

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 436 495**

51 Int. Cl.:

C09B 57/00 (2006.01)

C07D 405/04 (2006.01)

C09D 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.07.2008** **E 08786164 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **16.10.2013** **EP 2173816**

54 Título: **Sustratos inertes a la radiación NIR que comprenden bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranonas**

30 Prioridad:

19.07.2007 EP 07112790

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

02.01.2014

73 Titular/es:

BASF SE (100.0%)
67056 Ludwigshafen , DE

72 Inventor/es:

RUCH, THOMAS;
BUGNON, PHILIPPE;
BROWN, PAUL y
HALL-GOULLE, VÉRONIQUE

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 436 495 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

Sustratos inertes a la radiación NIR que comprenden bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranonas

La invención pertenece a un procedimiento de producción de sustratos inertes a la radiación del infrarrojo cercano, incluyendo artículos poliméricos moldeados, películas, fibras y revestimientos, y otros materiales orgánicos e inorgánicos, mediante la incorporación a un sustrato orgánico o sobre la superficie de un sustrato orgánico o inorgánico de una cantidad eficaz de un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona. Los colorantes de la invención tienen la propiedad adicional de ser transparentes a gran parte de la radiación del infrarrojo cercano (NIR) no reflejada. Por lo tanto, muy poca radiación NIR es absorbida por estos colorantes de color oscuro, limitando aún más la acumulación de calor y permitiendo la producción de artículos soldados por láser.

Los materiales que poseen características de reflectancia en el infrarrojo cercano (NIR) han demostrado ser valiosos en muchas aplicaciones actuales. Dichos materiales reducen la acumulación de calor inducida por el NIR y encuentran uso en revestimientos automotrices y marinos, envases, plásticos coloreados tales como revestimientos exteriores de vinilo, etc. Las composiciones resistentes térmicamente también encuentran uso en los acristalamientos con vidrios orgánicos e inorgánicos, y en el vidrio aeroespacial, arquitectónico y de otros tipos, y aplicaciones decorativas de cerámica donde se desea reducir la acumulación de calor.

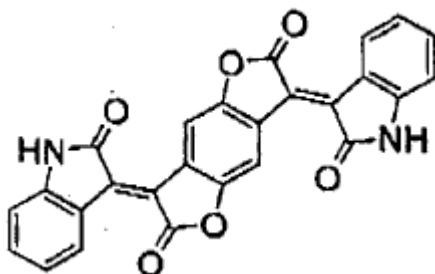
Otras aplicaciones que hacen uso de materiales reflectantes en el NIR incluyen el camuflaje de protección para aplicaciones militares.

Los documentos US 6.171.383 y US 6.221.147 divulgan pigmentos verdes de óxido de manganeso y bismuto reflectantes en el IR con mejores propiedades de acumulación de calor.

El documento US 6.989.056 divulga composiciones de pigmento negro reflectante en el IR que contienen una ftalocianina de cobre halogenada y una diimida de ácido perilenotetracarboxílico.

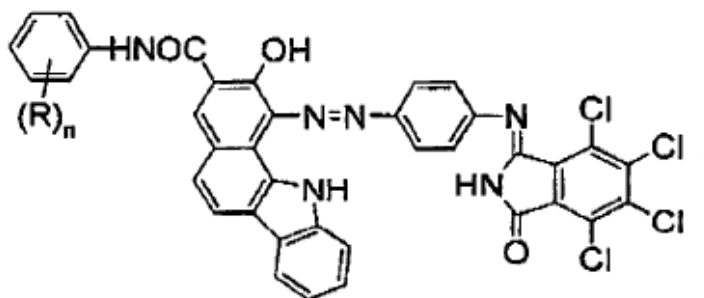
Los documentos DE 31 11 650 y DE 3311375 divulgan colorantes de isoindolina de color negro verdoso, rojizo o azulado que tienen una alta remisión del IR.

El documento US 2003/0083 407 divulga artículos poliméricos que comprenden colorantes de benzodifuranona de bismetina de color rojo, violeta, azul o marrón, y da más información sobre las benzodifuranonas a base de isatina del documento WO 00/24 736, que divulga el compuesto de fórmula:



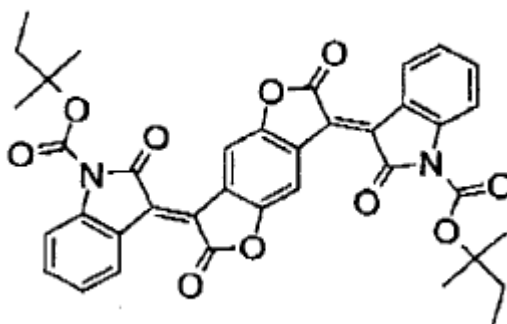
(ejemplo 12b).

El documento EP 1217044 divulga pigmentos compuestos reflectantes en el infrarrojo cercano que comprenden un pigmento blanco revestido con un pigmento orgánico transmisor en el infrarrojo cercano, prefiriéndose en particular el pigmento negro de fórmula:



El documento DE 195 40 682 divulga composiciones de revestimiento para revestimientos reflectantes de la radiación térmica que comprenden al menos un pigmento negro, al menos un pigmento de color, ácido silícico finamente dispersado y, opcionalmente, pigmento blanco u otros pigmentos, cargas y/o aditivos de revestimiento. En el ejemplo 1, se usa Chromofine® Negro A 1103 (Dainichiseika, un pigmento de tipo azometina de estructura no divulgada, que no tiene clasificación en el Índice del Color).

El documento WO 01/32577 divulga materiales vítreos pigmentados, entre los que se encuentra una placa de vidrio revestida con tetraetoxisilano, ácido nítrico acuoso y el colorante de fórmula:



(ejemplo 41), que tiene un máximo de absorción a 760-765 nm tras calentarse hasta 200 °C.

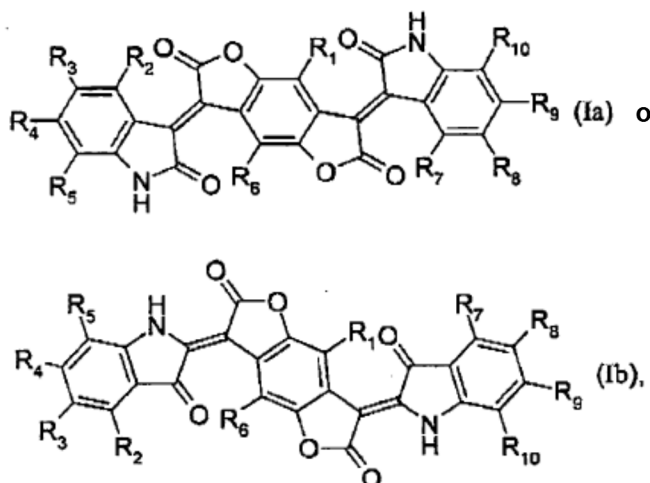
A pesar de los avances realizados en la técnica, sigue existiendo la necesidad de nuevas composiciones, estables, inertes a la radiación IR.

Sorprendentemente, se ha descubierto que la incorporación de colorantes de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona (pigmentos o colorantes) a plásticos o revestimientos convierte los plásticos o los revestimientos en inertes a la radiación NIR. Los colorantes de la presente invención permiten la preparación de sustratos inertes a la radiación NIR de colores oscuros (incluyendo negro, marrón y, especialmente, gris, así como tonos grises más brillantes).

Como se usa en la presente memoria, la expresión "inerte a la radiación NIR" significa las propiedades de un material a longitudes de onda de 750 nm a 2 μ m. Es decir, la radiación electromagnética a longitudes de onda de 750 nm a 2 μ m se refleja parcialmente y se transmite parcialmente, y su energía no se acumula o solo se acumula escasamente en el sustrato. Las características en el NIR de los artículos producidos de acuerdo con la presente invención son muy ventajosas en aplicaciones en las que se vaya a minimizar la acumulación de calor debida a la absorción de la radiación NIR o donde se vaya a minimizar la detección por sensores NIR.

También se ha encontrado que los mismos colorantes, que son de color oscuro, generalmente de color negro o casi negro, reflejan parte de la radiación del infrarrojo cercano, mientras que son transparentes a gran parte de la radiación NIR no reflejada. La incorporación de los colorantes, por ejemplo, a una capa que está en contacto con un sustrato que contiene un material absorbente de NIR, tal como un polímero pigmentado con negro de carbón, permite hacer pasar la radiación NIR, como la procedente de un láser, a través de la capa que contiene los pigmentos de la invención hasta el sustrato subyacente, generando suficiente calor en el punto de irradiación como para "soldar por láser" o fundir los dos materiales juntos.

Se proporciona un procedimiento para preparar un sustrato inerte a la radiación del infrarrojo cercano, procedimiento que comprende la incorporación a un sustrato orgánico de una composición que contiene un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula:



o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo; o procedimiento que comprende la aplicación sobre la superficie de un sustrato orgánico o inorgánico de una composición que contiene un aglutinante polimérico y un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente, un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o el isómero o tautómero del mismo, está en forma de partículas de tamaño medio de $\leq 0,5 \mu\text{m}$ o de tamaño medio de $> 0,5 \mu\text{m}$ y espesor $\geq 0,4 \mu\text{m}$ que están bien dispersadas en la composición, en una cantidad eficaz para conferir, a un sustrato orgánico o inorgánico reflectante, una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20 \%$, a un sustrato orgánico o inorgánico transparente, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30 \%$, o a un sustrato orgánico o inorgánico semitransparente, una reflectancia y una transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25 \%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, en cuyas fórmulas (Ia) y (Ib):

R_1 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, H, CH_3 , CF_3 , F o Cl, preferentemente H o F, lo más preferentemente H;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} son cada uno, independientemente del resto, H, halógeno, R_{11} , COOH , COOR_{11} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{11} , $\text{CONR}_{11}\text{R}_{12}$, CN, OH, OR_{11} , OOCR_{11} , OOCNH_2 , OOCNHR_{11} , $\text{OOCNR}_{11}\text{R}_{12}$, NO_2 , NH_2 , NHR_{11} , $\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$, NHCOR_{12} , $\text{NR}_{11}\text{COR}_{12}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{11}$, $\text{N}=\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$, SH, SR_{11} , SOR_{11} , SO_2R_{11} , SO_3R_{11} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{11}$ o $\text{SO}_2\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$; por medio de lo cual R_2 y R_3 , R_3 y R_4 , R_4 y R_5 , R_7 y R_8 , R_8 y R_9 , y/o R_9 y R_{10} pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o un puente de O, S, NH o NR_{11} ; R_{11} y R_{12} son cada uno, independientemente entre sí, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquenilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquenilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ o alquinilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cada uno de los cuales no está interrumpido o está interrumpido por O, NH, NR_{13} y/o S en dos o más fragmentos, comprendiendo cada uno al menos 2 átomos de C, y también estando cada uno de los cuales no sustituido o sustituido una o más veces con COOH , COOR_{13} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{13} , $\text{CONR}_{13}\text{R}_{14}$, CN, O, OH, OR_{13} , OOCR_{13} , OOCNH_2 , OOCNHR_{13} , $\text{OOCNR}_{13}\text{R}_{14}$, NR_{13} , NH_2 , NHR_{13} , $\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$, NHCOR_{14} , $\text{NR}_{13}\text{COR}_{14}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{13}$, $\text{N}=\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$, SH, SR_{13} , SOR_{13} , SO_2R_{13} , SO_3R_{13} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{13}$, $\text{SO}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ o halógeno; o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, heteroarilo $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con COOH , COOR_{13} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{13} , $\text{CONR}_{13}\text{R}_{14}$, CN, OH, OR_{13} , OOCR_{13} , OOCNH_2 , OOCNHR_{13} , $\text{OOCNR}_{13}\text{R}_{14}$, NO_2 , NH_2 , NHR_{13} , $\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$, NHCOR_{14} , $\text{NR}_{13}\text{COR}_{14}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{13}$, $\text{N}=\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$, SH, SR_{13} , SOR_{13} , SO_2R_{13} , SO_3R_{13} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{13}$, $\text{SO}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ o halógeno; y

cada R_{13} o R_{14} es, independientemente de cualquier otro, R_{13} o R_{14} , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, bencilo o fenilo, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con sustituyentes como se ha definido en el párrafo anterior, con la condición de que el número total de átomos de cualquier sustituyente de R_{13} y R_{14} sea de 1 a 8; por medio de lo cual pares de sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en todos los R_{13} y R_{14} pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o puente de O, S, NH o NR_{11} para formar anillos.

En general, cuando R_{13} y R_{14} forman un anillo, están unidos al mismo átomo, tal como en $\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ o $\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$. Sin embargo, también es posible que cuando R_{13} y/o R_{14} están separados por 2 o más átomos, estén ligados entre sí, formando de este modo anillos de mayor tamaño.

Cuando el compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) es aniónico, su carga puede ser compensada por cualquier catión adecuado conocido, por ejemplo, un catión metálico, orgánico, inorgánico o metálico orgánico, tal como preferentemente un metal alcalino, alcalinotérreo o de transición, amonio, amonio primario, amonio secundario, amonio terciario, amonio cuaternario o un complejo metálico orgánico.

El tamaño medio de (calculado en peso de partículas) se puede determinar fácilmente, por ejemplo, por microscopía electrónica o centrifugación de Joyce-Löbl (como se describe en la solicitud EP 07 122 749.0). La distribución de los tamaños de partícula se determina más adecuadamente directamente de la dispersión del colorante en un disolvente y/o aglutinante, evitando la desaglomeración de los posibles aglomerados restantes usando condiciones suaves.

El sustrato inorgánico u orgánico puede ser, por ejemplo, un polímero de origen natural o un polímero sintético, por ejemplo, un polímero termoplástico, elastomérico, inherentemente reticulado o reticulado. Por ejemplo, un procedimiento que comprende la incorporación a un polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado de una cantidad de un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona desaglomerado de fórmula (Ia) o (Ib) es eficaz para conferir al polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20\%$, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30\%$, o una reflectancia y transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25\%$, cada una en longitudes de onda de 850 a 1.600 nm. Preferentemente, la reflectancia en el infrarrojo es $\geq 25\%$, la transmitancia en el infrarrojo es $\geq 40\%$, o la reflectancia y la transmitancia combinadas en el infrarrojo es $\geq 30\%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm. Lo más preferido es que la reflectancia en el infrarrojo sea $\geq 30\%$, la transmitancia en el infrarrojo sea $\geq 50\%$, o la reflectancia y la transmitancia combinadas en el infrarrojo sea $\geq 40\%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm.

Los colorantes de fórmula (Ia) o (Ib) son tanto reflectantes como transparentes, sin embargo, la relación de la reflectancia y la transmitancia depende de su tamaño de partícula. La reflectancia (incluyendo la reflectancia difractada) es mucho más significativa con partículas grandes, tales como las que tienen un espesor de $\geq 0,4\ \mu\text{m}$, mientras que la transmitancia predomina en el caso de las partículas pequeñas, tales como las que tienen un tamaño de 0,01 a $0,3\ \mu\text{m}$, así como en el caso de los colorantes que se disuelven en el sustrato.

Los presentes colorantes de fórmula (Ia) o (Ib) se obtienen normalmente a partir de la síntesis en forma de aglomerados y agregados muy grandes de colores oscuros poco atractivos, y que son muy difíciles de dispersar, tales como el polvo violeta obtenido de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24736. Sin embargo, se ha encontrado que estos polvos brutos se pueden transformar fácilmente en colorantes adecuados solo mediante molienda en húmedo con adyuvantes de molienda en presencia de un disolvente, preferentemente alcohol, amida, éster, éter o cetona, obteniéndose de este modo partículas de tamaño medio $\leq 0,5\ \mu\text{m}$, preferentemente de 0,01 a $0,3\ \mu\text{m}$, que muestran sorprendentemente tonos negros muy atractivos similares al negro de carbón. La molienda en húmedo se puede realizar, por ejemplo, en un molino de frotamiento tal como un molino Dyno® o Netzsch®, un agitador de pintura Skandex® o similar, por ejemplo, usando perlas de vidrio o de cerámica (por ejemplo, óxido de circonio) de tamaño preferentemente de 0,1 a 3,0 mm, en particular de 0,5 a 1,0 mm. La cantidad de alcohol, amida, éster, éter o cetona es adecuadamente de 0,1 a 1.000 partes por cada parte de colorante, preferentemente de 1 a 10 partes por cada parte de colorante.

Las partículas de tamaño $\leq 0,5\ \mu\text{m}$, preferentemente de 0,01 a $0,3\ \mu\text{m}$, se pueden recrystalizar además en un disolvente polar, preferentemente un líquido polar, neutro, que tenga un momento dipolar μ de $2,8\text{-}6,0 \cdot 10^{-18}$ esu, hasta obtenerse partículas grandes que tengan un espesor de $\geq 0,4\ \mu\text{m}$. Por lo general, esto se realiza a alta temperatura, por ejemplo, de 60 a 150 °C, opcionalmente bajo presión, especialmente por encima del punto de ebullición del disolvente. Si se desea, la molienda en húmedo y la recrystalización se pueden realizar simultáneamente, en cuyo caso es adecuado usar condiciones suaves (de bajo cizallamiento, de baja velocidad) de molienda en húmedo hacia el final del procedimiento, si se desean partículas grandes.

Los disolventes adecuados para la molienda en húmedo y/o recrystalización son bien conocidos en la técnica como, por ejemplo, los disolventes divulgados en los documentos EP 0 774 494, EP 0 934 364 y WO02/068 541.

R_2 , R_4 , R_5 , R_7 , R_9 , y R_{10} son preferentemente H, F o Cl, especialmente H. R_3 y R_8 son preferentemente H, NO_2 , OCH_3 , OC_2H_5 , Br, Cl, CH_3 , C_2H_5 , $\text{N}(\text{CH}_3)_2$, $\text{N}(\text{CH}_3)(\text{C}_2\text{H}_5)$, $\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_2$, α -naftilo, β -naftilo o SO_3^- . Preferentemente, R_1 es idéntico a R_6 , R_2 es idéntico a R_7 , R_3 es idéntico a R_8 , R_4 es idéntico a R_9 y/o R_5 es idéntico a R_{10} .

Alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ es, por ejemplo, metilo, etilo, *n*-propilo, isopropilo, *n*-butilo, *sec*-butilo, isobutilo, *terc*-butilo, 2-metilbutilo, *n*-pentilo, 2-pentilo, 3-pentilo, 2,2-dimetilpropilo, *n*-hexilo, heptilo, *n*-octilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 2-etilhexilo, nonilo, decilo, undecilo o dodecilo.

Cicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ es, por ejemplo, ciclopropilo, ciclopropil-metilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, ciclohexil-metilo, trimetilciclohexilo, tujilo, norbornilo, bornilo, norcarilo, carilo, mentilo, norpinilo, pinilo, 1-adamantilo o 2-adamantilo.

Alquenilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ es, por ejemplo, vinilo, alilo, 2-propen-2-ilo, 2-buten-1-ilo, 3-buten-1-ilo, 1,3-butadien-2-ilo, 2-penten-1-ilo, 3-penten-2-ilo, 2-metil-1-buten-3-ilo, 2-metil-3-buten-2-ilo, 3-metil-2-buten-1-ilo, 1,4-pentadien-3-ilo, o cualquier isómero deseado de hexenilo, octenilo, nonenilo, decenilo o dodecenilo.

Cicloalquenilo $\text{C}_3\text{-C}_{12}$ es, por ejemplo, 2-ciclobuten-1-ilo, 2-ciclopenten-1-ilo, 2-ciclohexen-1-ilo, 3-ciclohexen-1-ilo, 2,4-ciclohexadien-1-ilo, 1-*p*-menten-8-ilo, 4(10)-tujen-10-ilo, 2-norbornen-1-ilo, 2,5-norbornadien-1-ilo, 7,7-dimetil-2,4-norcaradien-3-ilo o camfenilo.

Alquinilo $\text{C}_2\text{-C}_{12}$ es, por ejemplo, 1-propin-3-ilo, 1-butin-4-ilo, 1-pentin-5-ilo, 2-metil-3-butin-2-ilo, 1,4-pentadiin-3-ilo, 1,3-pentadiin-5-ilo, 1-hexin-6-ilo, *cis*-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, *trans*-3-metil-2-penten-4-in-1-ilo, 1,3-hexadiin-5-ilo, 1-octin-8-ilo, 1-nonin-9-ilo, 1-decin-10-ilo o 1-dodecin-12-ilo.

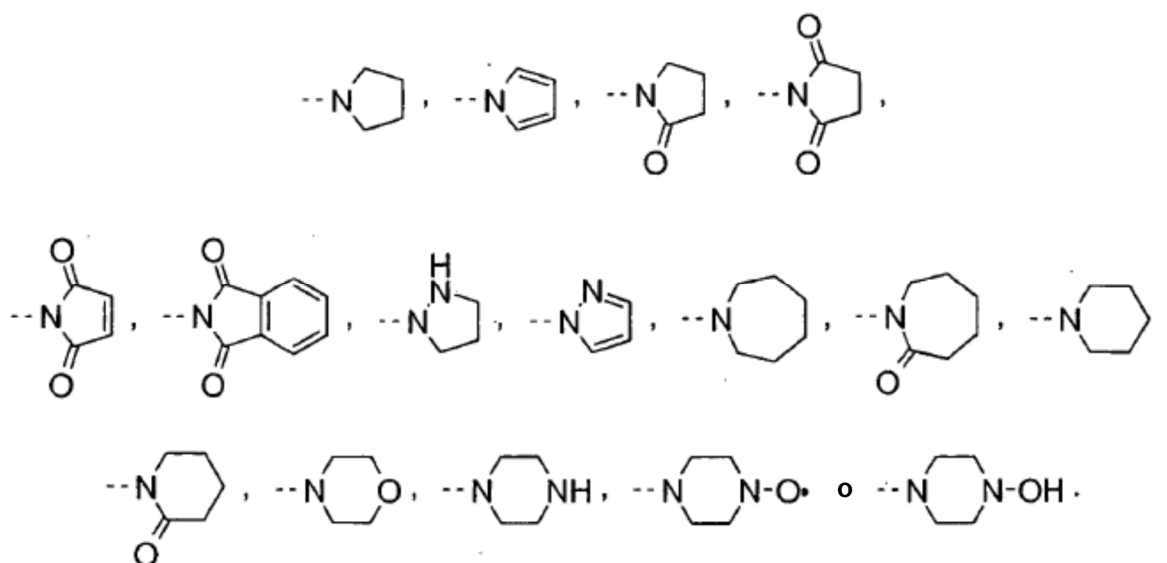
Aralquilo C₇-C₁₂ es, por ejemplo, bencilo, 2-bencil-2-propilo, β-fenil-etilo, 9-fluorenilo, α,α-dimetilbencilo, ω-fenil-butilo, ω-fenil-pentilo o ω-fenil-hexilo. Cuando aralquilo C₇-C₁₂ está sustituido, puede estar sustituido bien el resto alquilo o el resto arilo del grupo aralquilo.

Arilo C₆-C₁₂ es, por ejemplo, fenilo, naftilo o 1-bifenilo.

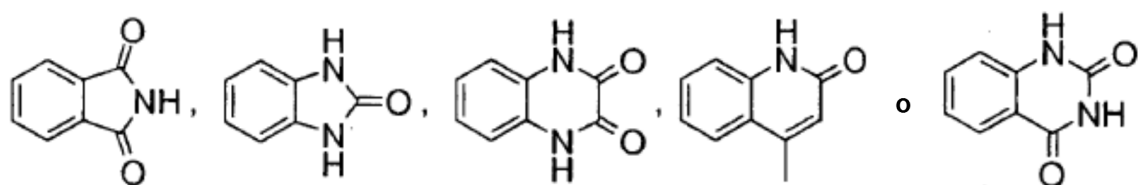
- 5 Halógeno es, por ejemplo, F, Cl, Br o J, preferentemente F en el alquilo y Cl o Br en el arilo.

Heteroarilo C₁-C₁₁ es un radical insaturado o aromático que tiene 4n+2 electrones π conjugados, por ejemplo, 2-tienilo, 2-furilo, 1-pirazolilo, 2-piridilo, 2-tiazolilo, 2-oxazolilo, 2-imidazolilo, isotiazolilo, triazolilo, tetrazolilo o cualquier otro sistema de anillos que consista en anillos de tiofeno, furano, tiazol, oxazol, imidazol, isotiazol, tiadiazol, triazol, piridina, pirazina, pirimidina, piridazina y benceno, y no sustituidos o sustituidos con de 1 se 6 sustituyentes de etilo.

- 10 Los grupos heterocíclicos son, por ejemplo,



Los grupos heterocíclicos también pueden formarse mediante la unión de sustituyentes adyacentes de arilo, por ejemplo,



- 15 La composición que contiene el colorante de bis-oxodihydroindolilen-benzodifuranona se puede componer enteramente del pigmento o el colorante, o de una mezcla o solución sólida de dos o más de los mismos (especialmente de 2 a 10), o también pueden estar presentes otros materiales como los divulgados en la presente memoria. Se prefieren mucho más los pigmentos y las mezclas de los mismos a los colorantes.

- 20 Los colorantes de bis-oxodihydroindolilen-benzodifuranona de la presente invención se preparan, por ejemplo, de acuerdo o en analogía con el procedimiento divulgado en el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736.

- 25 Como se usa en la presente memoria, la expresión "inerte a la radiación NIR" significa las propiedades de un material a longitudes de onda de 750 nm a 2 μm. Es decir, la radiación electromagnética a longitudes de onda de 750 nm a 2 μm es reflejada y/o transmitida. Los sustratos que contienen los presentes colorantes, o artículos revestidos con composiciones que contienen los presentes colorantes, normalmente, tienen una reflectancia en el infrarrojo cercano de ≥ 20 %, una transmitancia en el infrarrojo cercano de ≥ 30 %, o una reflectancia y transmitancia combinadas en el infrarrojo cercano de ≥ 25 %, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, en particular de 1.000 a 1.200 nm.

Las presentes composiciones y los presentes sustratos tienen la propiedad altamente sorprendente de mostrar una baja crominancia en el intervalo de luz visible (400-700 nm), preferentemente una saturación C* de ≤ 10, más

preferentemente de ≤ 5 , lo más preferentemente de ≤ 3 . Esto permite preparar tonos superiores de negro, similares al negro de carbón. Este no es el caso de los colorantes negros orgánicos conocidos. Por supuesto, también es posible usar los colorantes de las fórmulas (Ia) o (Ib) en combinación con pigmentos blancos, negros, de color, metálicos o de interferencia, que proporcionan tonos oscuros muy interesantes, en especial, tonos grises que no se pueden obtener mediante el uso de los colorantes negros orgánicos conocidos.

Una realización particularmente preferida es el uso de los colorantes de fórmulas (Ia) o (Ib) en imprimaciones, preferentemente imprimaciones grises. Las imprimaciones de la invención comprenden los colorantes de fórmulas (Ia) o (Ib) y al menos un pigmento blanco adecuadamente en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 a 95:1. Los pigmentos blancos adecuados se enumeran en el Índice del Color

Las imprimaciones grises de la invención tienen preferentemente una baja saturación como se ha definido anteriormente, con la ventaja adicional de que dicha imprimación conduce a una temperatura más baja muy significativa cuando se usa en combinación con una capa base que comprende un pigmento negro, de color, metálico o de interferencia poco o nada absorbente de NIR. Su valor de luminosidad L^* no es esencial, pudiendo variar, por ejemplo, de aproximadamente 10 a 20 (de negruzco a gris oscuro), pasando por 40-60 (gris medio) hasta 70-90 (gris muy claro) en función de los requisitos para un determinado propósito. La capa base se aplica preferentemente en 1, 2 o 3 capas directamente sobre el revestimiento de imprimación y se vuelve a cubrir mediante una capa de acabado. Preferentemente, esto se puede hacer mediante el denominado procedimiento de húmedo sobre húmedo. Opcionalmente, se pueden aplicar uno o más revestimientos intermedios entre el revestimiento de imprimación, la capa base y la capa de acabado.

Por lo tanto, la invención también se refiere a un revestimiento de múltiples capas que comprende:

- un revestimiento de imprimación que comprende un colorante de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, y un pigmento blanco en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 a 95:1;
- una capa base que comprende un pigmento negro, de color, metálico o de interferencia; y
- opcionalmente, una capa de acabado transparente.

Dichos revestimientos de múltiples capas son particularmente ventajosos para carrocerías de automóviles. Cuando la capa base comprende un pigmento negro, entonces lo adecuado es que dicho pigmento negro esté sin negro de carbón y transmita o refleje la luz infrarroja. Preferentemente, dicho pigmento negro también es o comprende un colorante de fórmula (Ia) o (Ib).

Estas características de reflectancia y transmitancia son muy ventajosas en aplicaciones en las que se deba reducir al mínimo la acumulación de calor debida a la absorción de la radiación infrarroja y donde se deba reducir al mínimo la detección por sensores IR. Resulta particularmente ventajoso que el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se aplique en o sobre estuches de dispositivos que comprendan componentes electrónicos tales como ordenadores portátiles, teléfonos móviles, walkmans o reproductores de MP3, equipos de radio, receptores de televisión, cámaras electrónicas, equipos de medición tales como receptores GPS, radares de carretera, aeroespaciales u otros radares, telémetros, inclinómetros o teodolitos, mandos a distancia o de radio, u otros equipos electrónicos, salpicaderos de vehículos o carrocerías de automóviles, especialmente capós que cubren motores controlados electrónicamente, acondicionadores de aire, frenos y sofisticados controles de sujeción en carretera tales como ABS o EPS. Una ventaja adicional en aplicaciones electrónicas es la baja conductividad de los materiales coloreados con los presentes colorantes de fórmula (Ia) o (Ib).

También ventajosamente, el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se aplica a elementos de construcción al aire libre (materiales de construcción) tales como techos y revestimientos murales, cerramientos, marcos de puertas y ventanas, perfiles, vidrio arquitectónico, tubos, rodillos o persianas venecianas, partes automotrices, marinas o espaciales, incluyendo asientos y carrocerías, muebles de exterior tales como sillas y mesas de jardín, o laminados de dichos artículos, cuero artificial o materiales textiles, incluyendo, en particular, asientos de automóviles, así como en hilados y tejidos de todo tipo (opcionalmente transformados posteriormente en cuerdas, redes, toldos, fieltro, terciopelo, piel sintética y similares), tales como vestidos ceremoniales o tradicionales y otras prendas de vestir (por ejemplo, sombreros de Tudor, birretes, chaquetas de terciopelo, sombreros de abad, velos, sotanas, *shtreimels*, sombreros Shinto eboshi y similares) o láminas de efecto invernadero, disminuyendo de este modo la deformación y el envejecimiento, y aumentando la vida útil de dichos artículos, aumentando a la vez la comodidad de uso y ahorrando energía de aire acondicionado. Los presentes materiales de bajo calentamiento también son muy útiles en aplicaciones de camuflaje y ocio, deporte o equipamiento militar.

Las ventajas en el calentamiento térmico son particularmente sorprendentes cuando el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se aplica en combinación con un pigmento negro, coloreado, metálico o de interferencia poco o nada absorbente de NIR, por ejemplo, en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 a 95:1.

Las propiedades de los presentes colorantes de fórmula (Ia) o (Ib) también permiten usarlos para fibras ópticas y artículos en contacto con las mismas.

En una aplicación ventajosa adicional, especialmente en tintas de impresión, el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se aplica en combinación con un compuesto que absorbe en el intervalo infrarrojo de 750 nm a 2 μ m, por ejemplo, en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 hasta 95:1. Es especialmente útil que el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se imprima encima del compuesto que absorbe en el intervalo infrarrojo de 750 nm a 2 μ m en un procedimiento de impresión policromática, tal como procedimientos de impresión de serigrafía, offset, litografía, flexográfica, huecogrado o de chorro de tinta (cuyos detalles son bien conocidos por el experto en la materia), sobre un sustrato que comprenda un pigmento reflectante, tal como un pigmento blanco, de color, metálico o de interferencia. En este caso, la reflectancia de las superficies del sustrato no impresas con compuesto absorbente del infrarrojo cercano a través de la capa que comprende el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) es excelente, permitiendo la identificación de patrones del compuesto absorbente del infrarrojo cercano que son invisibles a la luz del día.

También se ha descubierto que el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) proporciona una mejora significativa del contraste cuando se usa en combinación con pigmentos de efecto, en particular, pigmentos de interferencia de múltiples capas, incluyendo los pigmentos de efecto que muestran una luminosidad o efecto gonocromático en el infrarrojo.

Por consiguiente, el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) proporciona un medio excelente para la fabricación de elementos de seguridad o identificación sobre un objeto mediante impresión, especialmente impresión policromática, o también para calibrar impresoras u otros dispositivos.

Para la impresión policromática, el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se incorpora preferentemente a la tinta de color negro. Si se imprime más de una tinta de color negro, el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se incorpora preferentemente a la última tinta de color negro impresa. Preferentemente, el compuesto absorbente del infrarrojo cercano es sustancialmente incoloro, de modo que se puede imprimir un patrón de absorción en el NIR sobre el sustrato sin tener en cuenta la imagen que se vaya a imprimir encima, o se puede usar un compuesto absorbente de NIR negro o de color, por ejemplo, negro de carbón, en cuyo caso el patrón de absorción en el NIR se imprime en una superficie del sustrato que se va a volver a cubrir totalmente con la tinta negra que comprende el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib).

Por consiguiente, la invención también se refiere a un artículo en el que hay una marca que muestra un patrón que es diferente cuando se ve o se registra bajo irradiación secuencial por dos ondas electromagnéticas de diferentes espectros de emisión en el intervalo de 400 nm a 2 μ m bajo ángulos diédricos iguales o diferentes con respecto a la superficie del artículo, o se ve o registra bajo irradiación por ondas electromagnéticas del mismo espectro de emisión en el intervalo de 400 nm a 2 μ m bajo diferentes ángulos diédricos con respecto a la superficie del artículo, cuya marca comprende al menos dos colorantes diferentes, preferentemente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o de 11 a 25 colorantes, estando cada colorante embebido en una tinta húmeda, seca o curada que puede ser igual o diferente para parte de o todos los colorantes, al menos dos tintas húmedas, secas o curadas que se reflejan preferentemente de manera diferente bajo irradiación por ondas electromagnéticas del espectro de emisión en el intervalo de 400 nm a 2 μ m, caracterizado porque la marca comprende una cantidad eficaz de un colorante de fórmula (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib) o un isómero o tautómero del mismo, en al menos una de las tintas húmedas, secas o curadas.

Preferentemente, la marca comprende un patrón que comprende un absorbente del infrarrojo, además de un patrón diferente que comprende el presente colorante de fórmula (Ia) o (Ib). Los absorbentes del infrarrojo adecuados para formar un patrón bien identificable son cualquier sustancia que tenga un valor ϵ de aproximadamente $\geq 5000 \text{ l} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{cm}^{-1}$ a una longitud de onda de 715 a 2.000 nm en el vehículo de tinta. Dichos absorbentes del infrarrojo son bien conocidos en la técnica, no siendo su estructura química relevante para la realización de la invención.

Lo adecuado es que las presentes tintas comprendan un aglutinante y, si se desea, un disolvente y/o un compuesto curable como es habitual en la técnica, cada uno de cuyos componentes es habitualmente una mezcla de diferentes compuestos de la misma o diferente clase química.

Las dos ondas electromagnéticas de diferentes espectros difieren adecuadamente cuando la proporción de los dos cocientes de la energía emitida de la primera onda electromagnética dividida entre la energía emitida de la segunda onda electromagnética a dos longitudes de onda diferentes en el intervalo de 400 nm a 2 μ m es de al menos 3:2, preferentemente 10:1.

La aplicación se lleva a cabo preferentemente mediante impresión, pero también es posible aplicar marcas mediante otros procedimientos tales como, por ejemplo, con la mano, usando marcadores pigmentados de manera diferente secuencialmente, por ejemplo, con plumas estilográficas, rotuladores o bolígrafos.

Por supuesto, puede haber múltiples marcas idénticas o diferentes en un elemento, permitiendo producir marcas tanto de seguridad como decorativas, que también podrían combinarse en el mismo artículo. El artículo es cualquier objeto, por ejemplo, pero sin limitarse de ningún modo a una hoja de papel o de cartón, o una lámina polimérica, incluyendo bolsas y etiquetas, una gorra, sello, recipiente de cualquier tipo, incluyendo cajas, carcasas u objetos tales como partes de automoción y otras partes, bienes consumibles tales como cartuchos de inyección de tinta y

tóner, cintas magnéticas o discos legibles por ordenador tales como el CD-R, CD-RW, DVD±R o Blu-Ray® o discos similares.

En particular, la marca se puede imprimir en un artículo de seguridad tal como, pero sin limitación, tarjetas de identidad, bancarias, de crédito o de empresa, cheques, billetes de banco, permisos de conducir o cualquier otra insignia, pase o permiso. La falsificación de artículos de seguridad que comprenden los presentes colorantes de fórmula (Ia) o (Ib) se hace mucho más difícil por razones evidentes para una persona experta en la materia, pero que, por supuesto, no deberían divulgarse en la presente memoria a los potenciales falsificadores.

Las marcas pueden estar opcionalmente diseñadas para ser reconocidas automáticamente. En particular, esto se aplica a los códigos de barras o mosaico que pueden estar ocultos en una superficie de color negro aparentemente normal. Normalmente, la marca solo se aplica en una parte del artículo, por ejemplo del 0,1 al 99,9 % de la superficie del artículo, pero también se puede aplicar de manera uniforme por todo el artículo con fines meramente decorativos.

Por lo tanto, la invención también proporciona un procedimiento para la identificación de un artículo, caracterizado porque dicho artículo comprende una marca que comprende una cantidad eficaz de un colorante de fórmula (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que dicha marca se registra bajo irradiación por ondas electromagnéticas de longitud de onda de 715 a 2.000 nm, y la imagen de la marca se usa para identificar el artículo.

Preferentemente, la imagen de la marca no se nota ni es diferente bajo irradiación con luz visible (400-700 nm). La imagen de la marca bajo radiación infrarroja se puede procesar de forma habitual visual o instrumentalmente, y convertirse opcionalmente en una imagen visible.

También, por lo general, el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) se incorpora a una composición que comprende un polímero termoplástico, termoestable, elastomérico, inherentemente reticulado o reticulado. El polímero puede estar, por ejemplo, en forma de una película, lámina, artículo moldeado por inyección, pieza extruida, fibra, laminado, fieltro o producto textil tejido. El polímero también puede formar parte de una composición de revestimiento.

El colorante dispersable de fórmula (Ia) o (Ib) bien se incorpora directamente al sustrato, o se aplica a la superficie del sustrato.

Cuando se aplica a la superficie de un sustrato, el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) puede ser parte de una composición de revestimiento. El revestimiento puede comprender cualquier sistema de revestimiento, o incluso una película preformada, que se adhiera al sustrato además de ser compatible con el colorante de fórmula (Ia) o (Ib), por ejemplo, revestimientos de automoción, revestimientos marinos, pinturas, tintas, laminados, capas receptoras para aplicaciones de impresión, u otros revestimientos protectores o decorativos, incluyendo revestimientos o películas usadas en aplicaciones de acristalamiento. El colorante también puede ser parte de un tratamiento de tejidos de fórmula (Ia) o (Ib).

A continuación, se enumeran ejemplos de polímeros termoplásticos, termoestables, elastoméricos, inherentemente reticulados o reticulados a los que se pueden incorporar o en los que se pueden usar para revestir los colorantes de la presente invención.

1. Polímeros de mono- y di-olefinas, por ejemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metil-penteno-1, polisopreno o polibutadieno y también polimerizados de cicloolefinas, por ejemplo, de ciclopenteno o norborneno; y también polietileno (que puede estar opcionalmente reticulado), por ejemplo, polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad de peso molecular ultra alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE). Las poliolefinas, es decir, los polímeros de mono-olefinas, como se han mencionado a modo de ejemplo en el párrafo anterior, en especial el polietileno y el polipropileno, se pueden preparar mediante diversos procedimientos, en especial, mediante los siguientes procedimientos:

a) mediante la polimerización por radicales libres (normalmente, a alta presión y alta temperatura);

b) por medio de un catalizador, catalizador que normalmente contiene uno o más metales de los grupos IVb, Vb, Vlb o VIII. Estos metales tienen generalmente uno o más ligandos tales como óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquénilos y/o arilos, que pueden estar coordinados bien por π o σ . Dichos complejos metálicos pueden estar libres o fijados a vehículos, por ejemplo, a cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), óxido de aluminio u óxido de silicio. Dichos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser activos como tales en la polimerización o se pueden usar otros activadores, por ejemplo, alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilos metálicos, óxidos de alquilos metálicos u oxanos de alquilos metálicos, siendo los metales elementos del/de los grupo/s Ia, IIa y/o IIIa. Los activadores se pueden haber modificado, por ejemplo, con otros grupos de éster, éter, amina o sililéter.

2. Mezclas de los polímeros mencionados en 1.), por ejemplo, mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo, PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo, LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de mono- y di-olefinas combinados entre sí o con otros monómeros de vinilo, por ejemplo, copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (LDPE), copolímeros de propileno/buteno-1, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/buteno-1, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metil-penteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/copolímeros de metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y sus copolímeros con monóxido de carbono, o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros), así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tales como hexadieno, dicitlopentadieno o etiliden-norborneno; y también mezclas de dichos copolímeros entre sí o con polímeros citados en 1.), por ejemplo, copolímeros de polipropileno-etileno/propileno, copolímeros de etileno de LDPE/acetato de vinilo, copolímeros de etileno de LDPE/ácido acrílico, copolímeros de etileno de LLDPE/acetato de vinilo, copolímeros de etileno de LLDPE/ácido acrílico y copolímeros de polialquilen-monóxido de carbono estructurados alternativamente o de forma aleatoria y sus mezclas con otros polímeros, por ejemplo, poliamidas.

4. Resinas de hidrocarburo (por ejemplo C₅-C₉) incluyendo modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo, resinas adherentes) y mezclas de polialquilenos y almidón.

5. Poliestireno, poli(*p*-metilestireno), poli(α -metilestireno).

6. Copolímeros de estireno o α -metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo, estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/metacrilato de alquilo, estireno/butadieno/acrilato de alquilo y metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de alta resistencia al impacto que consisten en copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo, un poliácrilato, un polímero de dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y también copolímeros de bloque de estireno, por ejemplo, estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etilen-butileno/estireno o estireno/etilen-propileno/estireno.

7. Copolímeros de injerto de estireno o α -metilestireno, por ejemplo, estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno/estireno o copolímeros de polibutadieno/acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o imida de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno e imida del ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y acrilatos de alquilo o metacrilatos de alquilo sobre polibutadieno, estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno, estireno y acrilonitrilo sobre acrilatos de polialquilo o metacrilatos de polialquilo, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, y mezclas de los mismos con los copolímeros mencionados en 6.), tales como los conocidos, por ejemplo, como los denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

8. Polímeros halogenados, por ejemplo, policloropreno, caucho clorado, copolímero clorado y bromado de isobutileno/isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo- y co-polímeros de epiclorhidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo halogenados, por ejemplo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; y copolímeros de los mismos tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.

9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados y sus derivados tales como poliácrilatos y polimetacrilatos, o metacrilatos de polimetilo, poliácrilamidas y poliácrlonitrilos modificados para que sean resistentes a los impactos con acrilato de butilo.

10. Copolímeros de los monómeros citados en 9.) combinados entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo, copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoialquilo, copolímeros de acrilonitrilo/halogenuro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/metacrilato de alquilo/butadieno.

11. Polímeros derivados de aminas y alcoholes insaturados o sus derivados de acilo o acetales tales como alcohol polivinílico, acetato de polivinilo, estearato, benzoato o maleato, polivinilbutiral, ftalato de polialilo, polialilmelamina; y los copolímeros de los mismos con olefinas mencionadas en 1.).

12. Homo- y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilenglicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo.

13. Poliacetales tales como polioximetileno, y también aquellos polioximetilenos que contienen comonómeros, por ejemplo, óxido de etileno; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.

14. Óxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de los mismos con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres y polibutadienos que tienen grupos hidroxilo terminales por una parte y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otra parte, y sus productos iniciales.
- 5 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las lactamas correspondientes tales como poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas derivadas de *m*-xileno, diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido *iso*- y/o tereftálico y, opcionalmente, un elastómero como modificador, por ejemplo, tereftalamida de poli-2,4,4-trimetilhexametileno o isoftalamida de poli-*m*-fenileno. Copolímeros de bloque de las poliamidas anteriormente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros unidos químicamente o injertados; o con poliéteres, por ejemplo, con polietilenglicol, polipropilenglicol o politetrametilenglicol. También poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento ("sistemas de poliamida RIM").
- 10 17. Poliureas, poliimidas, poliamida-imidas, poliéter-imidas, poliéster-imidas, polihidantoinas y polibencimidazoles.
- 15 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las lactonas correspondientes tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano, polihidroxibenzoatos o policaprolactona, y también ésteres de poliéter de bloque derivados de poliéteres con grupos terminales hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.
- 20 20. Polisulfonas, sulfonas de poliéter y cetonas de poliéter.
21. Polímeros reticulados derivados de aldehídos por una parte y fenoles, urea o melamina por otra parte, tales como resinas de fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.
22. Resinas alquídicas de secado y no secado.
- 25 23. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polivalentes, así como compuestos de vinilo como agentes reticulantes, y también sus modificaciones difícilmente combustibles halogenadas.
24. Resinas acrílicas reticulables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, por ejemplo, de acrilatos epoxi, acrilatos de uretano o acrilatos de poliéster.
- 30 25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato que están reticuladas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epoxi.
26. Resinas epoxi reticuladas derivadas de grupos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o compuestos de glicidilo aromáticos, por ejemplo, productos de éteres de diglicidilo de bisfenol-A, éteres de diglicidilo de bisfenol F, que se reticulan usando endurecedores habituales, por ejemplo, anhídridos o aminas con o sin aceleradores.
- 35 27. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho natural, gelatina, o sus derivados modificados químicamente de manera homóloga a los polímeros tales como acetatos de celulosa, propionatos y butiratos, y los éteres de celulosa tales como metilcelulosa; y también resinas de colofonia y derivados.
28. Mezclas (polimezclas) de los polímeros anteriormente mencionados, por ejemplo, PP/EPDM, poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástico, PC/PUR termoplástico, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.
- 40

El polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado es, por ejemplo, una poliolefina, poliamida, poliuretano, poliacrilato, poliacrilamida, alcohol polivinílico, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliacetal, un caucho natural o sintético o un polímero de vinilo halogenado tal como PVC. El polímero puede ser un copolímero, una mezcla de polímeros o parte de un material compuesto. Se da una menor preferencia a la poliamida, ya que parte del presente colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) tiende a disolverse en la misma.

Los colorantes de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de la presente invención se pueden incorporar a resinas poliméricas de acuerdo con una variedad de procedimientos conocidos, siempre que estén en forma dispersada o fácilmente dispersable. Por ejemplo, los compuestos se pueden añadir como un componente individual durante la mezcla, por ejemplo, la mezcla en seco de la resina antes de su procesamiento, o el compuesto se puede añadir como una mezcla, mezcla madre, lavado abundante, u otro concentrado en otra sustancia antes del procesamiento. Los compuestos también se pueden añadir durante las etapas del procesamiento. Las etapas del procedimiento convencional para resinas poliméricas son bien conocidas en la bibliografía e incluyen extrusión, coextrusión,

moldeo por compresión, el procedimiento de fusión de Brabender, formación de película, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo rotacional, otros procedimientos de moldeo y formación de láminas, formación de fibras, etc.

5 Los compuestos dispersables de fórmula (Ia) o (Ib) también se incorporan a través de la mezcla en seco, impregnación superficial, suspensión, dispersión y otros procedimientos conocidos en la tecnología del revestimiento

Cuando los colorantes de la presente invención se usan en una película, la película se aplica en la superficie mediante, por ejemplo, el uso de un adhesivo, o se coextruye sobre la superficie. También se puede aplicar una película preformada con calor, incluyendo el calandrado, las aplicaciones en fundido y empaquetado retráctil.

10 Cuando un sustrato se reviste con un revestimiento que refleja y/o transmite en el infrarrojo cercano que comprende un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona, el revestimiento normalmente comprende un aglutinante polimérico que puede ser, en principio, cualquier aglutinante habitual en la industria, por ejemplo, los descritos en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", V Edición, vol. A18, pág. 368-426, VCH, Weinheim 1991. En general, es un aglutinante filmógeno basado en una resina termoplástica o termoestable, por ejemplo, una resina termoendurecible. Los ejemplos de los mismos son resinas alquídicas, acrílicas, de acrilamida, de poliéster, 15 estirénicas, fenólicas, de melamina, epoxi y de poliuretano.

Por ejemplo, los ejemplos no limitantes de aglutinantes de revestimiento comunes útiles en la presente invención incluyen polímeros que contienen silicio, polímeros fluorados, poliésteres insaturados, poliamidas insaturadas, poliimidas, resinas acrílicas reticulables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, por ejemplo, de acrilatos epoxi, acrilatos de uretano, acrilatos de poliéster, polímeros de acetato de vinilo, alcohol vinílico y amina de vinilo. Los 20 polímeros aglutinantes de revestimiento pueden ser copolímeros, mezclas de polímeros o materiales compuestos.

Los revestimientos, con frecuencia, se reticulan, por ejemplo, con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos, resinas epoxi, anhídridos, poliácidos y aminas, con o sin aceleradores.

25 El aglutinante puede ser un aglutinante curable en frío o curable en caliente. En muchos casos, es deseable usar pigmento de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona en lugar de colorante. En estos casos, el aglutinante puede ser un aglutinante curable en frío o curable en caliente, con la condición de que la temperatura no sea lo suficientemente alta como para causar la disolución del pigmento de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona; la adición de un catalizador de curado puede ser ventajosa. Los catalizadores adecuados que aceleran el curado del aglutinante se describen, por ejemplo, en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", V Edición, vol. A18, pág. 469, VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

30 El aglutinante puede ser una resina de revestimiento superficial que se seca al aire o se endurece a temperatura ambiente. Los ejemplos de dichos aglutinantes son nitrocelulosa, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, resinas de poliéster insaturadas, poliácridatos, poliuretanos, resinas epoxi, resinas fenólicas y, especialmente, resinas alquídicas. El aglutinante también puede ser una mezcla de diferentes resinas de revestimiento superficial. Siempre que los aglutinantes sean aglutinantes curables, normalmente, se usan junto con un endurecedor y/o un acelerador.

35 Ejemplos de composiciones de revestimiento que contienen aglutinantes específicos son:

1. revestimientos a base de resinas alquídicas, de acrilato, de poliéster, epoxi o de melamina reticulables en frío o en caliente, o mezclas de dichas resinas, si se desea, con la adición de un catalizador de curado;

2. revestimientos de poliuretano de dos componentes a base de resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen hidroxilo e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos y aromáticos;

40 3. revestimientos de poliuretano de un componente a base de isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos bloqueados que se desbloquean durante la cocción, si se desea, con la adición de una resina de melamina;

4. revestimientos de poliuretano de un componente a base de un agente de reticulación de trisalcoxycarbonil triazina y una resina que contiene grupos hidroxilo tal como resinas de acrilato, poliéster o poliéter;

45 5. revestimientos de poliuretano de un componente a base de uretanoacrilatos o poliuretanoacrilatos alifáticos o aromáticos que tienen grupos amino libres dentro de la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéter, si es necesario, con catalizador de curado;

6. revestimientos de dos componentes a base de (poli)cetiminas e isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

50 7. revestimientos de dos componentes a base de (poli)cetiminas y una resina de acrilato insaturada o una resina de poliácetoacetato o un éster metílico de metacrilamidoglicolato;

8. revestimientos de dos componentes a base de poliácridatos y poliepóxidos que contienen carboxilo o amino;

9. revestimientos de dos componentes a base de resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido y sobre un componente polihidroxi o poliamino;

10. revestimientos de dos componentes a base de anhídridos y poliepóxidos que contienen acrilato;

5 11. revestimientos de dos componentes a base de (poli)oxazolinas y resinas de acrilato que contienen grupos anhídrido, o resinas de acrilato insaturadas, o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;

12. revestimientos de dos componentes a base de poliacrilatos y polimalonatos insaturados;

13. revestimientos de poliacrilato termoplásticos a base de resinas termoplásticas de acrilato o resinas de acrilato de reticulación externa en combinación con resinas de melamina eterificadas; y

10 14. sistemas de pintura a base de resinas de acrilato modificadas con siloxano o modificadas con flúor.

Los polímeros y copolímeros acrílicos, metacrílicos y de acrilamida dispersables en agua se usan fácilmente como aglutinantes en la presente invención, por ejemplo, polímeros y copolímeros acrílicos, metacrílicos y de acrilamida de dispersión.

15 Por ejemplo, los revestimientos o las películas que comprenden polímeros de acrilato son útiles en la presente invención.

La composición de revestimiento también puede comprender otros componentes, siendo ejemplos disolventes, pigmentos, colorantes, plastificantes, estabilizadores, agentes tixotrópicos, catalizadores de secado y/o agentes de nivelación. Los ejemplos de posibles componentes son los descritos en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", V Edición, vol. A18, págs. 429-471, VCH, Weinheim 1991.

20 Son posibles catalizadores de secado o catalizadores de curado, por ejemplo, compuestos organometálicos, aminas, resinas que contienen amino y/o fosfinas. Los ejemplos de compuestos organometálicos son carboxilatos metálicos, especialmente los de los metales Pb, Mn, Co, Zn, Zr o Cu, o quelatos metálicos, especialmente los de los metales Al, Ti o Zr, o compuestos organometálicos tales como, por ejemplo, compuestos orgánicos de estaño.

25 Los ejemplos de carboxilatos metálicos son los estearatos de Pb, Mn y Zn, los octoatos de Co, Zn o Cu, los naftenatos de Mn y Co o los correspondientes linoleatos, resinatos o talatos.

Los ejemplos de quelatos metálicos son los quelatos de aluminio, titanio o zirconio de acetilacetona, acetilacetato etílico, salicilaldehído, salicilaldoxima, o-hidroxiacetofenona o trifluoracetilacetato etílico, y los alcóxidos de estos metales.

30 Los ejemplos de compuestos orgánicos de estaño son óxido de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño o dioctoato de dibutilestaño.

Los ejemplos de aminas son, en particular, aminas terciarias, por ejemplo, tributilamina, trietanolamina, *N*-metildietanolamina, *N*-dimetiletanolamina, *N*-etil-morfolina, *N*-metilmorfolina o diazabiciclooctano (trietilendiamina) y sales de los mismos. Otros ejemplos son sales de amonio cuaternario, por ejemplo, cloruro de trimetilbencilamonio.

35 Las resinas que contienen amino son simultáneamente catalizadores aglutinantes y catalizadores de curado. Los ejemplos de las mismas son copolímeros de acrilato que contienen amino.

El catalizador de curado usado también puede ser una fosfina, por ejemplo, trifenilfosfina.

40 Las composiciones de revestimiento también pueden ser composiciones de revestimiento curables por radiación. En este caso, el aglutinante comprende esencialmente compuestos monoméricos u oligoméricos que contienen enlaces etilénicamente insaturados que, tras la aplicación, se curan por radiación actínica, es decir, se convierten en una forma reticulada de alto peso molecular.

Cuando el sistema es de curado por UV, por lo general, también contiene un fotoiniciador. Los sistemas correspondientes se describen en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", V Edición, vol. A18, págs. 451-453. En composiciones de revestimiento curables por radiación, los nuevos estabilizadores también se pueden emplear sin la adición de aminas estéricamente impedidas.

45 El revestimiento también puede ser una formulación curable por radiación, libre de disolvente, de compuestos fotopolimerizables. Los ejemplos ilustrativos son mezclas de acrilatos o metacrilatos, mezclas de poliéster/estireno insaturados, o mezclas de otros monómeros u oligómeros etilénicamente insaturados.

50 Las composiciones de revestimiento pueden comprender un disolvente orgánico o una mezcla disolventes en la que el aglutinante sea soluble. De otro modo, la composición de revestimiento puede ser una solución o dispersión acuosa. El vehículo también puede ser una mezcla de disolvente orgánico y agua. La composición de revestimiento

puede ser una pintura de alto contenido de sólidos o puede estar libre de disolvente (por ejemplo, un material de revestimiento en polvo). Los revestimientos en polvo son, por ejemplo, los descritos en "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", V Edición, vol. A18, pág. 438-444. El material de revestimiento en polvo también puede estar en forma de un polvo de lechada (dispersión del polvo preferentemente en agua).

- 5 Son posibles los sistemas de múltiples capas en los que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona puede residir en un revestimiento que luego se reviste con otro revestimiento, tal como un revestimiento de protección.

10 Cuando se usan en un revestimiento, los compuestos de fórmula (I) se incorporan al revestimiento en forma de partículas dispersadas a través de técnicas comunes en la materia. La dispersión se podría combinar con la incorporación a la composición de revestimiento mediante el uso de disolventes adecuados.

15 La composición de revestimiento de acuerdo con la invención se puede aplicar a cualquier sustrato deseado, por ejemplo, a sustratos de metal, madera, plástico, material compuesto, vidrio o material cerámico mediante los procedimientos habituales, por ejemplo, por cepillado, pulverización, vertido, estirado, revestimiento por centrifugación, inmersión o electroforesis; véase también "Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry", V Edición, vol. A18, pág. 491-500.

20 El colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona, así como los pigmentos blancos, negros, de color, metálicos o de interferencia están presentes en las presentes composiciones de bajo calentamiento de manera independiente entre sí, cada uno en una "cantidad eficaz", que es una cantidad que proporciona el nivel deseado de coloración para el sustrato o el revestimiento y también proporciona la deseada reflectancia y transmitancia en el infrarrojo cercano. Por ejemplo, el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona, o el pigmento blanco, negro, de color, metálico o de interferencia están presentes en cantidades del aproximadamente 0,01 al aproximadamente 50 % en peso de colorante de fórmula (Ia) o (Ib) o pigmento blanco, negro, de color, metálico o de interferencia, basándose en el peso total de la composición, especialmente 0,01-15 %, preferentemente 0,1-10 % o especialmente preferido 0,1-5 % en peso, basándose en el peso total de la composición. En el caso de un revestimiento, la composición es el

25 revestimiento totalmente seco y curado. En el caso de que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona y el pigmento blanco, negro, de color, metálico o de interferencia se incorporen a diferentes composiciones, por ejemplo, a diferentes capas de un revestimiento múltiple, entonces, los porcentajes se basan en el peso de las respectivas composiciones (homogéneas), en lugar de en el peso total del sistema de material compuesto final.

30 Se contempla también que cuando se aplica a la superficie de un sustrato, el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) puede estar presente en cantidades incluso mayores, incluso próximas al 100 %, tal como en una capa fina o una capa que forme parte de una estructura laminada.

35 Una composición que comprende los presentes colorantes de fórmula (Ia) o (Ib) también puede tener opcionalmente incorporada en la misma o aplicada a la misma otros aditivos tales como antioxidantes, absorbentes de UV, fotoestabilizadores de amina impedida o de otro tipo, fosfitos o fosfonitos, benzofuran-2-onas, tiosinergistas, estabilizadores de poliamida, estearatos metálicos, agentes de nucleación, cargas, agentes de refuerzo, lubricantes, emulgentes, colorantes, pigmentos, dispersantes, abrillantadores ópticos, retardadores de llama, agentes antiestáticos, agentes de soplado y similares.

40 La presente invención también proporciona una composición o artículo inerte a la radiación del infrarrojo cercano que comprende un sustrato orgánico o inorgánico, normalmente un sustrato polimérico, y un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o de un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmula (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en una cantidad eficaz para conferir al sustrato orgánico una reflectancia en el infrarrojo de ≥ 20 %, una transmitancia en el infrarrojo de ≥ 30 %, o una reflectancia y transmitancia combinadas en el infrarrojo de ≥ 25 %, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm. La composición o el artículo inerte a la radiación NIR pueden ser un revestimiento, una película, una lámina, o

45 un artículo moldeado o con otra forma.

Por ejemplo, una composición inerte a la radiación infrarroja que comprende un polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado y una cantidad de un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) eficaz para conferir a la composición una reflectancia en el infrarrojo de ≥ 20 %, una transmitancia en el infrarrojo de ≥ 30 %, o una reflectancia y transmitancia combinadas en el infrarrojo de ≥ 25 %, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm.

50

También se proporciona un artículo inerte a la radiación del infrarrojo cercano que comprende un sustrato que está revestido con un revestimiento o una película inerte a la radiación del infrarrojo cercano que comprende un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib).

55 Una realización adicional de la invención proporciona un procedimiento para la soldadura por láser de un artículo compuesto por capas en el que se incorpora un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) en una composición polimérica que está en contacto con una superficie de un sustrato fundible, preferentemente un sustrato polimérico, que contiene un material absorbente de NIR, tal como un polímero

pigmentado de negro de carbón, a continuación, se hace pasar una radiación NIR, como la procedente de un láser, a través de la capa que contiene los pigmentos de la invención hasta el material absorbente de NIR subyacente, generando suficiente calor en la punto de irradiación para "soldar por láser", es decir, fundir los dos materiales juntos.

- 5 Los láseres usados son láseres comúnmente disponibles que emiten a longitudes de onda de entre aproximadamente 700 y aproximadamente 2.000 nm, por ejemplo, de entre aproximadamente 800 y aproximadamente 1.500 nm.

La Fig. 1A es una imagen bajo la luz del día de una muestra de acuerdo con el ejemplo 18. La Fig. 1B muestra una imagen de una muestra de acuerdo con el ejemplo 18 expuesta a la luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm). La Fig. 2 es un espectro de absorción electrónica del sustrato de poliéster impreso de acuerdo con el ejemplo 18, medido frente al blanco Melinex® (referencia 306, espesor de 100 µm) con un espectrofotómetro UV-VIS Lambda® 15 (Perkin-Elmer). La Fig. 3A es una imagen bajo la luz del día de una muestra de acuerdo con el ejemplo 19. La Fig. 3B es una imagen de una muestra de acuerdo con el ejemplo 19 expuesta a la luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm).

15 La Fig. 4A es una imagen de las muestras configuradas de acuerdo con el ejemplo 21, en la que la impresión en poliéster de acuerdo con el ejemplo 18 se coloca encima de la parte derecha de dos etiquetas adyacentes, estando la parte superior impresa con un absorbente del IR y la parte inferior impresa con C.I. Pigmento Negro 7. La Fig. 4B es una imagen de la misma configuración de muestras de acuerdo con el ejemplo 21 expuesta a la luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm).

20 La Fig. 5A es una imagen bajo la luz del día de las muestras configuradas de acuerdo con el ejemplo 22), en la que una tinta que comprende el compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736 se ha impreso en una hoja de papel, cuya mitad izquierda se ha impreso previamente con una tinta que comprende un absorbente del IR. La Fig. 5B es una imagen de la misma muestra de acuerdo con el ejemplo 22 expuesta a la luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm).

25 La Fig. 1A, Fig. 1B, Fig. 3A, Fig. 3B, Fig. 4A, Fig. 5A y Fig. 5B son todas imágenes fotográficas en color que se han digitalizado y luego convertido a la escala de grises.

Los siguientes ejemplos ilustran la invención sin limitar el alcance de la misma (a menos que se especifique en contra, "%" siempre es % en peso):

30 **Ejemplo 1:** se prepara una base de molienda del 12 % mediante la dispersión de 5,4 partes del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736 en 9,0 partes de acetato de butilo durante 15 minutos en un dispersor Skandex®. Se añaden 25,4 partes de Maprenal® MF 650 (30 % en isobutanol/*n*-butanol/xileno 20:1:1, Solutia Inc.) y se dispersa de nuevo la mezcla. Entonces, se reduce la concentración de pigmento hasta el 6 % mediante la adición de 25,4 g de acetobutirato de celulosa y 33,8 g de Dynapol® H700 y, finalmente, se mezcla. Se reviste una placa de vidrio de una capa con una barra de aplicación espiral de 100 µm. La transmisión a 1.200 nm es del 68 %. Los parámetros de color según la CIE son: L* = 26,8, C* = 1,3, h = 290,2. El valor de transmisión se aumenta hasta el 77 % usando además un dispersante.

Ejemplo 2: se procede de manera similar al ejemplo 1, con la diferencia de que la concentración de pigmento se reduce hasta el 1 %. La transmisión a 1.200 nm es del 92 %.

40 **Ejemplo 3:** se trata el compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO00/24736 mediante molienda en húmedo durante 1 hora a 40 °C en la cantidad 10 veces mayor de isopropanol (Skandex®), después se filtra y se seca. Se obtiene un pigmento en polvo fácilmente dispersable.

Ejemplo 4: se prepara una lámina de PVC de un espesor de aproximadamente 0,3 mm que comprende un 0,2 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 de manera convencional en un molino de dos rodillos a 150-160 °C. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda de 850 a 1.600 nm varía del 65 % al 83 %.

45 **Ejemplo 5:** se prepara una película de PVC flexible de un espesor de aproximadamente 0,4 mm que comprende un 0,2 % en peso del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 de manera convencional en un molino de dos rodillos a 150-160 °C. Se determina el aumento de temperatura en una caja de calor de acuerdo con la norma ASTM D4803-97 (2002) e1 bajo una lámpara de IR comercial de 250 W. La película de PVC muestra aproximadamente 7 °C menos de acumulación de calor en comparación con una película similar que contiene 0,2 % de C Negro FW 200 comercial (Evonik, C.I. Pigmento Negro 7).

50 **Ejemplo 6:** se preparan muestras de polipropileno que comprende un 0,2 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 por extrusión y moldeo por inyección a 220 °C. Los resultados son comparables a los del ejemplo 4. Es especialmente destacable la desaparición del pico de absorción a aproximadamente 1,2 µm, en cuya longitud de onda, la transmitancia (-77 %) es aún mejor que la del polipropileno incoloro (-74 %). Los parámetros de color según la CIE: L* = 29,1, C* = 3,5, h = 79,4.

Ejemplo 7: se introduce una mezcla del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 y una cera de LDPE (1:1) al 0,1 % en polipropileno (HF 420 FB, Borealis) a 260 °C/5.620 kPa de presión y se centrifuga a 80 dtex/10 filamentos con una relación de estiramiento de 1:4. Se obtiene un hilo fino negro, que se teje, obteniéndose una tela de polipropileno que muestra aproximadamente 10 °C menos de absorción de calor y una firma NIR inferior, en comparación con una tela similar que comprende C.I. Pigmento Negro 7.

Ejemplo 8: se prepara una película por soplado de LDPE de un espesor de aproximadamente 25 µm (Lupolen® 1840D, Basell) que comprende un 1 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 de manera convencional por extrusión y moldeo por soplado a 200 °C. La transmisión en el intervalo de longitudes de onda de 800 nm a 1.500 nm varía del 87 al 90 %. Una muestra comparativa que comprende C Negro FW 200 (Evonik) comercial muestra valores del 38 al 56 %.

Ejemplo 9: se preparan muestras de tereftalato de polietileno (PET Arnite® D04-300, DSM) que comprenden un 0,02 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 por extrusión y moldeo por inyección a 280 °C. Los resultados son similares a los del ejemplo 4.

Ejemplo 10: se preparan muestras de polimetilmetacrilato (PMMA 6N Glasklar®, Röhm GmbH, Darmstadt) que comprenden un 0,05 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 por extrusión y moldeo por inyección a 200 °C. Los resultados son similares a los del ejemplo 4.

Ejemplo 11: se procede de manera similar al ejemplo 6, con la diferencia de que además se añade a la composición un 1 % de blanco de titanio. Se obtiene un gris neutro atractivo, cuya saturación y tono son casi idénticos a los del negro de carbón, sin embargo, con una reflexión mucho más alta:

	L*	C*	h
Ejemplo 5	67,8	3,6	246,4
Pigmento negro 7	26,5	3,0	259,9

Ejemplo 12: se pulverizan revestimientos que comprenden el pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 sobre una placa de acero sobre la que se ha aplicado previamente una imprimación que comprende blanco de titanio y escamas de aluminio, dando un aspecto negro. La reflectancia es significativamente superior a la de la propia imprimación en la región de 800 nm a 1,35 µm, y casi idéntica de 1,35 µm a 1,6 µm.

Ejemplo 13: se prepara una base de molienda mediante la dispersión en un Skandex® e3 5,0 partes del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736, 13,5 partes Ciba® EFKA® 4585, 1,2 partes de dimetiletanolamina (DMEA al 10 %), 0,3 partes Ciba® EFKA® 2550 y 70,0 partes de agua desionizada. Se dispersan 2 partes de esta base de molienda en 18 partes de un sistema transparente híbrido de poliuretano-acrilato acuoso (0,54 partes de Maprenal® MF900W/95, 0,8 partes de Surfynol® 104E, 0,3 partes de Surfynol® MD20, 0,4 partes de Envirogen® AE02, 5,51 partes de butilglicol, 2 partes de *n*-butanol, 0,2 partes de Dow® DC57, 3,5 partes de Viscalex® HV30, 0,25 partes de DMEA, 37,25 partes APU® 1012 y 49,25 partes de agua desionizada). Se pulverizan revestimientos que comprenden un 4 % de pigmento en sólidos sobre placas de aluminio y una placa de acero en la que se ha aplicado previamente una imprimación blanca dando un aspecto negro.

Ejemplo 14: se prepara una base de molienda mediante la dispersión en un Skandex® del 2 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 en un sistema de dos capas de PES-CAB. Los revestimientos se pulverizan sobre placas de aluminio, dando un aspecto negro.

Ejemplo 15: se prepara un barniz mediante la dispersión en un Skandex® del 6 % del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736, nitrocelulosa y alcohol. Se aplica esta tinta con un dispositivo de revestimiento manual (20 µ de espesor de película húmeda) sobre un sustrato blanco, en el que se ha aplicado una imagen usando una tinta que comprende un absorbente de NIR ligeramente coloreado. Visualmente, toda la muestra parece gris y la imagen se puede distinguir muy difícilmente. Sin embargo, cuando se fotografían las muestras usando un filtro de IR (715–1.000 nm), se obtiene una imagen que es muy similar a la imagen previa a la aplicación del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736. Cuando se usa un negro perileno en lugar del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736, se obtienen impresiones de color violeta en lugar de impresiones deseablemente grises.

Ejemplo 16: se prepara un barniz mediante la dispersión en un Skandex® del 3 % del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 en un sistema aglutinante de vinilo (Movital® B20H, etoxipropanol, acetato de metoxipropilo, alcohol diacetónico). Se aplica esta tinta con un dispositivo de revestimiento manual N° 2 (12 µm de espesor de película húmeda) sobre una lámina de aluminio, proporcionando una impresión de color negro grisáceo. Cuando se aplica un negro perileno en lugar del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3, se obtienen impresiones de color violeta en lugar de impresiones deseablemente grises.

Ejemplo 17 (preparación de barniz transparente): se prepara 1 kg de barniz transparente mediante agitación suave a 23 °C de una formulación que contiene 30 g de Citrofol® BII (ATBC, Jungbunz-Lauer), 150 g de virutas de nitrocelulosa AH27 que contienen un 20 % de ATBC (Christ), 10 g de etilcelulosa N7 (Herkules), 40 g de Kunstharz SK (Degussa), 100 g de 1-etoxipropanol, 200 g de acetato de etilo y 470 g de etanol. El barniz transparente obtenido de esta manera tiene una viscosidad de 18 segundos (viscosímetro de Ford N° 4).

Ejemplo 18: se prepara una tinta de nitrocelulosa en un Skandex® mediante la dispersión durante 2 horas en una botella de vidrio de 400 ml de 15 partes del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 y 230 g de perlas de vidrio de 2 mm de diámetro en 85 partes del barniz transparente de acuerdo con el ejemplo 17. La aplicación con un dispositivo de revestimiento manual de N° 2 (12 µm de espesor de película húmeda) sobre una lámina de poliéster transparente (Melinex®, referencia 306, 100 µm de espesor) da como resultado una impresión de color negro. La fotografía bajo la luz del día sin filtro muestra una imagen de color negro intenso (véase la Fig. 1A y Fig. 2), mientras que la fotografía con luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm) muestra una imagen transparente incolora de la impresión (véase la Fig. 1B).

Ejemplo 19 (comparativo): se prepara una tinta de nitrocelulosa mediante la agitación con un Dispermat® a 6.000 rpm durante 20 minutos en una botella de vidrio de 400 ml de 25 partes Microlith® Negro C-A (que contiene 60 % de C.I. Pigmento Negro 7), 2 partes de virutas de nitrocelulosa AH27 (que contienen un 20 % de ATBC, Christ), 3 partes de Joncryl® 68 (BASF), 5 partes de Dowanol® PM (Fluka), 18 partes de acetato de etilo y 47 partes de etanol. La aplicación con un dispositivo de revestimiento manual N° 2 (12 µm de espesor de película húmeda) sobre una lámina de poliéster transparente (Melinex®, referencia 306, 100 µm de espesor) da como resultado una impresión de color negro. Ambas fotografías bajo la luz del día y bajo luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm) muestran una imagen de color negro intenso (véase la Fig. 3A y Fig. 3B).

Ejemplo 20 (mediciones de color comparativas de los ejemplos 18 y 19): se miden los parámetros de color de las muestras de acuerdo con los ejemplos 18 y 19 con CGREC para Windows Versión 2.61.05. El ejemplo comparativo 19 se mide tomando el ejemplo 18 como referencia. La sombra de la impresión obtenida de acuerdo con el ejemplo comparativo 19 es mucho más amarilla que la obtenida de acuerdo con el ejemplo 18 ($\Delta H^* = 2,6$) y la intensidad del color de la impresión obtenida de acuerdo con el ejemplo comparativo 19 es un 34 % inferior a la obtenida de acuerdo con el ejemplo 18:

		L*	C*	h	Intensidad del color [%]	ΔH^*
Papel de contraste	Superf. con luz	96,3	4,0	91,8		
	Superf. a oscuras	33,1	2,2	31,5		
Ejemplo 18	Con luz	33,2	2,2	32,4	100	-
	A oscuras	26,5	1,4	8,6		
Ejemplo 19	Con luz	33,4	2,2	36,4	66	2,6
	A oscuras	32,6	3,3	81,3		

Ejemplo 21: se coloca la impresión en poliéster de acuerdo con el ejemplo 18 encima de parte de dos etiquetas adyacentes, la primera impresa con un absorbente del IR y la segunda impresa con C.I. Pigmento Negro 7. Se fotografía esta configuración tanto bajo la luz del día (véase la Fig. 4A) como bajo luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm) (véase la Fig. 4B). La etiqueta impresa con un absorbente del IR (parte superior izquierda) aparece casi incolora bajo la luz del día y de color gris bajo la luz infrarroja, pero cuando se reviste por la impresión en poliéster de acuerdo con el ejemplo 18 (parte superior derecha), se enmascara por completo bajo la luz del día (Fig. 4A), apareciendo solo bajo la luz IR (Fig. 4B). La etiqueta impresa con negro de carbón (parte inferior izquierda) aparece negra bajo la luz del día y gris oscuro bajo la luz IR (probablemente debido a cierta reflexión parcial en el IR), pero cuando se reviste por la impresión en poliéster de acuerdo con el ejemplo 18 (parte inferior derecha), se enmascara por completo bajo la luz del día (Fig. 4A), apareciendo solo bajo la luz IR (Fig. 4B). Es decir, un patrón impreso, por ejemplo, con negro de carbón u otro absorbente del IR incoloro o de color, revestido con una capa de impresión de acuerdo con el ejemplo 18 se oculta bajo la luz del día, pero es claramente reconocible bajo la luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm), permitiendo excelentes aplicaciones de seguridad y marcaje.

Ejemplo 22: se prepara un elemento de seguridad mediante la sobreimpresión de una tinta que contiene el pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 encima de una impresión que contiene un absorbente del IR. Primero se imprime un absorbente del IR que contiene tinta offset en la mitad izquierda de las hojas de papel con un aparato Prüfbau® (1,3 g/m²). Luego se aplica una tinta de acuerdo con el ejemplo 18 sobre la parte inferior de la

impresión anterior con un dispositivo de revestimiento manual N° 2 (12 µm de espesor de película húmeda). La fotografía a la luz del día no muestra casi ninguna diferencia entre la parte izquierda con la tinta de acuerdo con el ejemplo 18 impresa en una capa inferior y el absorbente del IR (véase la Fig. 5A), mientras que la fotografía bajo luz infrarroja usando un filtro (paso a través de 715-1.000 nm) revela una gran diferencia (véase la Fig. 5B).

- 5 **Ejemplo 23:** se procede como en el ejemplo 7, con la diferencia de que el pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 se introduce al 1,0 % en polipropileno y el producto textil se usa para la fabricación de redes de camuflaje.

10 **Ejemplo 24:** se procede de manera similar al ejemplo 1. Se prepara una base de molienda mediante la dispersión de 1,8 partes del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736 en 3,6 partes de acetato de butilo durante 15 minutos en un dispersor Skandex®. Se añaden 26,5 partes de Maprenal® MF 650 y se dispersa la mezcla de nuevo. Entonces, se reduce la concentración de pigmento hasta el 2 % mediante la adición de 26,5 partes de acetobutirato de celulosa y 35,0 partes de Dynapol® H700 y, finalmente, se mezcla. Se reviste vidrio de una capa con una barra de aplicación espiral de 100 µm. La transmisión a las longitudes de onda de 800 a 1.500 nm varía del 77 % al 87 %.

15 **Ejemplo 25** (comparativo): se procede de manera similar al ejemplo 24, con la diferencia de que se usa C Negro FW 200 (Evonik, C.I. Pigmento Negro 7) en lugar del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736. La transmisión en las longitudes de onda de 800 a 1.500 nm muestra valores del aproximadamente 22 %.

20 **Ejemplo 26:** se procede como en el ejemplo 1, con la diferencia de que la concentración de pigmento se reduce al 1 %. La pintura se pulveriza sobre placas de aluminio, dando un aspecto limpio de color negro. A continuación, se aplica una capa de acabado acrílica termoestable típica, que contiene una combinación de absorbente de UV y aminos con impedimento estérico (HALS) como, por ejemplo, Tinuvin® 900 y Tinuvin® 292 (ambas de Ciba).

25 **Ejemplo 27:** se prepara una reducción de pigmento:aluminio 50:50 mezclando la base de molienda de acuerdo con el ejemplo 26 y una pintura de base de aluminio al 8 % que contiene una pasta de aluminio al 60 % (Silverline® SS3334AR). La pintura se pulveriza sobre placas de aluminio, dando un aspecto negro brillante. A continuación, se aplica una capa de acabado acrílica termoestable típica, que contiene una combinación de absorbente de UV y aminos con impedimento estérico (HALS) como, por ejemplo, Tinuvin® 900 y Tinuvin® 292 (ambas de Ciba).

30 **Ejemplo 28:** se prepara una reducción de pigmento:blanco de TiO₂ 20:80 mezclando la base de molienda de acuerdo con el ejemplo 26 y una pintura de base blanca que contiene un 20 % de dióxido de titanio (Kronos® 2310). La pintura se pulveriza sobre placas de aluminio, dando un aspecto gris. A continuación, se aplica una capa de acabado acrílica termoestable típica, que contiene una combinación de absorbente de UV y aminos con impedimento estérico (HALS) como, por ejemplo, Tinuvin® 900 y Tinuvin® 292 (ambas de Ciba).

35 **Ejemplo 29:** se prepara una base de molienda mediante la dispersión de 0,6 partes del compuesto de acuerdo con el ejemplo 12b del documento WO 00/24 736 y dióxido de titanio (Kronos® 2310) en 3,8 partes de xileno, a continuación, en 29,2 partes de una laca de melamina alquídica basada en F 310™ (60 % en Solventnaphtha® 100, Bayer) y 5,0 partes del agente de reticulación aminoplástico Cymel® 327 (Cytec) en un dispersor Skandex®. Se reviste una placa de aluminio de una capa con una barra de aplicación espiral de 100 µm y se cuece en horno durante 30 minutos a 130 °C. Se obtiene un color gris.

40 **Ejemplo 30:** se centrifuga el pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 a una concentración del 0,1 % en fibras de PES (poliéster granulado de tipo GL6105, Kuag Elana GmbH) en 110 dtex/24 filamentos. Se obtiene un hilo negro fino, con el que se teje una tela de poliéster que muestra menos absorción de calor y una firma NIR inferior a las mostradas por un producto textil comparable que comprende C.I. Pigmento Negro 7 al 0,1 %.

Ejemplo 31: se procede como en el ejemplo 30, con la diferencia de que la concentración del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 se aumenta al 1 %.

45 **Ejemplo 32** ("dilución" transparente): se prepara una "dilución" transparente agitando 29 partes de aglutinante A (Bayhydrol® VPLS 2378, Bayer) y 40 partes de aglutinante B (Bayhydrol® VPLS 2341, Bayer), a continuación, añadiendo individualmente 2,5 partes de butilglicol y 6 partes de *n*-metil-pirrolidona con agitación. Se agita la mezcla durante 15 minutos antes de realizar las adiciones de los siguientes componentes. Se añaden 15 partes de agente de reticulación A (Bayhydrol® BL 5140, Bayer) y 7,5 partes agente de reticulación B (Trixene® BI 7986) por separado con agitación. Se agita la mezcla subsiguiente durante 1 hora antes de las posteriores adiciones para asegurar que todos los componentes se mezclan homogéneamente.

50 **Example 33** (pasta de pigmento de dióxido de titanio): se prepara una fase continua mezclando 38,5 partes de agua desionizada, 4,2 partes de Efka® 4580 (dispersante de pigmento, Ciba), 0,3 partes de Efka® 2550 (agente antiespumante, Ciba) y 0,4 partes de Optigel® SH (agente antiaseptamiento), usando un dispersor dotado de una cuchilla Cowles (hoja dentada). Una vez homogénea, se añaden 55,0 partes de pigmento de dióxido de titanio (Kronos® 2,310) con agitación. Una vez que se ha incorporado todo el pigmento, se ajusta el pH de la suspensión en el intervalo de 7,5 a 8,5 mediante el uso de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina. Luego se dispersa previamente la suspensión, usando la misma combinación de dispersor/cuchilla Cowles durante 30 minutos

para asegurar la adecuada retirada de la humedad de los grandes aglomerados de pigmento en la fase continua. La suspensión "sin humedad" se transfiere a un molino de dispersión de recirculación lleno de medios de molienda de óxido de zirconio hasta que el tamaño máximo de partícula del pigmento dispersado es de $\leq 10 \mu\text{m}$ de acuerdo con un calibre de molienda Hegmann.

Ejemplo 34 (pasta de pigmento de negro de carbón comparativa): se prepara una fase continua mediante la mezcla de 65,7 partes de agua desionizada, 10,0 partes de Efka® 4580 (dispersante de pigmento, Ciba) y 0,3 partes de Efka® 2550 (agente antiespumante, Ciba) con un dispersor dotado de una cuchilla Cowles (hoja dentada). Una vez homogénea, se añaden 12,0 partes Color Negro® FW 200 (pigmento de negro de carbón, Evonik) con agitación. Una vez que se ha incorporado todo el pigmento, se ajusta el pH de la suspensión en el intervalo de 7,5 a 8,5 mediante el uso de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina. La suspensión se sigue procesando como en el ejemplo 33.

Ejemplo 35 (pasta de pigmento negro inerte a la radiación NIR): se prepara una fase continua mediante la mezcla de 61,2 partes de agua desionizada, 12,5 partes de Efka® 4580 (dispersante de pigmento, Ciba) y 0,3 partes de Efka® 2550 (agente antiespumante, Ciba) por agitación usando un dispersor dotado de una cuchilla Cowles (hoja dentada). Una vez homogénea, se añaden 20,0 partes del pigmento en polvo de acuerdo con el ejemplo 3 con agitación a la fase continua. Una vez que se ha incorporado todo el pigmento, se ajusta el pH de la suspensión en el intervalo de 7,5 a 8,5 mediante el uso de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina. La suspensión se sigue procesando como en el ejemplo 33.

Ejemplo 36 (imprimación reflectante en el NIR de color gris oscuro; blanco:negro 70:30): a 39 partes de "dilución" transparente de acuerdo con el ejemplo 32, se añaden 28 partes de pasta de pigmento de dióxido de titanio de acuerdo con el ejemplo 33 y 32 partes de pasta negra reflectante en el IR de acuerdo con el ejemplo 35 por separado bajo agitación. Una vez que todas las pastas están completamente homogeneizadas, se añade 1 parte de Efka® 3570 (aditivo de nivelación, Ciba) con agitación. Se ajusta el pH de la imprimación mediante la adición de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina hasta obtenerse un pH estable en el intervalo de 7,5 a 8,5. Para preparar la imprimación para la aplicación final, se añade agua desionizada a la mezcla hasta que se obtiene una viscosidad de 30-35 segundos en un viscosímetro DIN 4 (23 °C). Se aplica esta formulación de imprimación sobre paneles de vidrio de 1,0 mm de espesor usando una barra de reducción hasta un espesor de película seca de 40-50 μm , suficiente para la opacidad óptica (luz visible) completa. Tras un período de tiempo de evaporación de 30 minutos a $\sim 23^\circ\text{C}$, se precuecen los paneles durante 15 minutos a 80°C para eliminar el exceso de agua y disolvente, seguido de un ciclo de almacenamiento de 30 minutos a 150°C para lograr la plena curación.

Ejemplo 37 (imprimación reflectante en el NIR de color gris medio; blanco:negro 85:15): a 44 partes de "dilución" transparente de acuerdo con el ejemplo 32, se añaden 37 partes de pasta de pigmento de dióxido de titanio de acuerdo con el ejemplo 33 y 18 partes de pasta negra reflectante en el IR de acuerdo con el ejemplo 35 por separado bajo agitación. Una vez que todas las pastas están completamente homogeneizadas, se añade 1 parte de Efka® 3570 (aditivo de nivelación, Ciba) con agitación. Se ajusta el pH de la imprimación mediante la adición de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina hasta obtenerse un pH estable en el intervalo 7,5 a 8,5. Para preparar la imprimación para la aplicación final, se añade agua desionizada a la mezcla hasta obtenerse una viscosidad de 30-35 segundos en un viscosímetro DIN 4 (23 °C), que luego se aplica sobre paneles de vidrio de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 36.

Ejemplo 38 (imprimación inerte a la radiación NIR de color negro): se procede de forma análoga al ejemplo 36, con la diferencia de que solo se usa la pasta inerte a la radiación NIR de color negro de acuerdo con el ejemplo 35 y nada de dióxido de titanio como pigmentos.

Ejemplo 39 (imprimación de color gris medio comparativa, blanco:negro 95:5): a 46 partes de "dilución" transparente de acuerdo con el ejemplo 32, se añaden 43 partes de pasta de pigmento de dióxido de titanio de acuerdo con el ejemplo 33 y 11 partes de pasta de pigmento de negro de carbón de acuerdo con el ejemplo 34 por separado bajo agitación. Una vez que todas las pastas están completamente homogeneizadas, se añade 1 parte de Efka® 3570 (aditivo de nivelación, Ciba) con agitación. Se ajusta el pH de la imprimación mediante la adición de una solución acuosa al 10 % de dimetiletanolamina hasta obtenerse un pH estable en el intervalo de 7,5 a 8,5. Para preparar la imprimación para la aplicación final, se añade agua desionizada a la mezcla hasta que se obtiene una viscosidad de 30-35 segundos en un viscosímetro DIN 4 (23 °C). A continuación, se aplica esta formulación de imprimación sobre paneles de vidrio de 1,0 mm de espesor de acuerdo con el procedimiento del ejemplo 36.

Ejemplo 40 (imprimación negra comparativa): se procede de acuerdo con el ejemplo 36, con la diferencia de que se usa la pasta de pigmento de negro de carbón de acuerdo con el ejemplo 34 como el único pigmento. Luego se miden la transmisión aproximada y la reflexión aproximadas de los paneles de vidrio curados de acuerdo con los ejemplos 36, 37, 38, 39 y 40 con un espectrofotómetro UV/VIS Lambda™ 900 (Perkin Elmer) en el intervalo espectral del infrarrojo cercano de 700 a 1.200 nm. En comparación con la imprimación gris que comprende negro de carbón convencional de acuerdo con el ejemplo comparativo 39, las imprimaciones grises de acuerdo con los ejemplos 36 y 37 muestran aproximadamente de 3 a 6 veces más reflectancia en el NIR, así como una transmisión en el NIR significativa por encima de aproximadamente 850 nm (no se observa transmisión con el ejemplo

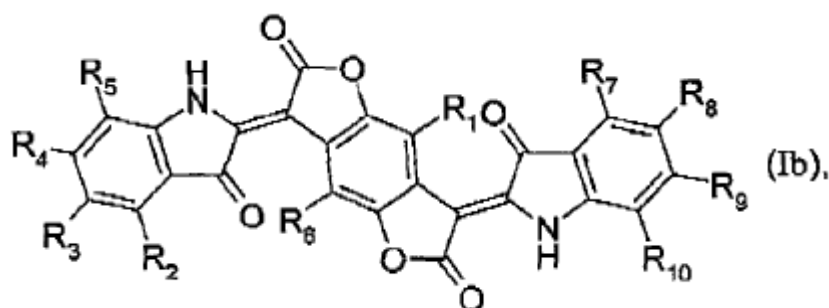
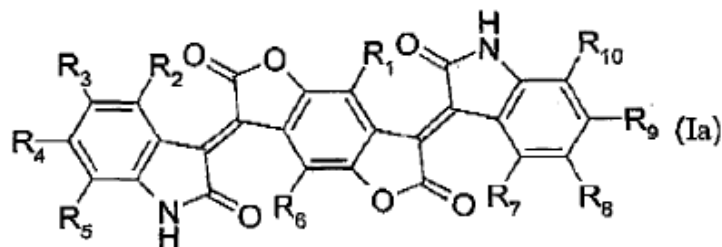
comparativo 39 que comprende negro de carbón). La muestra negra de acuerdo con el ejemplo 38 también es superior a la muestra negra de acuerdo con el ejemplo comparativo 40, tanto en la transmisión como en la reflexión en todo el intervalo medido. Por encima de aproximadamente 1.000 nm, la muestra de acuerdo con el ejemplo 38 transmite la mayoría de la radiación NIR y refleja una gran parte de la radiación del infrarrojo cercano no transmitida restante, mientras que la muestra de acuerdo con el ejemplo comparativo 40 no transmite radiación NIR y refleja aproximadamente 4 veces menos radiación NIR que la muestra de acuerdo con el ejemplo 38. Se obtienen resultados similares cuando la formulación acuosa de secado en horno de acuerdo con los ejemplos 32 a 40 se reemplaza por imprimaciones acuosas de secado en horno e imprimaciones formuladas para diferentes condiciones de curado, por ejemplo, acrílico (y/o poliéster) con disolvente y con agua + isocianato y epóxido + poliamina, sistemas de imprimación de 2 componentes, curados a temperatura ambiente.

Ejemplo 41: de acuerdo con los procedimientos bien conocidos por los expertos en la materia, se aplica por pulverización la formulación de imprimación gris de acuerdo con el ejemplo 37 a una maqueta a escala de una carrocería de automóvil. A continuación, se aplica una capa pigmentada que comprende el pigmento de acuerdo con el ejemplo 2 de la solicitud EP 08 157 426.1 (C.I. Pigmento amarillo 139) y una capa transparente, cada una basada en formulaciones de revestimiento similares y compatibles con las del ejemplo 32 a 40, mediante húmedo sobre húmedo. El posterior curado conduce a una coloración muy uniforme independientemente del ángulo de visión. Luego se monta la maqueta de carrocería automotriz en un chasis dotado de un mando a distancia. Se pueden usar los mandos a distancia de las especificaciones de calor relativamente bajo sin que fallen bajo la exposición solar, reduciéndose los costes globales.

Ejemplo 42: de acuerdo con los procedimientos bien conocidos por los expertos en la materia, se aplica mediante pulverización la formulación de imprimación de acuerdo con el ejemplo 36 a un capó de automóvil (espesor de película seca de ~50 μm). Después del curado, se recubre la capa de imprimación mediante la pulverización primero de una capa de la composición roja de acuerdo con el ejemplo 1 del documento EP 1549 706 B1 (espesor de película seca de ~20 μm) y, a continuación, en un procedimiento de húmedo sobre húmedo, de una capa de acabado protectora transparente habitual que comprende absorbentes de UV y antioxidantes (espesor de película seca de ~50 μm). El capó de automóvil rojo solo absorbe un poco de calor bajo la exposición solar y conduce a una mayor durabilidad del revestimiento y un mayor tiempo hasta que falla el equipo electrónico de a bordo (motor y sistemas de control de frenos).

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un sustrato inerte a la radiación del infrarrojo cercano, procedimiento que comprende la incorporación a un sustrato orgánico de una composición que contiene un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula:



o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo; o procedimiento que comprende la aplicación sobre la superficie de un sustrato orgánico o inorgánico de una composición que contiene un aglutinante polimérico y un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente, un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o el isómero o tautómero del mismo, está en forma de partículas de tamaño medio de $\leq 0,5 \mu\text{m}$ o de tamaño medio de $> 0,5 \mu\text{m}$ y espesor $\geq 0,4 \mu\text{m}$ que están bien dispersadas en la composición, en una cantidad eficaz para conferir a un sustrato orgánico o inorgánico reflectante una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20 \%$, a un sustrato orgánico o inorgánico transparente, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30 \%$, o a un sustrato orgánico o inorgánico semitransparente, una reflectancia y una transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25 \%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, en cuyas fórmulas (Ia) y (Ib):

R_1 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, H, CH_3 , CF_3 , F o Cl, preferentemente H o F, lo más preferentemente H;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} son cada uno, independientemente entre sí, H, halógeno, R_{11} , COOH , COOR_{11} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{11} , $\text{CONR}_{11}\text{R}_{12}$, CN, OH, OR_{11} , OOCR_{11} , OOCNH_2 , OOCNHR_{11} , $\text{OOCNR}_{11}\text{R}_{12}$, NO_2 , NH_2 , NHR_{11} , $\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$, NHCOR_{12} , $\text{NR}_{11}\text{COR}_{12}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{11}$, $\text{N}=\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$, SH, SR_{11} , SOR_{11} , SO_2R_{11} , SO_3R_{11} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{11}$ o $\text{SO}_2\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$; por medio de lo cual R_2 y R_3 , R_3 y R_4 , R_4 y R_5 , R_7 y R_8 , R_8 y R_9 , y/o R_9 y R_{10} pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o un puente de O, S, NH o NR_{11} ;

R_{11} y R_{12} son cada uno, independientemente entre sí, alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, alquenilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cicloalquenilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$ o alquinilo $\text{C}_1\text{-C}_{12}$, cada uno de los cuales no está interrumpido o está interrumpido por O, NH, NR_{13} y/o S en dos o más fragmentos, comprendiendo cada uno al menos 2 átomos de C, y también estando cada uno de los cuales no sustituido o sustituido una o más veces con COOH , COOR_{13} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{13} , $\text{CONR}_{13}\text{R}_{14}$, CN, O, OH, OR_{13} , OOCR_{13} , OOCNH_2 , OOCNHR_{13} , $\text{OOCNR}_{13}\text{R}_{14}$, NR_{13} , NH_2 , NHR_{13} , $\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$, NHCOR_{14} , $\text{NR}_{13}\text{COR}_{14}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{13}$, $\text{N}=\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$, SH, SR_{13} , SOR_{13} , SO_2R_{13} , SO_3R_{13} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{13}$, $\text{SO}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ o halógeno;

o aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{12}$, heteroarilo $\text{C}_1\text{-C}_{11}$ o arilo $\text{C}_6\text{-C}_{12}$, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con COOH , COOR_{13} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{13} , $\text{CONR}_{13}\text{R}_{14}$, CN, OH, OR_{13} , OOCR_{13} , OOCNH_2 , OOCNHR_{13} , $\text{OOCNR}_{13}\text{R}_{14}$, NO_2 , NH_2 , NHR_{13} , $\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$, NHCOR_{14} , $\text{NR}_{13}\text{COR}_{14}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{13}$, $\text{N}=\text{CR}_{13}\text{R}_{14}$, SH, SR_{13} , SOR_{13} , O_2R_{13} , SO_3R_{13} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{13}$, $\text{SO}_2\text{NR}_{13}\text{R}_{14}$ o halógeno; y

cada R_{13} o R_{14} es, independientemente de cualquier otro R_{13} o R_{14} , alquilo $\text{C}_1\text{-C}_6$, bencilo o fenilo, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con sustituyentes como se ha definido en el párrafo anterior, con la condición de que el número total de átomos de cualquier sustituyente de R_{13} y R_{14} sea de

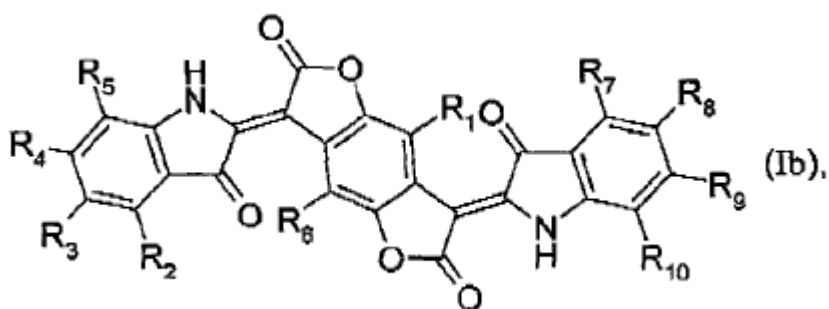
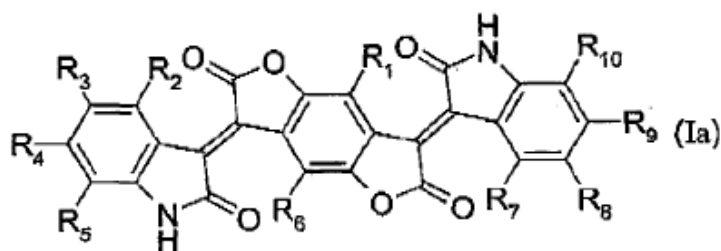
1 a 8; por medio de lo cual pares de sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en todos los R_{13} y R_{14} pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o puente de O, S, NH o NR_{11} para formar anillos.

2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) es incorporado a un polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado, preferentemente, una poliolefina, una poliamida, un poliuretano, un poliacrilato, una poliacrilamida, un alcohol polivinílico, un policarbonato, un poliestireno, un poliéster, un poliacetal, un caucho natural o sintético o un polímero de vinilo halogenado.

3. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona es incorporada a una composición de revestimiento que está en forma de una película o un revestimiento aplicado a la superficie del sustrato, en el que el sustrato está seleccionado de entre un polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado.

4. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el polímero está en forma de una fibra, una lámina u otro artículo moldeado o conformado.

5. Una composición o un artículo inerte a la radiación del infrarrojo cercano que comprende un sustrato orgánico, preferentemente un sustrato polimérico, lo más preferido un polímero termoplástico, elastomérico, reticulado o inherentemente reticulado y en una cantidad eficaz para conferir al sustrato orgánico una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20\%$, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30\%$, o una reflectancia y una transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25\%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula:



o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o el isómero o tautómero del mismo está en forma de partículas de tamaño medio de $\leq 0,5 \mu\text{m}$ o de tamaño medio de $> 0,5 \mu\text{m}$ y espesor $\geq 0,4 \mu\text{m}$ que están bien dispersadas en la composición, en una cantidad eficaz para conferir a un sustrato orgánico reflectante una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20\%$, a un sustrato orgánico o inorgánico transparente, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30\%$, o a un sustrato orgánico semitransparente, una reflectancia y una transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25\%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, en cuyas fórmulas (Ia) y (Ib):

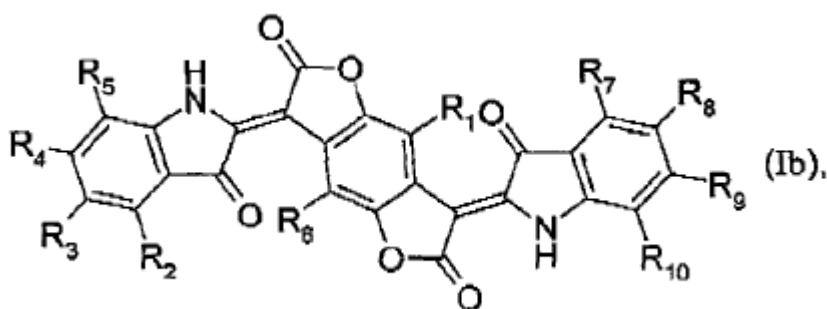
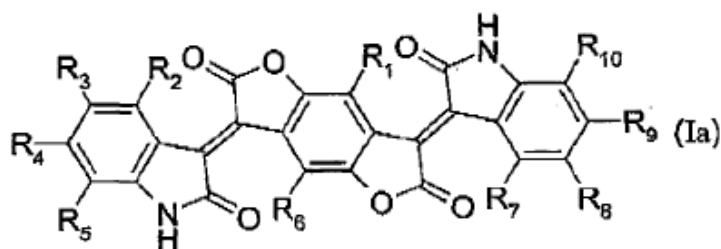
R_1 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, H, CH_3 , CF_3 , F o Cl, preferentemente H o F, lo más preferentemente H;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} son cada uno, independientemente de los otros, H, halógeno, R_{11} , COOH , COOR_{11} , COO^- , CONH_2 , CONHR_{11} , $\text{CONR}_{11}\text{R}_{12}$, CN , OH , OR_{11} , OOCR_{11} , OOCNH_2 , OOCNHR_{11} , $\text{OOCNR}_{11}\text{R}_{12}$, NO_2 , NH_2 , NHR_{11} , $\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$, NHCOR_{12} , $\text{NR}_{11}\text{COR}_{12}$, $\text{N}=\text{CH}_2$, $\text{N}=\text{CHR}_{11}$, $\text{N}=\text{CR}_{11}\text{R}_{12}$, SH , SR_{11} , SOR_{11} , SO_2R_{11} , SO_3R_{11} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , $\text{SO}_2\text{NHR}_{11}$ o $\text{SO}_2\text{NR}_{11}\text{R}_{12}$; por medio de lo cual R_2 y R_3 , R_3 y R_4 , R_4 y R_5 , R_7 y R_8 , R_8 y R_9 , y/o R_9 y R_{10} pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o un puente de O, S, NH o NR_{11} ;

R_{11} y R_{12} son cada uno, independientemente entre sí, alquilo C_1-C_{12} , cicloalquilo C_1-C_{12} , alquenilo C_1-C_{12} , cicloalquenilo C_1-C_{12} o alquinilo C_1-C_{12} , cada uno de los cuales no está interrumpido o está interrumpido por O, NH, NR_{13} y/o S en dos o más fragmentos, comprendiendo cada uno al menos 2 átomos de C, y también estando cada uno de los cuales no sustituido o sustituido una o más veces con COOH, $COOR_{13}$, COO^- , $CONH_2$, $CONHR_{13}$, $CONR_{13}R_{14}$, CN, O, OH, OR_{13} , $OOCR_{13}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR_{13}$, $OOCNR_{13}R_{14}$, NR_{13} , NH_2 , NHR_{13} , $NR_{13}R_{14}$, $NHCOR_{14}$, $NR_{13}COR_{14}$, $N=CH_2$, $N=CHR_{13}$, $N=CR_{13}R_{14}$, SH, SR_{13} , SOR_{13} , SO_2R_{13} , SO_3R_{13} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , SO_2NHR_{13} , $SO_2NR_{13}R_{14}$ o halógeno; o aralquilo C_7-C_{12} , heteroarilo C_1-C_{11} o arilo C_6-C_{12} , cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con COOH, $COOR_{13}$, COO^- , $CONH_2$, $CONHR_{13}$, $CONR_{13}R_{14}$, CN, OH, OR_{13} , $OOCR_{13}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR_{13}$, $OOCNR_{13}R_{14}$, NO_2 , NH_2 , NHR_{13} , $NR_{13}R_{14}$, $NHCOR_{14}$, $NR_{13}COR_{14}$, $N=CH_2$, $N=CHR_{13}$, $N=CR_{13}R_{14}$, SH, SR_{13} , SOR_{13} , O_2R_{13} , SO_3R_{13} , SO_3H , SO_3^- , SO_2NH_2 , SO_2NHR_{13} , $SO_2NR_{13}R_{14}$ o halógeno; y cada R_{13} o R_{14} es, independientemente de cualquier otro R_{13} o R_{14} , alquilo C_1-C_6 , bencilo o fenilo, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con sustituyentes como se ha definido en el párrafo anterior, con la condición de que el número total de átomos de cualquier sustituyente de R_{13} y R_{14} sea de 1 a 8; por medio de lo cual pares de sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en todos los R_{13} y R_{14} pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o puente de O, S, NH o NR_{11} para formar anillos.

6. La composición inerte a la radiación infrarroja de la reivindicación 5, en la que el polímero es una poliolefina, una poliamida, un poliuretano, un poliácritoato, una poliácridamida, un alcohol polivinílico, un policarbonato, un poliestireno, un poliéster, un poliacetal, un caucho natural o sintético o un polímero de vinilo halogenado.

7. Una composición de revestimiento que contiene un aglutinante polimérico y en una cantidad eficaz para conferir, a un sustrato orgánico o inorgánico, una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20\%$, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30\%$, o una reflectancia y una transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25\%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula



o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib), o el isómero o tautómero del mismo está en forma de partículas de tamaño medio de $\leq 0,5\ \mu m$ o de tamaño medio de $> 0,5\ \mu m$ y espesor $\geq 0,4\ \mu m$ que están bien dispersadas en la composición, en una cantidad eficaz para conferir, a un sustrato orgánico o inorgánico reflectante, una reflectancia en el infrarrojo de $\geq 20\%$, a un sustrato orgánico o inorgánico transparente, una transmitancia en el infrarrojo de $\geq 30\%$ o, a un sustrato orgánico o inorgánico semitransparente, una reflectancia y una transmitancia combinadas en el infrarrojo de $\geq 25\%$, cada una a longitudes de onda de 850 a 1.600 nm, en cuyas fórmulas (Ia) y (Ib):

R_1 y R_6 son cada uno, independientemente entre sí, H, CH_3 , CF_3 , F o Cl, preferentemente H o F, lo más preferentemente H;

R_2 , R_3 , R_4 , R_5 , R_7 , R_8 , R_9 y R_{10} son cada uno, independientemente del resto, H, halógeno, R_{11} , COOH, $COOR_{11}$, COO^- , $CONH_2$, $CONHR_{11}$, $CONR_{11}R_{12}$, CN, OH, OR_{11} , $OOCR_{11}$, $OOCNH_2$, $OOCNHR_{11}$, $OOCNR_{11}R_{12}$, NO_2 , NH_2 ,

NHR₁₁, NR₁₁R₁₂, NHCOR₁₂, NR₁₁COR₁₂, N=CH₂, N=CHR₁₁, N=CR₁₁R₁₂, SH, SR₁₁, SOR₁₁, SO₂R₁₁, SO₃R₁₁, SO₃H, SO₃⁻, SO₂NH₂, SO₂NHR₁₁ o SO₂NR₁₁R₁₂; por medio de lo cual R₂ y R₃, R₃ y R₄, R₄ y R₅, R₇ y R₈, R₈ y R₉, y/o R₉ y R₁₀ pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o un puente de O, S, NH o NR₁₁; R₁₁ y R₁₂ son cada uno, independientemente entre sí, alquilo C₁-C₁₂, cicloalquilo C₁-C₁₂, alqueno C₁-C₁₂, cicloalqueno C₁-C₁₂ o alquino C₁-C₁₂, cada uno de los cuales no está interrumpido o está interrumpido por O, NH, NR₁₃ y/o S en dos o más fragmentos, comprendiendo cada uno al menos 2 átomos de C, y también estando cada uno de los cuales no sustituido o sustituido una o más veces con COOH, COOR₁₃, COO⁻, CONH₂, CONHR₁₃, CONR₁₃R₁₄, CN, O, OH, OR₁₃, OOCR₁₃, OOCNH₂, OOCNHR₁₃, OOCNR₁₃R₁₄, NR₁₃, NH₂, NHR₁₃, NR₁₃R₁₄, NHCOR₁₄, NR₁₃COR₁₄, N=CH₂, N=CHR₁₃, N=CR₁₃R₁₄, SH, SR₁₃, SOR₁₃, SO₂R₁₃, SO₃R₁₃, SO₃H, SO₃⁻, SO₂NH₂, SO₂NHR₁₃, SO₂NR₁₃R₁₄ o halógeno; o aralquilo C₇-C₁₂, heteroarilo C₁-C₁₁ o arilo C₆-C₁₂, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con COOH, COOR₁₃, COO⁻, CONH₂, CONHR₁₃, CONR₁₃R₁₄, CN, OH, OR₁₃, OOCR₁₃, OOCNH₂, OOCNHR₁₃, OOCNR₁₃R₁₄, NO₂, NH₂, NHR₁₃, NR₁₃R₁₄, NHCOR₁₄, NR₁₃COR₁₄, N=CH₂, N=CHR₁₃, N=CR₁₃R₁₄, SH, SR₁₃, SOR₁₃, O₂R₁₃, SO₃R₁₃, SO₃H, SO₃⁻, SO₂NH₂, SO₂NHR₁₃, SO₂NR₁₃R₁₄ o halógeno; y cada R₁₃ o R₁₄ es, independientemente de cualquier otro R₁₃ o R₁₄, alquilo C₁-C₆, bencilo o fenilo, cada uno de los cuales no está sustituido o está sustituido una o más veces con sustituyentes como se ha definido en el párrafo anterior, con la condición de que el número total de átomos de cualquier sustituyente de R₁₃ y R₁₄ sea de 1 a 8; por medio de lo cual pares de sustituyentes seleccionados del grupo que consiste en todos los R₁₃ y R₁₄ pueden estar opcionalmente ligados entre sí por un enlace directo o puente de O, S, NH o NR₁₁ para formar anillos.

8. Un revestimiento de múltiples capas que comprende:

- un revestimiento de imprimación que comprende un colorante de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, y un pigmento blanco en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 a 95:1;
- una capa base que comprende un pigmento negro, de color, metálico o de interferencia; y
- opcionalmente, una capa de acabado transparente.

9. Un artículo que comprende un sustrato que está revestido con la composición de la reivindicación 7 o un revestimiento de múltiples capas de la reivindicación 8.

10. Un artículo en el que hay una marca que muestra un patrón que es diferente cuando se ve o se registra bajo irradiación secuencial por dos ondas electromagnéticas de diferentes espectros de emisión en el intervalo de 400 nm a 2 μm bajo los mismos o diferentes ángulos dihédricos con respecto a la superficie del artículo, o cuando se ve o registra bajo irradiación por ondas electromagnéticas del mismo espectro de emisión en el intervalo de 400 nm a 2 μm bajo diferentes ángulos dihédricos con respecto a la superficie del artículo, cuya marca comprende al menos dos colorantes diferentes, preferentemente 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10 o de 11 a 25 colorantes, estando cada colorante embebido en una tinta húmeda, seca o curada que puede ser igual o diferente para parte de o todos los colorantes, al menos dos tintas húmedas, secas o curadas que se reflejan preferentemente de manera diferente bajo irradiación por ondas electromagnéticas del espectro de emisión en el intervalo de 400 nm a 2 μm, **caracterizado porque** la marca comprende una cantidad eficaz de un colorante de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib) o un isómero o tautómero del mismo, en al menos una de las tintas húmedas, secas o curadas.

11. Un procedimiento de identificación de un artículo, **caracterizado porque** dicho artículo comprende una marca que comprende una cantidad eficaz de un colorante de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que dicha marca se registra bajo irradiación por ondas electromagnéticas de longitud de onda de 715 a 2.000 nm, y la imagen de la marca se usa para identificar el artículo.

12. Un estuche para un dispositivo que comprende componentes electrónicos, estuche que comprende o está revestido con un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) es aplicado en combinación con un pigmento blanco, negro nada o poco absorbente de NIR, de color, metálico o de interferencia, por ejemplo, en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 a 95:1.

13. Un elemento de construcción de exterior, mueble de exterior, pieza de automoción, marina o aeroespacial, laminado, piel artificial o material textil que comprende o está revestido con un colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, en el que el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) es aplicado en combinación con un pigmento blanco, negro nada o poco absorbente de NIR, de color, metálico o de interferencia, por ejemplo, en una proporción en peso de 1:99 a 99:1, especialmente de 1:95 a 95:1.

14. Un procedimiento de impresión policroma, en el que la tinta negra, o una de las tintas negras, comprende un

colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo.

5 15. Un procedimiento de soldadura por láser de un artículo, en el que el colorante de bis-oxodihidroindolilen-benzodifuranona de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, preferentemente un pigmento de fórmulas (Ia) o (Ib), o un isómero o tautómero del mismo, es incorporado en una composición polimérica que está en contacto con una superficie de un sustrato fundible que contiene un material absorbente del infrarrojo cercano, luego se hace pasar radiación del infrarrojo cercano, preferentemente de un láser de longitud de onda en el intervalo de 700 a 2.000 nm a través de la capa que contiene el colorante de fórmula (Ia) o (Ib) hasta el sustrato subyacente, generando suficiente calor en el punto de irradiación para fundir los dos materiales entre sí.

16. Un compuesto de fórmula (Ia) o (Ib) de acuerdo con la reivindicación 1, o un isómero o tautómero del mismo, con la condición de que el compuesto no es el compuesto de fórmula:

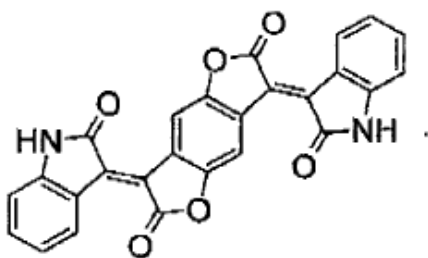


Fig. 1A



Fig. 1B



Fig. 2

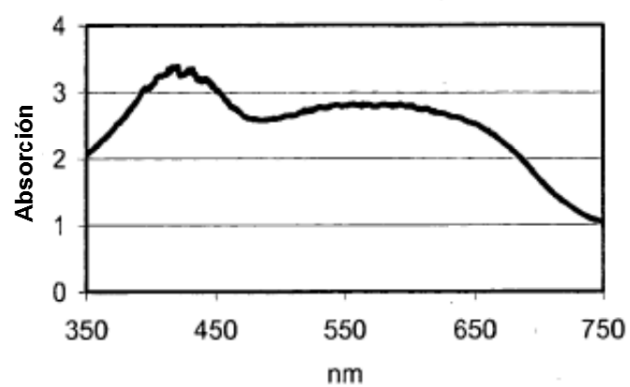


Fig. 3A



Fig. 3B

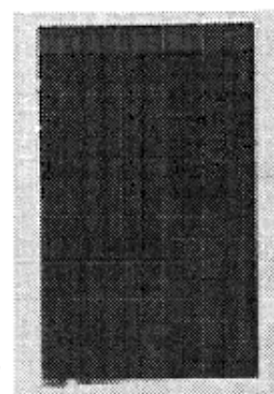


Fig. 4A

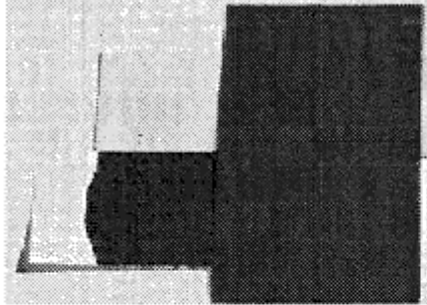


Fig. 4B

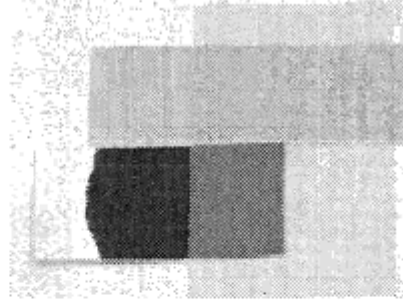


Fig. 5A

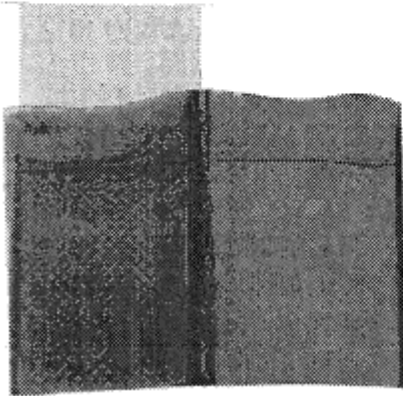


Fig. 5B

