiente. Además, con este procedimiento es necesaria frecuentemente una purificación por cromatografía en columna o por recristalización con cloruro de metileno, produciendo una fuente adicional de desechos que no son favorables para el medio ambiente. Por lo tanto, existe en la especialidad una necesidad de compuestos más incoloros, que emitan una fluorescencia brillante en ciertas longitudes de onda de emisión bajo una irradiación con rayos UV (ultravioletas), y de un procedimiento para preparar dichos compuestos que sea práctico comercialmente y favorable para el medio ambiente.

- 35 El documento de solicitud de patente de los EE.UU. US-A1-20060065154 describe unos compuestos de pigmentos fluorescentes que comprenden compuestos de aril ureido benzoxazinonas que tienen la fórmula general (I) siguiente, en la que R^1 es un grupo arilo (no) sustituido, los R^2 y R^3 se seleccionan, cada uno de ellos independientemente, entre un átomo de H, un grupo alquilo, un grupo alcoxi, un grupo alquilcarboxi y un átomo de halógeno, X es un átomo de carbono o de azufre, y n es un número entero de uno o más.



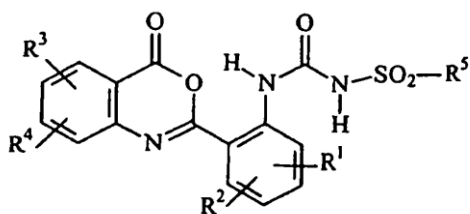
SUMARIO DEL INVENTO

La presente divulgación proporciona unos compuestos de sulfonil ureido benzoxazinonas representados por la fórmula:



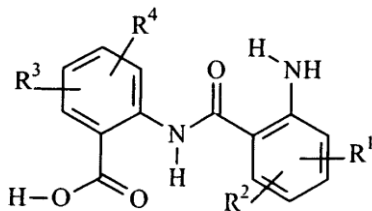
- 5 en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y R^5 se selecciona entre alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y en la que cada uno de los grupos alquilo sustituido y arilo sustituido tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi.

La presente divulgación proporciona también un procedimiento para preparar compuestos de sulfonil ureido benzoxazinonas representados por la fórmula:



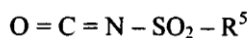
- 10 en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 es como se ha definido más arriba; en que el procedimiento incluye las operaciones de poner en contacto:

(i) un derivado de ácido antranílico representado por la fórmula:

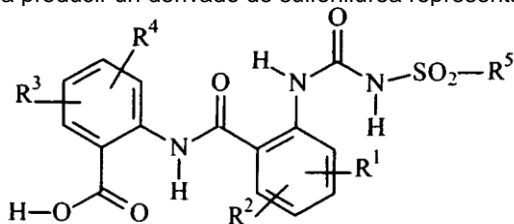


- 15 en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y en la que cada uno de los grupos alquilo sustituido y arilo sustituido tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi; y

(ii) un sulfonil isocianato representado por la fórmula:



- 20 en la que R^5 se selecciona entre alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; en la que cada uno de los grupos alquilo sustituido y arilo sustituido tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi; y en que la operación de puesta en contacto se lleva a cabo opcionalmente en la presencia de un disolvente y/o de un catalizador a una temperatura y durante un periodo de tiempo que son suficientes para producir un derivado de sulfonilurea representado por la fórmula:



- 25 y después de esto deshidratar el derivado de sulfonilurea en condiciones suficientes para producir un compuesto de sulfonil ureido benzoxazinona. En este procedimiento, sólo se usa una cetona (tal como metil etil cetona) como disolvente, y sólo se usa el anhídrido de ácido acético para el cierre de anillo. Puesto que este procedimiento usa un derivado de isocianato y emplea una reacción química por adición, no se generan ni necesitan ácidos ni bases, evitando de esta manera el uso indeseable de piridina y eliminando la necesidad de unas etapas de purificación adicionales.
- 30

La presente divulgación proporciona también una marca que comprende las composiciones de benzoxazinona de la presente divulgación. La marca puede ser aplicada imprimiendo sobre un sustrato o un artículo.

5 La presente divulgación proporciona también un método para aplicar una marca a un artículo, en el que la marca comprende los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación. El método incluye la operación de imprimir una marca sobre un artículo o un sustrato por medio de por lo menos un sistema de impresión, en que el sistema de impresión se selecciona entre el conjunto que consiste en una impresión por chorros de tinta, una impresión térmica por chorros de tinta, una impresión piezoeléctrica, una impresión por matriz de puntos, y/o una impresión por láser.

10 El procedimiento de la presente divulgación ofrece las ventajas de producir los compuestos de sulfonil ureido benzoxazinona divulgados en un alto rendimiento y con una alta pureza, proporcionando de esta manera un procedimiento viable comercialmente, mientras que se evita la formación de productos secundarios que podrían disminuir la pureza de los compuestos de benzoxazinonas. Las composiciones de benzoxazinonas de la presente divulgación están exentas de flúor, y de esta manera son más favorables para el medio ambiente que las composiciones que contienen grupos con flúor.

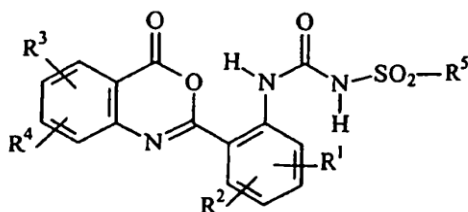
15 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La Figura 1 es un gráfico de barras comparativo de la solidez frente a la luz de la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea (compuesto 7), en comparación con un compuesto de ureido benzoxazinona (UBO) alifático (compuesto 11), con el nitrilo-AUBO (compuesto 33), con Lumilux® CD 397, y con Lumilux® CD 302, por medición de las intensidades relativas a las 0 horas y después de 104 horas.

20 La Figura 2 es un gráfico de barras comparativo de la pérdida porcentual (%) de intensidad de la solidez frente a la luz de la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea (compuesto 7) con relación al compuesto 11, al compuesto 33, al Lumilux® CD 397 y al Lumilux® CD 302.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DEL INVENTO

Los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación se representan por la fórmula:



25 en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente entre hidrógeno, alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y R^5 se selecciona entre alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y en la que cada uno de los grupos alquilo sustituido y arilo sustituido tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi.

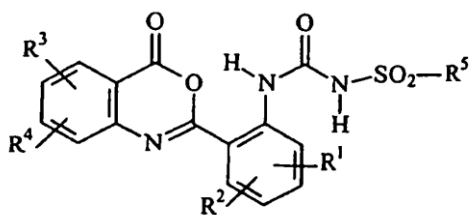
30 Preferiblemente, R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno de ellos hidrógeno; y R^5 se selecciona entre alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; en que cada uno de los grupos alquilo sustituido y arilo sustituido tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi.

35 Más preferiblemente, cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno y R^5 se selecciona entre el conjunto que consiste en fenilo, 2-metil-fenilo, 4-metil-fenilo y 4-cloro-fenilo. Una forma de realización de un compuesto preferido es la de la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, que también se denomina 1-(4-metil-fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea.

40 Los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación son incoloros, y emiten fluorescencia en la región visible. Más específicamente, los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación producen una emisión brillante en una región de longitudes de onda situadas entre aproximadamente 520 nm y aproximadamente 540 nm cuando son irradiados por energía de luz UV a una longitud de onda de aproximadamente 366 nm. Los compuestos de benzoxazinonas tienen un máximo de excitación con una longitud de onda de desde aproximadamente 340 nm hasta aproximadamente 420 nm.

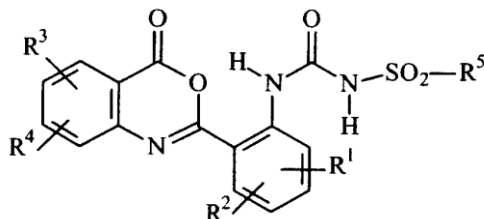
El término "incolores", como se usa en el presente texto, indica que un material no absorbe luz ni interactúa con la luz. Los términos "casi incoloros" o "sustancialmente incoloros", que se usan intercambiamente en el presente texto, indican que un material está desprovisto de una absorción significativa de luz en el espectro de la luz visible (400 - 700 nm), y no presenta un halo distinto en una luz reflejada o transmitida en condiciones de luz solar o en condiciones de iluminación normal de un recinto. Como se usa en esta solicitud, se entiende que todos los materiales "incolores", "casi incoloros" y "sustancialmente incoloros" incluyen materiales "blancos". Típicamente, el adjetivo "incolores" se usa para referirse a un material transparente a través del cual pasa la luz sin ser absorbida (tal como un cristal o una solución), mientras que el adjetivo "blanco" se usa para un material en que se refleja toda la luz (tal como la leche). El mismo material o compuesto puede ser tanto incoloro como blanco. Por ejemplo, un cristal de cuarzo es incoloro, y el polvo del mismo cristal de cuarzo es blanco.

La presente divulgación proporciona además un procedimiento para la preparación de compuestos de benzoxazinonas representados por la fórmula:



en que el procedimiento para la preparación incluye las operaciones de poner en contacto:

(i) un derivado de ácido antranílico representado por la fórmula:



y

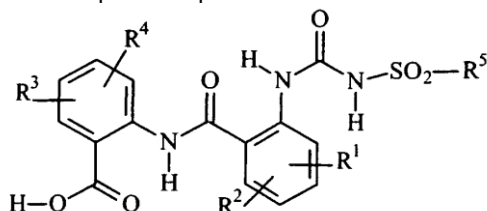
(ii) un sulfonil isocianato representado por la fórmula:



en las que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se han definido con anterioridad; y después de esto deshidratar el derivado de urea en unas condiciones suficientes para producir los deseados compuestos de sulfonil ureido benzoxazinonas de la presente divulgación.

Preferiblemente, el sulfonil isocianato usado en el procedimiento de preparación, se selecciona entre el conjunto que consiste en fenilsulfonil isocianato, 2-metil-fenilsulfonil isocianato, 4-metil-fenilsulfonil isocianato y 4-cloro-fenilsulfonil isocianato. Una forma preferida de realización para el procedimiento incluye usar el para-toluenosulfonil isocianato, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno de ellos átomos de hidrógeno y R^5 es un grupo para-tolilo, como el sulfonil isocianato para producir el compuesto de benzoxazinona 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea.

Preferiblemente, el derivado de urea se representa por la fórmula:



en la que R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 son como se han definido con anterioridad para los compuestos de benzoxazinona expuestos más arriba.

De manera preferible, la operación de deshidratar el derivado de urea se lleva a cabo calentando el derivado de urea a una temperatura, y durante un período de tiempo, que son suficientes para producir el deseado compuesto de benzoxazinona.

De manera alternativa, la operación de deshidratar el derivado de urea se lleva a cabo poniendo en contacto el derivado de urea y un agente deshidratante a una temperatura suficiente, y durante un período de tiempo suficiente, para producir los deseados compuestos de benzoxazinonas.

5 La operación de puesta en contacto en la presente divulgación se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura de desde aproximadamente 50 °C hasta aproximadamente 90 °C a una presión de aproximadamente 1 atmósfera, y durante un periodo de tiempo de desde aproximadamente 1 hora hasta aproximadamente 8 horas. Estas condiciones de reacción son suficientes para efectuar una deshidratación del derivado de sulfonil urea para producir el compuesto de sulfonil ureido benzoxazinona.

10 Más preferiblemente, la operación de puesta en contacto en la presente divulgación se lleva a cabo a una temperatura de desde aproximadamente 75 °C hasta aproximadamente 85 °C y durante un período de tiempo de desde aproximadamente 3 horas hasta aproximadamente 5 horas.

El procedimiento para preparar los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación se puede llevar a cabo o bien como un proceso discontinuo o como un proceso continuo.

15 El reactor para el procedimiento puede incluir además un diluyente, que puede ser un disolvente o una mezcla de disolventes, tales como cetonas alifáticas.

El procedimiento puede incluir además una o más de las siguientes operaciones:

- (1) enfriar a una temperatura inferior a la ambiente para precipitar el producto de reacción; y
- (2) aislar el producto a partir de la mezcla de reacción en una forma sustancialmente pura.

20 En la práctica, preferiblemente por lo menos un 10 % en peso de los reaccionantes se convierten en un compuesto de benzoxazinona por este procedimiento. Más preferiblemente, hasta por lo menos un 80 % en peso de los reaccionantes se convierten en un compuesto de benzoxazinona, y de modo sumamente preferible, por lo menos un 90 % de los reaccionantes se convierten en el compuesto de benzoxazinona.

25 Refiriéndose ahora a las Figuras, la Figura 1 ilustra un gráfico de barras comparativo de la intensidad de la solidez frente a la luz (en cd/m^2) de la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, (compuesto 7), que se muestra en relación con diversos compuestos de ureido benzoxazinona (UBO), tal como una UBO alifática (compuesto 11), nitrilo-AUBO (compuesto 33), y Lumilux® CD 397 y Lumilux® CD 302.

30 Los compuestos de benzoxazinonas Lumilux® CD 397 y Lumilux® CD 302 son unos productos patentados de Honeywell, comercialmente disponibles, bajo el nombre de marca Lumilux® CD (de Honeywell Specialty Chemicals, Seelze GmbH, Seelze, Alemania). Los compuestos 11 y 33 son respectivamente 1-(cloroacetil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea y 1-(4-ciano-fenil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea,

La Fig. 2 es un gráfico de barras comparativo que ilustra la pérdida porcentual de intensidad de la solidez frente a la luz de la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea (compuesto 7), en comparación con unos compuestos de ureido benzoxazinona (UBO) tales como el compuesto 11, el compuesto 33, Lumilux® CD 397 y Lumilux® CD 302.

35 Puede observarse a partir de las Figs. 1 y 2 que la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea (compuesto 7) tiene un mayor grado (una mayor intensidad) de solidez frente a la luz, y una menor pérdida de intensidad de solidez frente a la luz que cualquiera de los Lumilux® CD 397 y Lumilux® CD 302. Una mayor solidez frente a la luz y menos pérdida de intensidad de solidez frente a la luz son ventajas del nuevo producto en comparación con los materiales del estado de la técnica.

40 Preferiblemente, cuando los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación son irradiados con una fuente de luz ultravioleta, los compuestos de benzoxazinonas emiten fluorescencia en el espectro visible, haciendo que estos compuestos de benzoxazinona sean particularmente útiles como pigmentos para aplicaciones de seguridad, tales como tintas y fibras de seguridad.

45 La presente divulgación proporciona también una marca que comprende las composiciones de benzoxazinonas de la presente divulgación. Las marcas pueden ser aplicadas imprimiendo la(s) marca(s) sobre un sustrato, tal como un artículo comercial. Las marcas pueden ser impresas sobre un artículo comercial que es por lo menos uno seleccionado entre el conjunto que consiste en moneda corriente, pasaportes, tarjetas con chip, cheques, tarjetas de cheques, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, tarjetas de identidad, certificados, billetes de banco y objetos postales.

50 La presente divulgación proporciona además un método para aplicar una marca a un artículo por impresión de la marca sobre el artículo. La marca es aplicada a un artículo o a un sustrato por medio de por lo menos un sistema

de impresión, en que el sistema de impresión se selecciona entre el conjunto que consiste en la impresión por chorros de tinta, la impresión térmica por chorros de tinta, la impresión piezoeléctrica, la impresión por matriz de puntos, la impresión por láser y combinaciones de los mismos.

5 Mientras que el intervalo de fluorescencia emitida para estos compuestos de benzoxazona varía entre unas longitudes de onda de desde aproximadamente 400 nm hasta aproximadamente 585 nm, los compuestos de benzoxazonas más preferidos de la presente divulgación exhiben un máximo de fluorescencia a 526 nm y un máximo de excitación a 380 nm.

10 Además, los compuestos de esta divulgación muestran un alto grado de solidez frente a la luz, que es particularmente útil como un revelador fluorescente con excitación del tipo de ultravioletas para composiciones de tinta. Esto hace también que los compuestos de benzoxazonas sean útiles generalmente como pigmentos en aplicaciones de seguridad, y más particularmente como pigmentos destinados a usarse en tintas y fibras de seguridad, tintas fluorescentes, pinturas en colores, pinturas incoloras, polímeros de coloración en la masa, películas, revestimientos y dispersiones. Los compuestos de benzoxazonas de la presente divulgación tienen utilidad también como pigmentos usados en soportes de datos, marcaciones de seguridad, papel, fibras hiladas, 15 fibras teñidas, trazadores para bioquímica y presentadores visuales.

Por ejemplo, unas composiciones de tintas que comprenden los compuestos de benzoxazonas de la presente divulgación se pueden emplear en una variedad de indicadores o sustratos de soportes de datos, incluyendo, pero sin limitarse a, moneda corriente, pasaportes, tarjetas con chips, cheques, tarjetas de cheques, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, tarjetas de identidad, certificados y billetes de banco.

20 Las composiciones de tintas de la presente divulgación se pueden obtener disolviendo un compuesto de benzoxazona de la presente divulgación en un medio líquido apropiado. Unos apropiados medios líquidos incluyen por lo menos un disolvente. El disolvente puede ser un disolvente inorgánico y/o un disolvente orgánico. Un ejemplo de un disolvente inorgánico es agua. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen, pero no se limitan a, un disolvente de alcohol, éster o acetona alifático/a y opcionalmente mezclar con él uno o más componentes adicionales usualmente contenidos en composiciones de tinta, tales como resinas aglutinantes, agentes tensioactivos y 25 similares. El compuesto de benzoxazona de la presente divulgación es disuelto en la composición de tinta en cualquier proporción apropiada, generalmente en una proporción de desde aproximadamente 0,001 % hasta aproximadamente 30 %, de manera preferible de desde aproximadamente 0,01 % hasta aproximadamente 3 % en peso, basada en el peso total de la composición de tinta. Preferiblemente, la proporción del compuesto de benzoxazona debería proporcionar una cantidad aceptable de emisión de luz, suficiente para detectar (es decir, leer) la emisión, ya sea por un ojo humano sin ayuda o por un dispositivo electrónico de imágenes, que es capaz de detectar dicha fluorescencia. Sin embargo, el uso de una cantidad muy grande del compuesto de benzoxazona en la composición de tinta puede causar un tipo de auto-absorción que da como resultado una reducción de la intensidad de emisión. y debería evitarse. Típicos ejemplos para la preparación de composiciones de tintas de este 30 tipo se describen en la patente de los EE.UU. nº 6.743.283 B2.

El disolvente usado para disolver los compuestos de benzoxazonas de la presente divulgación en las composiciones de tintas puede ser agua y/o por lo menos uno de cualesquiera disolventes orgánicos apropiados. Un disolvente orgánico preferido es un disolvente de alcohol alifático, que reduce al mínimo el olor y los efectos desfavorables para el medio ambiente. Si los compuestos de benzoxazonas de la presente divulgación no son 40 suficientemente solubles en el disolvente de alcohol alifático, se puede emplear una mezcla del disolvente de alcohol alifático y de otro disolvente, tal como un éster (p.ej. acetato de etilo) o una cetona (p.ej. metil-etil-cetona, metil-isobutil-cetona y similares).

Para unas composiciones de tintas que requieren una estabilidad aumentada, o para evitar que la tinta se seque prematuramente, las composiciones de tintas de la presente divulgación pueden incluir por lo menos un disolvente 45 de alto punto de ebullición, tal como un éter (p.ej. el éter monometílico de etilen glicol, el éter monoetílico de etilenglicol o el éter monometílico de propilenglicol) o polioles alifáticos (p.ej., 1,2-hexanodiol o 2,4,6-hexanotriol), y combinaciones de los mismos.

En la composición de tinta luminosa de la presente divulgación preferida, se incluye con frecuencia una resina aglutinante con el fin de fijar de una manera apropiada los compuestos de benzoxazonas. La resina aglutinante 50 tiene preferiblemente una buena solubilidad en el disolvente, y la viscosidad de la composición de tinta puede ser ajustada de una manera apropiada cuando la resina aglutinante es incluida en la composición de tinta. Ejemplos específicos de resinas aglutinantes preferidas incluyen, pero no se limitan a: resinas polivinílicas, tales como un poli(alcohol vinílico), un poli(vinil butiral), una poli(vinil pirrolidona), y copolímeros de vinil pirrolidona y acetato de vinilo; resinas poliamínicas tales como una poli(alil-amina), una poli(vinil-amina) y una poli(etilen-imina); resinas de poliacrilatos tales como un poli(acrilato de metilo), un poli(etileno acrilato) un poli(metacrilato de metilo) y un poli(metacrilato de vinilo); y resinas aminicas, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, resinas de 55 poli(éster-imidas), resinas de poliamidas, resinas de poli(amida-imidas), resinas de siliconas, resinas de cetonas, colofonia, resinas fenólicas modificadas con colofonia, resinas de ácido maleico, resinas de ácido fumárico, y otras

similares; resinas de petróleo, resinas de celulosas tales como una etil celulosa y una nitrocelulosa; y resinas naturales tales como goma arábica, gelatina y similares.

5 Unas resinas aglutinantes particularmente preferidas incluyen resinas polivinílicas, resinas de poliácridatos y resinas poliamínicas, que se pueden emplear para composiciones de tintas usadas para instrumentos de escritura, impresoras por chorros de tinta y para imprenta.

10 Los conceptos de "tinta" (o "tintas"), tal como se usan aquí, significan una sustancia líquida o un polvo seco que contienen pigmentos, que se puede usar en sistemas de impresión para aplicar una imagen sobre una superficie o un sustrato. Tal como se usa en la presente divulgación, las tintas incluyen, pero no se limitan a, tintas líquidas (tales como las usadas por impresoras de chorros de tinta), así como tóneres (tales como los usados por impresoras de láser). Las tintas para impresión por chorros de tinta, incluyen, pero no se limitan a, formulaciones basadas en agua y basadas en disolventes.

15 Los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación se pueden usar también como pigmentos en tóneres. Dichos tóneres pueden contener otros materiales para permitir que el tóner se fije a una superficie cuando sea calentado. Los tóneres pueden usar resinas, ceras o materiales similares como agentes aglutinantes, y las formulaciones pueden incluir también agentes de desprendimiento y liberación, agentes de control de las cargas eléctricas, y otros aditivos. Dichos tóneres pueden ser producidos por el método convencional para tóneres o el método de tóner procesado químicamente (CPT, acrónimo de chemically processed toner). Las partículas de tóneres pueden ser muy pequeñas (de un micrómetro o más pequeñas) de manera tal que el volumen real de una partícula de tóner puede ser mucho menor que el volumen de una tinta para impresión por chorros de tinta, que se libera durante el proceso de imprimir un único punto. El tamaño del punto discernible más pequeño con un tipo de impresora de láser se puede ajustar para que sea mayor o menor, dependiendo del tipo de sistema de impresión que se use.

25 Las composiciones de tintas que comprenden los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación se pueden usar en una amplia variedad de sistemas de impresión. Las composiciones de tintas de la presente divulgación son bien idóneas para sistemas de impresión por chorros de tinta, preferiblemente los sistemas que usan una tecnología térmica de chorros de tinta, pero también se pueden emplear en sistemas de impresión por chorros de tinta que usan unas tecnologías no térmicas, tales como los sistemas que usan una tecnología piezoeléctrica, y/u otros sistemas de suministro de tinta, tales como la tecnología de matriz de puntos. Las composiciones de tintas de la presente divulgación se pueden usar también con tóneres y con sistemas de impresión por láser.

30 Las composiciones de tintas que comprenden los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación ofrecen las ventajas de un alto grado de solidez frente a la luz, de invisibilidad en luz normal para un ojo humano sin ayuda o para sistemas electrónicos de detección (tales como lectores de códigos de barras o lentes de cámaras digitales) y además una brillante fluorescencia después de una irradiación con una fuente de luz ultravioleta, y una alta calidad de impresión y una alta confiabilidad.

35 Las composiciones de tintas que comprenden los compuestos de benzoxazinonas de la presente divulgación se pueden usar para imprimir imágenes sobre una amplia variedad de sustratos. Los sustratos que se pueden usar en la presente divulgación incluyen, pero no se limitan a, papel, tela, películas de polímeros/materiales plásticos (tales como resinas de poliésteres, policarbonatos y polietilenos), metales y vidrio. Los sustratos de papel pueden estar revestidos o sin revestir, y las composiciones de tintas son particularmente útiles para documentos financieros y de seguridad (p.ej. cheques, moneda corriente, valores, títulos de deuda, pasaportes, tarjetas de identidad y papeles de garantía y aseguramiento).

Parte experimental

A menos que se señale otra cosa distinta, la totalidad de las partes y de los porcentajes están sobre una base de peso.

45 Ejemplo 1

Preparación de 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea

50 De acuerdo con la presente divulgación, la 1-(para-toluenosulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, también denominada 1-(4-metil-fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d][1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, en donde cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 es hidrógeno; y R^5 es 4-metil-fenilo, se preparó de acuerdo con el siguiente proceso: Un matraz de tres bocas con una capacidad de 250 ml fue cargado a la temperatura ambiente con ácido antranoil-antranílico (0,05 moles) y 100 ml de metil etil cetona. Se añadió luego, con agitación, el para-toluenosulfonil isocianato (0,05 moles), y la mezcla de reacción se calentó bajo reflujo a aproximadamente 80 °C durante aproximadamente 4 horas. Después de esto, la suspensión resultante se enfrió a aproximadamente 40 °C y se

añadió el anhídrido de ácido acético (40 ml). La mezcla resultante se calentó durante 3 horas adicionales. Después de haber enfriado a aproximadamente 10 °C, el precipitado se filtró con succión, se lavó con acetona, y se secó a aproximadamente 50 °C bajo la presión atmosférica para producir un polvo de color blanco en un rendimiento de 70 % - 85 %. El máximo de emisión (fluorescencia) del polvo resultante fue de 526 nm. El máximo de excitación es/fue de 380 nm. Un Análisis Térmico Diferencial mostró el pico endotérmico (punto de fusión) a aproximadamente 230 °C. La intensidad de la fluorescencia del polvo fue de 350 cd/m², como se mide con un aparato medidor de la luminancia de Minolta bajo una excitación de 365 nm. La solubilidad del polvo en 2-butanona fue de menos que 0,5 % a la temperatura ambiente.

Ejemplo 2

10 Preparación de 1-(fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea

De acuerdo con la presente divulgación, la 1-(fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, en donde R¹, R², R³ y R⁴ son cada uno de ellos hidrógeno; y R⁵ es fenilo, se preparó de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, más arriba. Los rendimientos estaban entre 70 % y 85 %. El máximo de emisión (fluorescencia) del polvo resultante fue de 528 nm. El máximo de excitación fue de 380 nm. Un Análisis Térmico Diferencial mostró el pico endotérmico (punto de fusión) a aproximadamente 222 °C. La intensidad de la fluorescencia del polvo fue de 320 cd/m², como se mide con un aparato medidor de la luminancia de Minolta bajo una excitación de 365 nm. La solubilidad del polvo en 2-butanona fue de menos que 0,5 % a la temperatura ambiente.

Ejemplo 3

20 Preparación de 1-(2-metil-fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea

De acuerdo con la presente divulgación, la 1-(2-metil-fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, en la que cada uno de los R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno; y R⁵ es 2-metil-fenilo, se preparó de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, más arriba. Los rendimientos estaban entre 70 % y 85 %. El máximo de emisión (fluorescencia) del polvo resultante fue de 530 nm. El máximo de excitación fue de 380 nm. Un Análisis Térmico Diferencial mostró el pico endotérmico (punto de fusión) a aproximadamente 207 °C. La intensidad de la fluorescencia del polvo fue de 260 cd/m², como se mide con un aparato medidor de la luminancia de Minolta bajo una excitación de 365 nm. La solubilidad del polvo en 2-butanona fue de menos que 1 % a la temperatura ambiente.

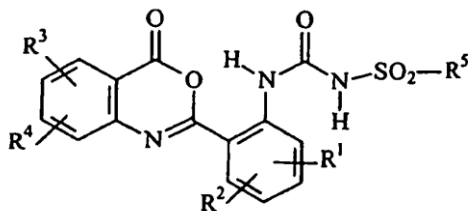
Ejemplo 4

Preparación de 1-(4-cloro-fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea

De acuerdo con la presente divulgación, la 1-(4-cloro-fenilsulfonil)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea, en la que cada uno de los R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno; y R⁵ es 4-cloro-fenilo, se preparó de la misma manera que se ha descrito en el Ejemplo 1, más arriba. Los rendimientos estaban entre 70 % y 85 %. El máximo de emisión (fluorescencia) del polvo resultante fue de 539 nm. El máximo de excitación fue de 380 nm. Un Análisis Térmico Diferencial mostró el pico endotérmico (punto de fusión) a aproximadamente 216 °C. La intensidad de la fluorescencia del polvo fue de 330 cd/m², como se mide con un aparato medidor de la luminancia de Minolta bajo una excitación de 365 nm. La solubilidad del polvo en 2-butanona fue de menos que 0,5 % a la temperatura ambiente.

REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de benzoxazinona representado por la fórmula:



en la que:

5 cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente entre el conjunto que consiste en hidrógeno, alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y

R^5 se selecciona entre el conjunto que consiste en alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi;

10 en la que cada uno de dichos grupos alquilo sustituidos y dichos grupos arilo sustituidos tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi.

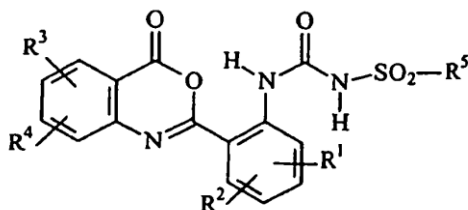
2. El compuesto de benzoxazinona de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 son cada uno de ellos átomos de hidrógeno.

15 3. El compuesto de benzoxazinona de acuerdo con la reivindicación 1, en el que R^5 se selecciona entre el conjunto que consiste en fenilo, 2-metil-fenilo, 4-metil-fenilo y 4-cloro-fenilo.

4. El compuesto de benzoxazinona de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha benzoxazinona es la 1-(para-toluenosulfonyl)-3-[2-(4-oxo-4H-benzo[d]-[1,3]oxazin-2-il)-fenil]urea.

20 5. Un artículo que comprende el compuesto de benzoxazinona de acuerdo con la reivindicación 1, en que dicho artículo se selecciona entre el conjunto que consiste en una tinta, una tinta fluorescente, una tinta para impresión por chorros de tinta, un pintura en colores, una pintura incolora, un polímero de coloración en la masa, una película, un revestimiento, una dispersión, un soporte de datos, una marcación de seguridad, un papel, una fibra hilada, una fibra teñida, un trazador para bioquímica, y un presentador visual.

25 6. Una composición de tinta que comprende:
un compuesto de benzoxazinona representado por la fórmula:



30 en la que cada uno de los R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se selecciona independientemente entre el conjunto que consiste en hidrógeno, alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y R^5 se selecciona entre el conjunto que consiste en alquilo de 1-12 átomos de carbono, alquilo sustituido, arilo de 6-12 átomos de carbono, arilo sustituido, halo y alcoxi; y en la que cada uno de dichos grupos alquilo sustituidos y dichos grupos arilo sustituidos tiene un sustituyente seleccionado entre alquilo, arilo, halo y alcoxi.

y por lo menos un vehículo de tinta,

35 en que dicho vehículo de tinta comprende por lo menos un disolvente o agua.

7. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además un agente tensioactivo.

8. La composición de tinta de acuerdo con la reivindicación 6, que comprende además un agente aglutinante seleccionado entre el conjunto que consiste en: resinas polivinílicas, un poli(alcohol vinílico), un poli(vinil butiral), una poli(vinil pirrolidona), copolímeros de vinil pirrolidona y acetato de vinilo; resinas poliamínicas, una poli(alil-amina), una poli(vinil-amina), una poli(etilen-imina); resinas de poli(acrilato), un poli(acrilato de metilo), un poli(etileno acrilato), un poli(metacrilato de metilo), un poli(metacrilato de vinilo), resinas amínicas, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, resinas de poli(éster-imidas), resinas de poliamidas, resinas de poli(amida-imidas), resinas de

siliconas, resinas de cetonas, colofonia, resinas fenólicas modificadas con colofonia, resinas de ácido maleico, resinas de ácido fumárico, resinas de petróleo, resinas de celulosas, una etil-celulosa, una nitro-celulosa, resinas naturales, goma arábiga, gelatina y combinaciones de las mismas.

9. Una marca que comprende un compuesto de benzoxazinona de acuerdo con la reivindicación 1.

- 5 10. La marca de acuerdo con la reivindicación 9, que comprende además un artículo comercial sobre el que se imprime dicha marca, en la que dicho artículo comercial es al menos uno seleccionado entre el conjunto que consiste: moneda corriente, pasaportes, tarjetas con chips, cheques, tarjetas de cheques, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, tarjetas de identidad, certificados, billetes de banco y objetos postales.

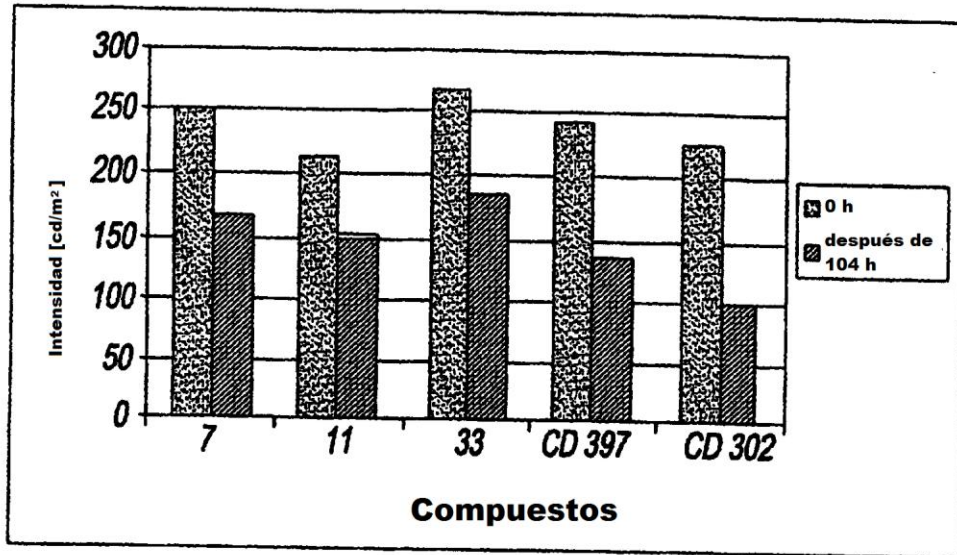


Fig. 1

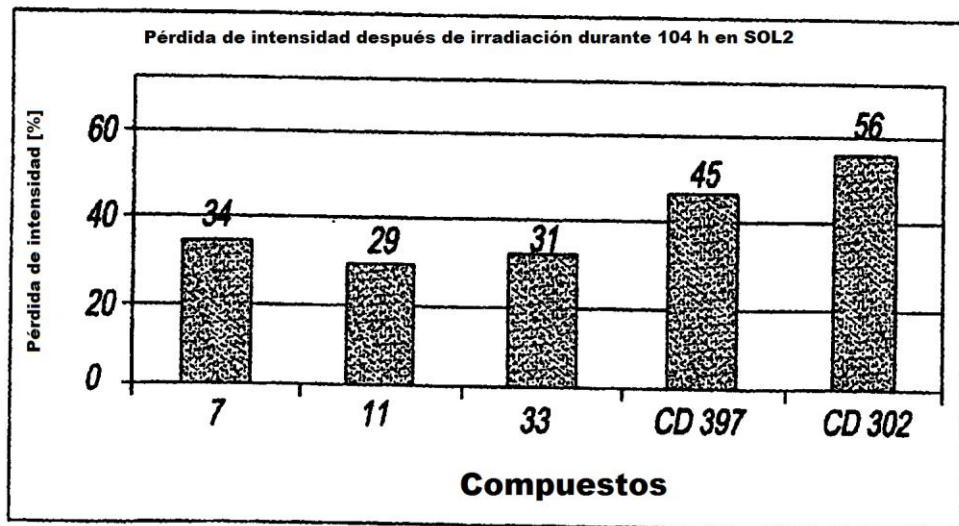


Fig. 2