

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 517 873**

51 Int. Cl.:

C07D 413/12 (2006.01)

C07D 417/12 (2006.01)

C07D 417/14 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **05.11.2008** **E 08847778 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.08.2014** **EP 2215184**

54 Título: **Composiciones orgánicas fluorescentes**

30 Prioridad:

06.11.2007 US 935842

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

04.11.2014

73 Titular/es:

HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
101 Columbia Road, P.O. Box 2245
Morristown, NJ 07962-2245, US

72 Inventor/es:

POTRAWA, THOMAS y
SCHULZ, JOACHIM

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 517 873 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones orgánicas fluorescentes.

Campo de la Invención:

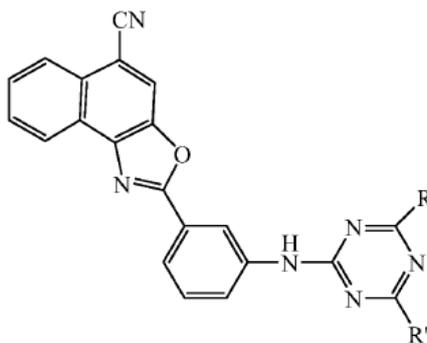
5 Esta invención se refiere a composiciones orgánicas fluorescentes. Más particularmente, la invención se refiere a composiciones orgánicas fluorescentes que tienen un resto triazina.

Descripción de la técnica afín:

10 Ciertos compuestos fluorescentes son útiles para marcar artículos sólidamente, tales como documentos, en los cuales la marca no refleja la luz visible incidente (es decir, es invisible bajo luz normal), pero emite una marca visible cuando se somete a luz ultravioleta (UV). La patente U.S. No. 4.504.084, por ejemplo, da a conocer un método para marcar originales con un compuesto fluorescente de tal modo que las copias pueden distinguirse de sus originales. Otros métodos de aplicación de marcadores fluorescentes a fibras incluyen los de la patente U.S. No. 6.217.794, que describe un método para marcar fibras y material fibroso con composiciones en el infrarrojo próximo, utilizando agentes reticuladores.

15 El papel de seguridad se produce típicamente por incorporación de microfibras marcadas directamente en el papel con un agente fluorescente invisible. Para un papel de este tipo, las microfibras constituidas por rayón de viscosa son preferibles a otras fibras de polímero, tales como poliaminas, dado que las fibras de rayón de viscosa son más fáciles de incorporar en el papel, son menos rígidas, y, con respecto a las tintas comunes, tienen características de fijación similares a las del papel. Sin embargo, son pocos los agentes fluorescentes adecuados para marcación de fibras de rayón de viscosa, particularmente para aplicaciones de seguridad, por ejemplo, pueden aplicarse
20 pigmentos inorgánicos fluorescentes a la fibra de rayón de viscosa, pero típicamente tiene intensidades luminosas bajas que los hacen poco fiables para la mayoría de las aplicaciones de seguridad. La mayoría de los pigmentos fluorescentes orgánicos que son termoestables, fotoestables y estables químicamente, no se fijan con facilidad directamente a la celulosa, y en lugar de ello requieren el uso de un agente de fijación. Lamentablemente, los agentes de fijación en una solución de tinte pueden conducir a una aglutinación del rayón de viscosa durante el
25 proceso de marcación. Por tanto, es deseable encontrar compuestos orgánicos fluorescentes que puedan fijarse directamente a las fibras de rayón de viscosa.

30 Se sabe que ciertas triazinas son activas cuando se exponen a la luz UV. Por ejemplo, la patente U.S. No. 3.167.565 describe un compuesto orgánico de triazina útil como abrillantador óptico que supuestamente tiene afinidad para fijarse a sustratos fibrosos que incluyen celulosa, nailon, y lana. Sin embargo, los compuestos descritos en esta patente, a saber:

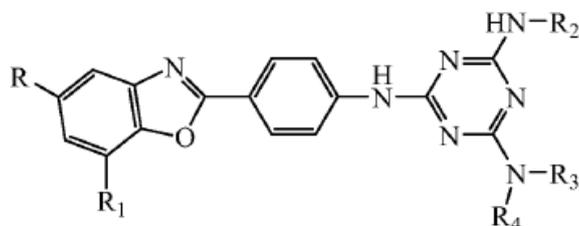


35 en donde R y R' son un grupo alcoxi, aliloxi, fenoxi, amina terciaria, etc., son abrillantadores ópticos (es decir, un tinte que absorbe luz en las regiones ultravioleta y violeta del espectro electromagnético y re-emite luz en la región azul, causando por ello un efecto "blanqueante", que hace que los materiales parezcan menos amarillos y aumentando la cantidad global de luz reflejada al ojo). Si bien se usan abrillantadores en muchos papeles, especialmente papeles de alto brillo, el papel utilizado para billetes de banco y otras aplicaciones de seguridad no contiene abrillantadores ópticos, dado que el abrillantador podría interferir con los métodos comunes para detectar los billetes falsos por una comprobación de fluorescencia específica.

40 Se conocen también otros compuestos de triazina que son activos cuando se exponen a luz UV, pero estos compuestos se caracterizan particularmente como absorbedores UV, es decir, compuestos que absorben luz en la región ultravioleta del espectro electromagnético pero no reemiten la energía absorbida como luz visible. La estructura general de una molécula absorbente UV permite que la misma absorba un amplio de rayos ultravioleta de alta energía y libere luego la energía absorbida como rayos de baja energía (generalmente, a una longitud de onda inespecífica o a una longitud de onda fuera del campo visible). Tales compuestos se utilizan típicamente en filtros

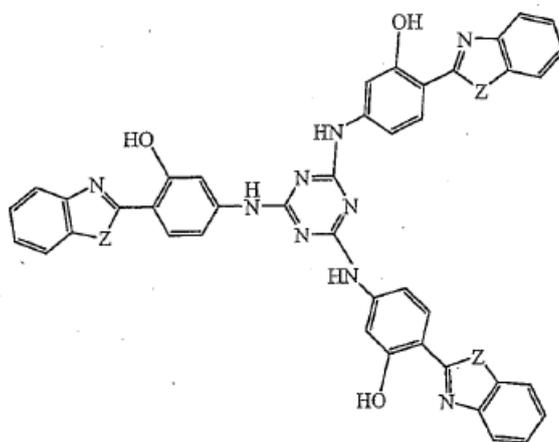
solares y otras composiciones aplicadas tópicamente para reducir el eritema solar y otros deterioros de la piel debidos a exposición a la radiación UV.

Ejemplos de compuestos de triazina absorbentes UV incluyen los descritos en EP 0832642, tales como la molécula siguiente:



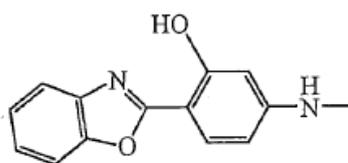
5

que supuestamente es útil como filtro UV en composiciones cosméticas o dermatológicas; los descritos en US 2006/0002872 tales como la molécula siguiente:

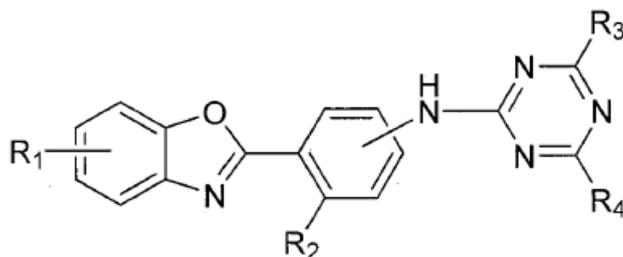


10

en donde Z es oxígeno o azufre, que son supuestamente útiles en composiciones fotoprotectoras cosméticas o dermatológicas aplicadas tópicamente; y los descritos en la patente suiza No. CH 439283 y la patente alemana No. DE 1.205.970, con inclusión de aquéllos que tienen compuestos de triazina absorbentes que tienen un resto sustituyente de:



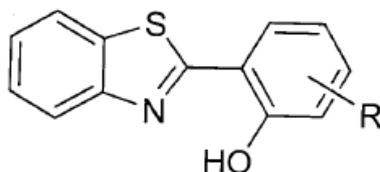
GB 998368 da a conocer compuestos de fórmula



15

que son útiles como filtros de luz en una diversidad de aplicaciones diferentes.

Anthony *et al* (J. Chem. Soc.; Perkin, Trans. II; 1984, p. 2111-2117) da a conocer que ciertos compuestos que tienen la estructura siguiente:



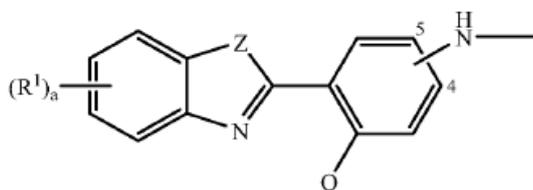
emiten fluorescencia hacia la región roja del espectro visible.

Así pues, persiste una necesidad de compuestos fluorescentes útiles como marcadores de seguridad que puedan fijarse covalentemente con facilidad a las microfibras del rayón de viscosa.

5

SUMARIO DE LA INVENCION

Los Solicitantes han encontrado compuestos de triazina con un resto sustituyente simple o doble de la fórmula:



10

en donde R^1 es independientemente un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal; a es 0, 1, 2, 3, ó 4; Z es oxígeno o azufre; y Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NHR^2 , en donde R^2 es un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal,

emiten fluorescencia con una intensidad luminosa elevada a longitudes de onda visibles específicas. Estos compuestos son estables y son particularmente adaptables para uso como pigmento o tinte en tintas. Además, algunos de estos compuestos pueden fijarse directamente a un sustrato de celulosa o derivado de celulosa.

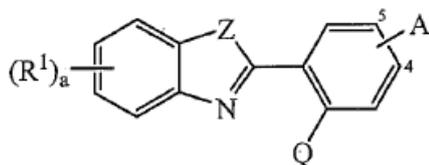
15

La propiedad fluorescente de estos compuestos es sorprendente, dado que ciertos otros compuestos de triazina que tienen sustituyentes de la misma o similar fórmula no emiten fluorescencia, sino que en lugar de ello funcionan como absorbentes UV. Como se utiliza en esta memoria, el término "compuesto fluorescente" significa un compuesto que tiene un grupo o resto funcional que absorberá molecularmente energía fotónica de una longitud de onda UV específica y reemitirá subsiguientemente al menos una porción de la energía absorbida como energía fotónica a una longitud de onda diferente (pero igualmente específica) dentro del campo de la luz visible. El grupo o resto funcional responsable de la propiedad fluorescente del compuesto se conoce como su fluoróforo. La intensidad y longitud de onda de la energía emitida por el compuesto fluorescente dependen de la estructura molecular del fluoróforo (es decir, los diferentes isómeros de un compuesto tienen a emitir luminiscencia a longitudes de onda diferentes, lo cual produce colores distintos).

20

25

Conforme a ello, un aspecto de la presente invención es una composición que comprende un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula I:



(Fórmula I)

en donde:

R^1 es independientemente un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal;

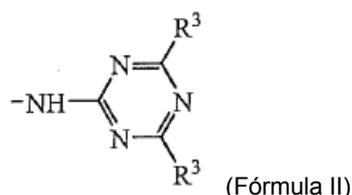
a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

30

Z es S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NHR^2 , en donde R^2 es un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal; y

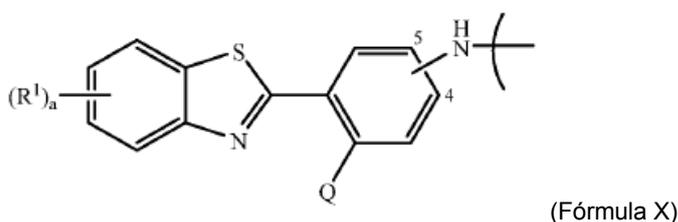
A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:



en donde R³ es independientemente

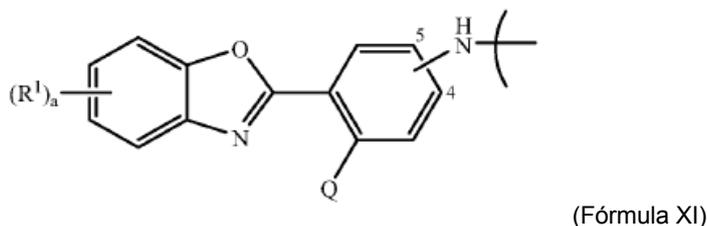
5 un halógeno;

un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:



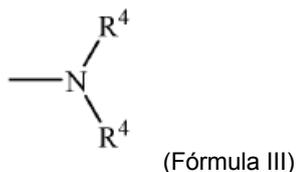
en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente;

un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula (XI):



10 en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente,

o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula (III):



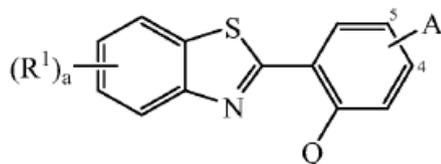
15 en donde R⁴ es independientemente un alquilo, alcoxi, hidroxialquilo o ácido carboxílico C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C₁-C₂₀ sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R⁴, y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O, o S adicionales;

con la condición de que no más de un R³ es un halógeno y que no más de un R³ es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol.

20 Preferiblemente, los sustituyentes R³ se seleccionan de tal modo que mejoran las propiedades físicas (v.g., solubilidad, estabilidad, etc.) del compuesto distintas de sus propiedades luminiscentes (v.g., color, intensidad, etc.). Por ejemplo, si la composición deseada es una tinta, entonces los sustituyentes R³ pueden seleccionarse para facilitar la solubilidad del compuesto fluorescente en un disolvente adecuado para tintes o su dispersión uniforme como pigmento en una resina.

25 Conforme a otro aspecto de la invención, se proporciona un método para marcar un artículo que comprende poner en contacto al menos una porción del artículo con la composición arriba descrita en donde dicho contacto produce un residuo detectable en la porción del artículo.

Los solicitantes han encontrado también que muchos de estos compuestos fluorescentes pueden sintetizarse a partir de una [4,6-dihalo-s-triazina-2-il]amina que tiene un resto benzotiazolil-fenol, benzotiazolil-anilina, o benzotiazolil-alquilanilina. Así pues, conforme a otro aspecto de la invención, se proporciona un compuesto fluorescente que tiene una estructura conforme a la fórmula IV:



(Fórmula IV)

5

en donde:

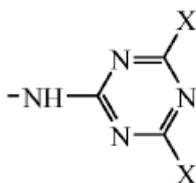
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

10

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

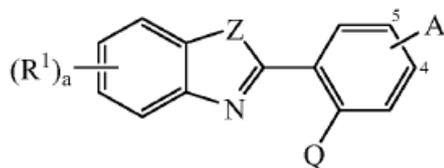
A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula V:



(Fórmula V)

en donde X es independientemente un halógeno, preferiblemente Br o Cl, y más preferiblemente Cl.

15 Adicionalmente, los Solicitantes han encontrado que algunos compuestos de fórmula IV, particularmente los compuestos que tienen sustituyentes cloro, se fijan directamente con facilidad a la celulosa y los derivados de celulosa (v.g., rayón de viscosa). La tendencia del compuesto a unirse directamente a sustratos de celulosa y derivados de celulosa es particularmente ventajosa porque la mayoría de los compuestos orgánicos fluorescentes requieren un agente de fijación para adherirse a los sustratos de celulosa. Este resultado es también sorprendente
20 teniendo en cuenta el hecho de que otros especialistas en la técnica sugieren sustituir los átomos de cloro en los compuestos -[4,6-dicloro-s-triazin-2-ilo]- con grupos funcionales oxo- o amino- a fin de obtener un producto final que tenga afinidad para la celulosa. (Véase, Pat. U.S. No. 3.167.165). Conforme a esto, otro aspecto de la invención proporciona un artículo de fabricación que comprende un sustrato de fibras de polímero sintético, celulosa, o derivado de celulosa unido covalentemente a un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula
25 VI:



(Fórmula VI)

en donde:

R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

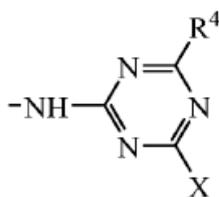
a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

30

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

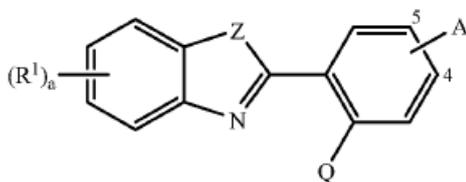
A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula VII:



(Fórmula VII)

en donde X es un halógeno y R⁴ es un enlace covalente que une dicho fluoróforo orgánico y dicho sustrato.

Se proporciona también un método para producir una fibra fluorescente que comprende (a) proporcionar una fibra de celulosa o derivado de celulosa, preferiblemente rayón de viscosa, y (b) poner en contacto la fibra con un compuesto fluorescente en condiciones eficaces para unir covalentemente el compuesto fluorescente a la fibra, en donde el compuesto fluorescente tiene una estructura conforme a la fórmula VIII:



(Fórmula VIII)

en donde:

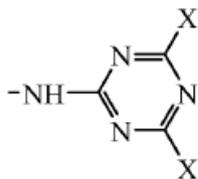
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

A es un resto amino-triazina unido al carbono 4^o o 5^o del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula IX:

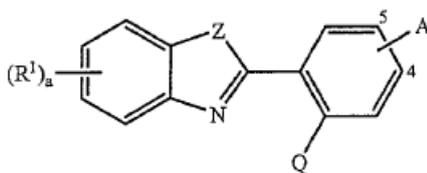


(Fórmula IX)

en donde X es independientemente un halógeno, preferiblemente Cl.

Descripción detallada de realizaciones preferidas de la invención

Las composiciones de la presente invención pueden ser de varios tipos que incluyen tintes y pigmentos fluorescentes, así como tintas, pinturas, u otros colorantes tales como tonalizadores para impresora en los cuales se incorpora el tinte o pigmento fluorescente. Estas composiciones comprenden un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula I:



(Fórmula I)

en donde:

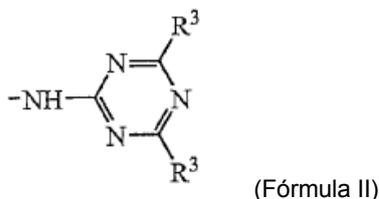
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

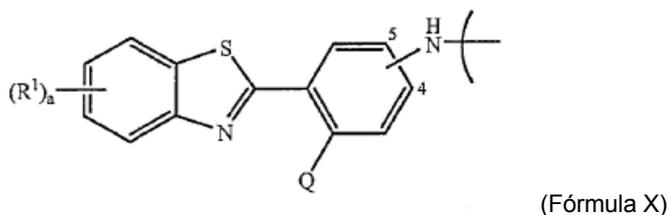
5 A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:



en donde R³ es independientemente

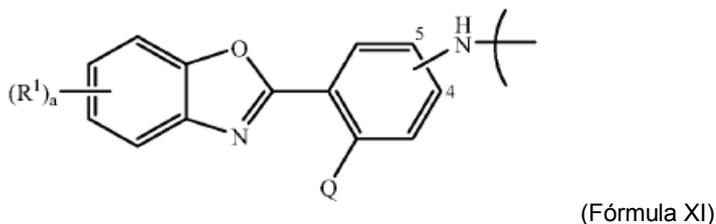
un halógeno,

10 un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:



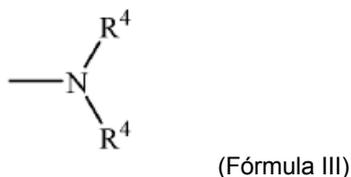
en donde Q, R¹ y a son como define anteriormente,

un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula XI:



15 en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente,

o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula III:

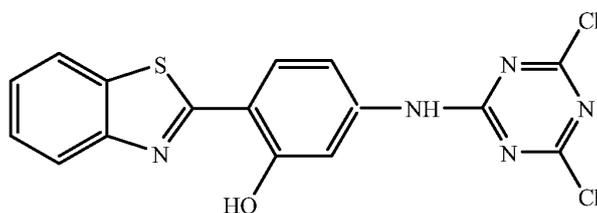
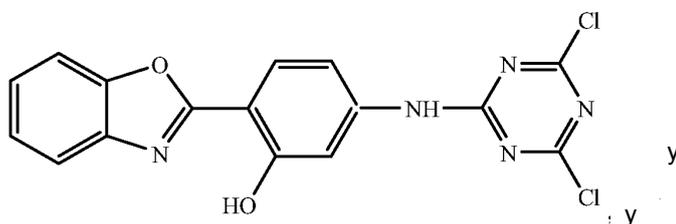
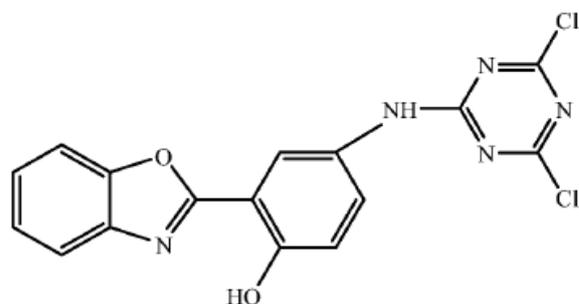
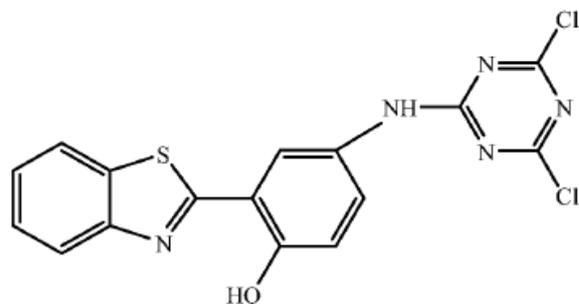


20 en donde R⁴ es independientemente un alquilo, alquiloxi, hidroxialquilo o ácido carboxílico C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C₁-C₂₀ sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R⁴, y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O o S adicionales;

con la condición de que no más de un R³ es halógeno y que no más de un R³ es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol.

25 En general, la intensidad luminiscente y longitud de onda (es decir, el color) de los fotones emitidos por el compuesto fluorescente dependen de la estructura molecular del fluoróforo. Incluso isómeros diferentes y

compuestos estructuralmente similares pueden producir distribuciones notables en color. Por ejemplo, cada uno de los compuestos siguientes emiten fluorescencia para dar un color diferente:



5

Más específicamente, el 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol emite fluorescencia amarilla (555 nm) cuando se expone a radiación UV. En contraste, 2-(2-benzooxazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol; 2-(2-benzooxazolil)-4-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol; y 2-(2-benzotiazolil)-4-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol emiten fluorescencia verde (525 nm), azul (475 nm), y azul verdoso (500 nm), respectivamente, cuando se exponen a radiación UV similar.

10

En general, los restos R^3 del fluoróforo de fórmula I no anulan la propiedad fluorescente del compuesto, con la condición de que los mismos se seleccionen de los restos arriba definidos. Preferiblemente, la selección de sustituyentes R^3 específicos está dirigida fundamentalmente a mejorar las propiedades físicas del compuesto distintas de su luminiscencia. Por ejemplo, si la composición deseada es una tinta basada en pigmento o tinte, los sustituyentes R^3 del fluoróforo pueden seleccionarse para facilitar la solubilidad del compuesto fluorescente en un disolvente o la dispersión uniforme del compuesto fluorescente en una resina. En este caso, se hace una distinción entre pigmentos, los cuales son típicamente sólidos e insolubles en su medio portador (dando como resultado una

15

suspensión), y un tinte, que es líquido en sí mismo o es generalmente soluble en su disolvente (dando como resultado una solución).

5 En ciertas realizaciones, el fluoróforo funciona como un pigmento fluorescente. Para tales realizaciones, los sustituyentes R³ del fluoróforo se seleccionan independientemente de modo preferible del grupo constituido por cloro, piperidilo sustituido o insustituido, pirrolidilo sustituido o insustituido, piperazin-1-ilo sustituido o insustituido, morfolin-4-ilo sustituido o insustituido, con la condición de que no más de un R³ es cloro. Más preferiblemente, R³ se selecciona independientemente de cloro, piperid-1-ilo, piperazin-1-ilo, 4-metil-piperazin-1-ilo, y morfolin-4-ilo, con la condición de que no más de un R³ es cloro.

10 En algunas realizaciones, la composición es un pigmento y está constituida esencialmente por el fluoróforo (es decir, la composición no contiene disolventes, portadores, u otros compuestos que pudieran afectar sensiblemente a la luminosidad o aspecto físico de la composición). En ciertas otras realizaciones, la composición es un pigmento y comprende el fluoróforo, comprendiendo adicionalmente uno o más aditivos sólidos tales como un agente estabilizador, materia particulada, y adyuvante de procesamiento con inclusión de lubricantes sólidos (v.g., estearato de magnesio).

15 En algunas realizaciones, la composición es un tinte basado en pigmento y comprende el fluoróforo así como uno o más portadores en forma de una suspensión, pasta, o gel. Ejemplos de portadores preferidos incluyen agua, caseína, goma arábiga y resinas tales como colofonias naturales modificadas con inclusión de resina de trementina, resina de madera, y resina de taloil, y colofonias sintéticas funcionalizadas que incluyen colofonia polimerizada o dimerizada y sus ésteres, resinatos metálicos, colofonias fenólicas y/o maleico/fumáricas modificadas y sus ésteres,
20 gommas éster, así como colofonias de hidrocarburos insaturados cíclicos y bicíclicos. Tales suspensiones pueden comprender opcionalmente uno o más aditivos seleccionados del grupo constituido por lubricantes, solubilizadores, disolventes coalescentes, biocidas, agentes antiespumantes, agentes emulsionantes, materia particulada, colorantes, agentes secantes, estabilizadores químicos, fotoestabilizadores, y otros materiales que actúan para modificar la solubilidad, viscosidad, flujo, color, y/o espesor de la composición y/o su aspecto después del secado de
25 la misma. La idoneidad de un portador o aditivo para una composición particular tiene que determinarse caso por caso, pero puede ser determinada fácilmente por un experto en la técnica.

30 En ciertas realizaciones, el fluoróforo funciona como un tinte fluorescente. Para tales realizaciones, los sustituyentes R³ del fluoróforo pueden, por ejemplo, seleccionarse independientemente del grupo constituido por cloro, *N*-(alquil C₁-C₈)-*N*-(alquil C₁-C₈)amina, o *N*-(ácido carboxílico C₁-C₈)-*N*-(ácido carboxílico C₁-C₈)amina, siendo particularmente preferido *N*-(propil)-*N*-(propil)amina debido a la solubilidad de la composición resultante en metil-etil-cetona.

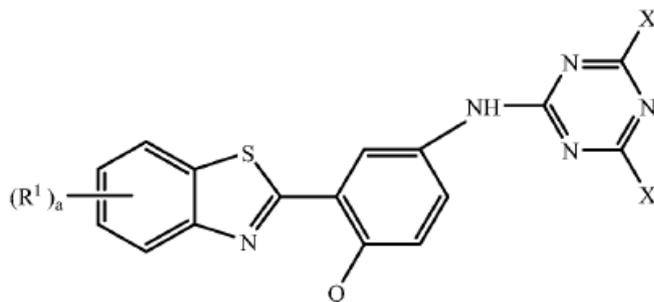
En algunas realizaciones, la composición es un tinte y está constituida esencialmente por el fluoróforo. Es decir, la composición es un líquido en sí misma y no contiene disolventes u otros compuestos que pudieran afectar sensiblemente a la luminosidad o el aspecto físico de la composición.

35 En algunas realizaciones, la composición es una tinta basada en tinte y comprende el fluoróforo y uno más disolventes (en los cuales el tinte es al menos parcialmente miscible) para formar una solución. Disolventes preferidos en tintas incluyen aquellos que son compatibles con papel y artículos afines, y/o pueden utilizarse en un proceso de impresión u otro proceso de marcación. Ejemplos de disolventes adecuados incluyen alcoholes C₁-C₈, glicoles, éter-alcoholes, sulfóxidos, aminas, amidas, alquilcetonas C₃-C₁₂, éteres, ésteres, nitrilos, alquilos
40 ramificados o lineales, cicloalquilos, aromáticos, poli(alcoholes vinílicos), y fenoles de óxido de etileno, así como mezclas de los mismos. Un disolvente particularmente preferido es metil-etil-cetona.

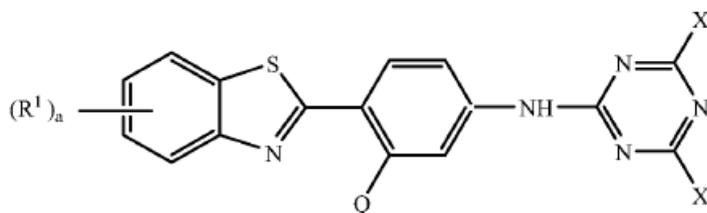
45 Las tintas basadas en tinte de la presente invención pueden incluir opcionalmente aditivos que incluyen, pero sin carácter limitante, lubricantes, solubilizadores, agentes emulsionantes, materia particulada, colorantes, agentes secantes, estabilizadores químicos, fotoestabilizadores, y otros materiales que funcionan para modificar la solubilidad, viscosidad, flujo, color, y/o espesor de la solución y/o el aspecto del tinte cuando se aplica el mismos a un artículo y se seca. La idoneidad de uno o más de estos componentes como aditivo para una composición de tinta tiene que determinarse sobre una base de caso a caso, pero es fácilmente evidente para un experto en la técnica.

50 En algunas realizaciones, la composición comprende un fluoróforo que está disuelto, suspendido, y/o estabilizado en un aceite cosmética y/o dermatológicamente aceptable. Tales composiciones, que se utilizan típicamente como cosméticos, pueden comprender opcionalmente otros ingredientes que son cosmética y/o dermatológicamente aceptables.

Los compuestos de fórmula I que tienen un resto benzotiazolilo pueden derivarse de un precursor que tiene una estructura conforme a las fórmulas IV o V:



(Fórmula IV)



(Fórmula V)

en donde:

5 R^1 es independientemente un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH_2 , NHR^2 , en donde R^2 es un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal; y

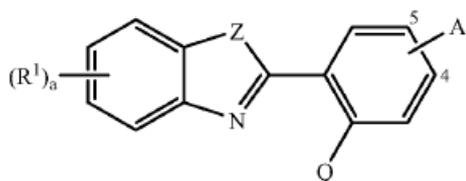
X es independientemente un halógeno, preferiblemente Br o Cl, y más preferiblemente Cl.

- 10 Por ejemplo, 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol puede hacerse reaccionar con morfolina en fase líquida para producir 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4-cloro-6-morfolin-s-triazin-2-il]amino]-fenol y 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dimorfolin-s-triazin-2-il]amino]-fenol, dependiendo de la cantidad de morfolina disponible como sustancia reaccionante. Este método de síntesis implica la sustitución nucleófila de uno o más de los átomos de cloro con un número correspondiente de restos morfolina. Análogamente, 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol puede sufrir una reacción de sustitución nucleófila con piperidina, 4-metilpiperidina, piperazina, 4-metilpiperazina, o propileno para formar otros compuestos de fórmula I.

El compuesto precursor 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol se puede sintetizar por reacción de cantidades molares iguales de (hidroxi-5-aminofenil)-benzotiazol y 1,3,5-triclorotriazina en la fase líquida y en presencia de un agente de barrido de ácidos tal como bicarbonato de sodio.

- 20 Además de servir como precursor para otros compuestos fluorescentes, los compuestos de las fórmulas IV y V pueden servir también como marcadores fluorescentes en sí mismos, debido en parte a sus propiedades fluorescentes y su aptitud para fijarse selectivamente a celulosa, derivados de celulosa, y sustratos polímeros afines. Estos sustratos pueden ser generalmente de cualquier forma física deseada, con inclusión de fibras, hilos, hebras, telas, y films, siendo preferidas las fibras. Estos sustratos pueden adaptarse a una diversidad de artículos que incluyen productos de papel; materiales de envasado que incluyen cartón; cubiertas de libros; telas utilizadas en trajes, vestidos, prendas deportivas, camisas, corbatas, y otras prendas de vestir; telas para usos médicos, materiales de filtración, materiales no tejidos, cintas adhesivas, y análogos.

- 30 Sin ligarse a teoría particular alguna, se cree que la reacción de la celulosa con el fluoróforo orgánico da como resultado la deshalogenación del compuesto fluoróforo y deshidratación combinada del sustrato de celulosa para formar un enlace éter entre el fluoróforo y la celulosa. Conforme a ello, una realización preferida de la invención es un artículo de fabricación que comprende un sustrato seleccionado de celulosa, derivados de celulosa, y materiales polímeros afines unidos covalentemente a un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula VI:



(Fórmula VI)

en donde:

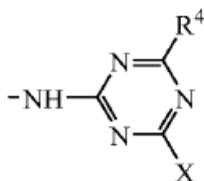
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ ramificado o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

5 Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

A es un resto amino-triazina unido al carbono 4º o 5º del anillo aromático, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula VII:

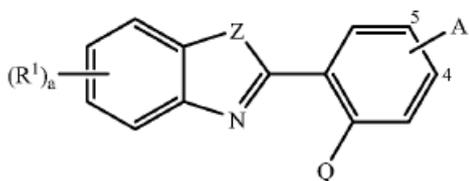


(Fórmula VII)

en donde X es un halógeno, preferiblemente Cl, y R⁴ es un enlace covalente que une dicho fluoróforo orgánico y dicho sustrato.

15 Sustratos preferidos incluyen fibras de celulosa, tales como algodón, y fibras de derivados de celulosa, tales como rayón de viscosa, siendo particularmente preferido el rayón de viscosa. La fibra puede tener cualquier longitud práctica y puede tener una sección transversal redonda o no redonda. Estas fibras pueden estar tejidas, tricotadas, o cardadas en un tejido, o hiladas en una tela no tejida antes o después de la unión al fluoróforo. Además, una tela o tejido de este tipo puede comprender uno o más filamentos constituidos por un material distinto de celulosa o derivados de celulosa.

20 Las fibras fluorescentes se producen por un método que comprende los pasos: (a) proporcionar una fibra de celulosa o derivado de celulosa, y (b) poner en contacto la fibra con un compuesto fluorescente en condiciones eficaces para unir covalentemente el compuesto fluorescente a la fibra, en donde el compuesto fluorescente tiene una estructura conforme a la fórmula VIII:



(Fórmula VIII)

en donde:

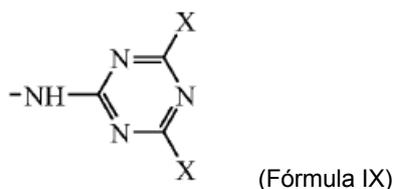
25 R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

30 A es un resto amino-triazina unido al carbono 4º o 5º del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula IX:



en donde X es independientemente un halógeno, preferiblemente Cl.

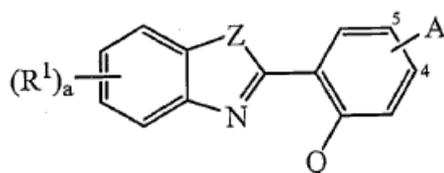
Conforme a la presente invención, el sustrato de celulosa o derivado de celulosa puede estar marcado con un compuesto fluorescente por disolución o suspensión del compuesto en un disolvente o portador orgánico, seguido por aplicación de la solución o suspensión resultante al sustrato. El contacto entre la solución o suspensión del fluoróforo y el sustrato puede realizarse continuamente o por lotes utilizando métodos bien conocidos por los expertos en la técnica. Por ejemplo, el paso de puesta en contacto puede comprender pulverización o goteo de la solución o suspensión del fluoróforo sobre el sustrato; inmersión del sustrato en un baño que contiene la solución o suspensión del fluoróforo; puesta en contacto del sustrato con un flujo continuo de la solución o suspensión del fluoróforo; o combinaciones de estas técnicas. Para algunas aplicaciones, es deseable que la solución o suspensión del fluoróforo entre en contacto sustancialmente con toda la superficie del sustrato a fin de proporcionar una cobertura uniforme de las fibras resultantes, mientras que en otras aplicaciones sólo es necesario poner en contacto una porción de la superficie del sustrato.

La duración, temperatura, y presión del paso de puesta en contacto no están limitadas particularmente, con la condición de que el proceso se conduzca en un entorno y durante un periodo de tiempo que produzcan eficazmente una marca detectable en el sustrato. Preferiblemente, el paso de puesta en contacto se realiza a una temperatura de aproximadamente 25 a aproximadamente 100°C, de modo más preferible desde aproximadamente 50 a aproximadamente 100°C, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 60 a aproximadamente 65°C, una presión de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 10 atmósferas, siendo preferible la presión atmosférica por conveniencia, seguridad, y economía. El tiempo de contacto es con preferencia desde aproximadamente 1 segundo a aproximadamente 10 horas, de modo más preferible desde aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 4 horas, y de modo aún más preferible desde aproximadamente 45 a aproximadamente 90 minutos.

Preferiblemente, el disolvente o medio portador se retira por uno o más procesos de lavado, filtración, y/o evaporación subsiguientes a la puesta en contacto del sustrato con el fluoróforo. Técnicas de evaporación adecuadas incluyen tratamiento con un paso de secado apropiado tal como calentamiento en un secador de estopa o sobre rodillos calentados, etc, que están equipados con medios adecuados de vacío parcial y/o ventilación. Ventajosamente, el secado a vacío retira adicionalmente cualesquiera materias volátiles residuales del disolvente o portador de la superficie del sustrato. El tiempo de calentamiento o secado global de cada tipo de fibra o aplicación puede ser determinado fácilmente por los expertos en la técnica basándose en el disolvente particular utilizado y las condiciones del proceso de secado (v.g., temperatura y caudal volumétrico de aire).

Ciertos sustratos, particularmente fibras de rayón de viscosa, marcado con el fluoróforo pueden incorporarse posteriormente a un artículo, tal como papel, a fin de formar una marca de seguridad. En otras realizaciones, un artículo se marca con el fluoróforo por un proceso de impresión. Por ejemplo, el compuesto fluorescente puede aplicarse como una tinta o tonalizador a un sustrato, tal como artículos de papel o materiales de empaquetamiento, por un proceso de impresión tal como impresión por chorro de tinta, impresión térmica, piezo-impresión, impresión láser, litografía offset, impresión en relieve, impresión con tamiz, transferencia de tinte, o impresión con tampón.

Conforme a la invención, los fluoróforos pueden utilizarse en un método de marcación de seguridad de un artículo que comprende poner en contacto al menos una porción del artículo con el fluoróforo o composición afín que comprende un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula I:



(Fórmula I)

en donde:

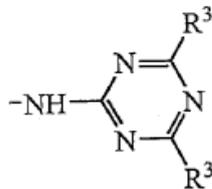
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:



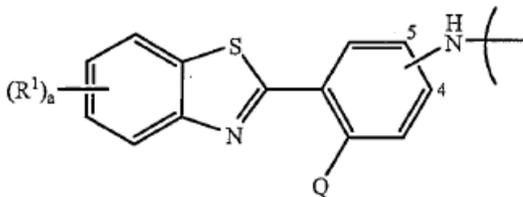
(Fórmula II)

5

en donde R³ es independientemente

un halógeno,

un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:

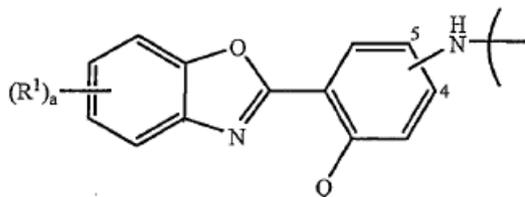


(Fórmula X)

10

en donde Q, R¹, y a se definen como anteriormente,

un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula XI:

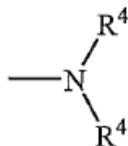


(Fórmula XI)

15

en donde Q, R¹, y a se definen como anteriormente,

o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula III:



(Fórmula III)

20

en donde R⁴ es independientemente un alquilo, alquiloxi, hidroxialquilo, o ácido carboxílico C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C₁-C₂₀ sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R⁴, y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O, o S adicionales;

con la condición de que no más de un R³ es un halógeno y que no más de un R³ es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol

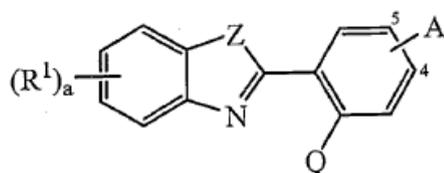
25

en donde dicho contacto produce un residuo detectable sobre la porción del artículo y en donde dicho artículo comprende un sustrato seleccionado de fibras de polímero sintético, celulosa y derivados de celulosa. El paso

de contacto puede realizarse sobre el artículo como un todo o sobre una porción del artículo que se incorpora subsiguientemente en el total del artículo. Por ejemplo, la composición del fluoróforo puede imprimirse como una imagen directamente sobre un papel o puede unirse a una fibra que se incorpora subsiguientemente a un papel. Ambos métodos son particularmente útiles en la marcación de papeles de seguridad tales como tarjetas de identidad, billetes de banco, vales, boletos, exámenes, cupones, marcadores, etiquetas y certificados, y aplicaciones de medición tales como pago postal.

La marca impartida al artículo es preferiblemente detectable utilizando un detector automático que es sensible a las emisiones fluorescentes. Cuando la imagen de la marca de seguridad original se ilumina con una fuente de luz ultravioleta, la imagen de seguridad brilla contra el fondo de fluorescencia baja en papel, pero bajo luz visible no tiene un aspecto fácilmente detectable. Por otra parte, un documento de seguridad copiado no tiene marcación de seguridad detectable alguna cuando se expone a radiación UV. Por tanto, los documentos copiados pueden distinguirse de los originales, pero únicamente utilizando equipo especializado.

En ciertas realizaciones preferidas, las marcas de seguridad son compatibles con tintas visibles a fin de proporcionar marcas de seguridad fluorescentes que son coincidentes con imágenes visibles, lo que las hace muy difíciles de detectar y copiar y preferiblemente son capaces también de proporcionar "huellas dactilares" únicas que pueden identificarse y rastrearse por medio de práctica forense. Un aspecto adicional de la presente invención se refiere al uso de un fluoróforo que tiene una estructura conforme a la fórmula I como marcador de seguridad



(Fórmula I)

en donde

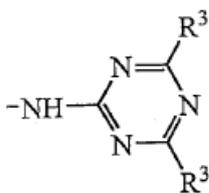
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

A es un resto amino-triazina unido al carbono 4^o o 5^o del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:

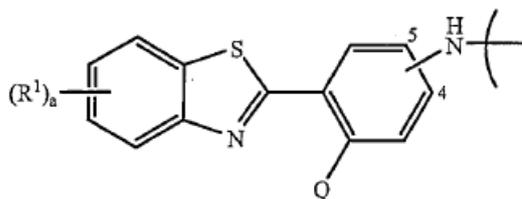


(Fórmula II)

en donde R³ es independientemente

un halógeno,

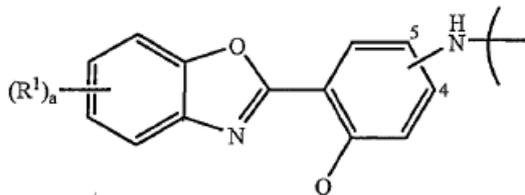
un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:



(Fórmula X)

en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente,

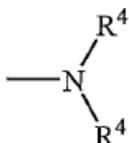
un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula (XI):



(Fórmula XI)

en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente,

o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula (III):



(Fórmula III)

en donde R⁴ es independientemente un alquilo, alquiloxi, hidroxialquilo, o ácido carboxílico C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C₁-C₂₀ sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R⁴, y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O, o S adicionales;

con la condición de que no más de un R³ es un halógeno y no más de un R³ es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol.

EJEMPLOS

Ciertos aspectos de la presente invención se ilustran adicionalmente, pero sin carácter limitante, por los ejemplos siguientes. Para estos ejemplos, la intensidad de fluorescencia se midió utilizando un medidor de luminancia Minolta bajo excitación a 365 nm. Las coordenadas de emisión máxima y color se determinaron utilizando un Espectrómetro de Fotofluorescencia Fluorolog fabricado por HORIBA Jobin Yvon, Inc.

Ejemplos 1-4 y Ejemplo Comparativo 1: Tinción de Fibras de Rayón con Derivados Fluorescentes de Diclorotriazina

Estos ejemplos ilustran realizaciones de la invención en las que se tiñen fibras de rayón de viscosa con un compuesto de diclorotriazina.

Se añadieron aproximadamente 10 g de fibras de rayón secadas con 28 dtex de diámetro y 3 mm de longitud a aproximadamente 600-700 ml de agua en un vaso de precipitados de 1 litro equipado con un agitador magnético. El agua y las fibras se calentaron a una temperatura de aproximadamente 60-65°C, se añadieron luego aproximadamente 50 g de sulfato de sodio y se agitó durante 15 minutos más a aproximadamente 60°C.

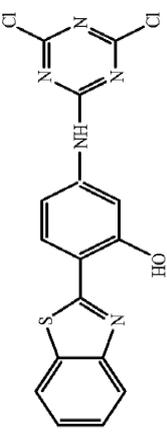
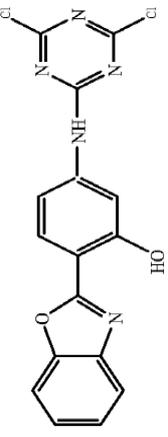
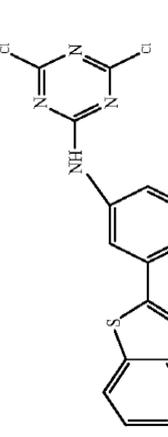
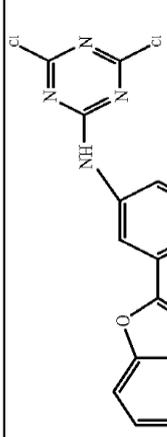
Se preparó una solución de tinte de diclorotriazina por adición de aproximadamente 0,1 g de uno de los tintes de diclorotriazina enumerados en la Tabla 1 siguiente a aproximadamente 3,5 g de N-metilpirrolidona bajo ligero calentamiento a fin de formar una solución clara.

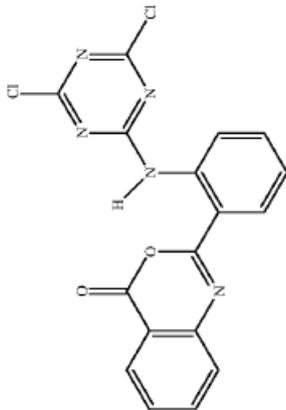
La solución de tinte se añadió lentamente a la mezcla fibras-agua para formar una dispersión lechosa. Después de aproximadamente 45 min a 60-65°C, se añadió aproximadamente 1 g de carbonato de sodio y se agitó durante 60 minutos más a esta temperatura. Después de este tiempo, las fibras se separaron de la porción líquida de la mezcla de fibras por filtración con succión.

Las fibras teñidas se lavaron luego con aproximadamente 1,5 l de agua y se agitaron después a temperatura ambiente en 600 ml de agua. Se añadieron a continuación aproximadamente 0,5 ml de ácido acético y se agitó durante aproximadamente 15-20 min, después de lo cual se separó por filtración con succión. Las fibras remanentes se lavaron luego una vez más con 300 ml de agua y se secaron a 50°C para proporcionar microfibras incoloras a blanquecinas.

Las microfibras teñidas se testaron respecto a longitudes de onda de emisión y se compararon con la emisión luminiscente de un compuesto comparativo identificado en la Tabla 1.

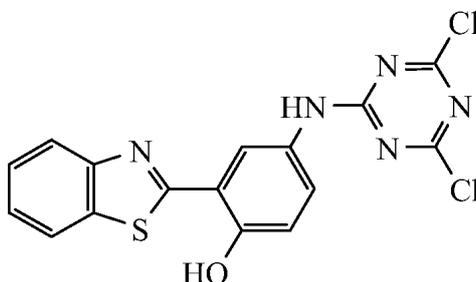
TABLA 1

Ej.	Compuesto Fluorescente	Coordenada de Color (X/Y)	Máximo de Fluorescencia
1	 <p>2-(2-Benzotiazolil)-4-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol</p>	0.238 / 0.481	500 nm (azul-verde)
2	 <p>2-(2-Benzoxazolil)-4-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol</p>	0.167 / 0.256	475 nm (azul)
3	 <p>2-(2-Benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol</p>	0.422 / 0.516	555 nm (amarillo)
4	 <p>2-(2-Benzoxazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol</p>	0.318 / 0.543	525 nm (verde)

<p>Ej. Comp. 1</p>	 <p>The chemical structure shows a central ethylamine chain. One carbon of the ethyl chain is bonded to a benzene ring with chlorine atoms at the 2 and 4 positions. The other carbon of the ethyl chain is bonded to the 2-position of a 1,2,3,4-tetrahydroquinoline ring system.</p>	<p>0.220</p>	<p>Azulado mate</p>
----------------------------	---	--------------	---------------------

Ejemplo 5: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

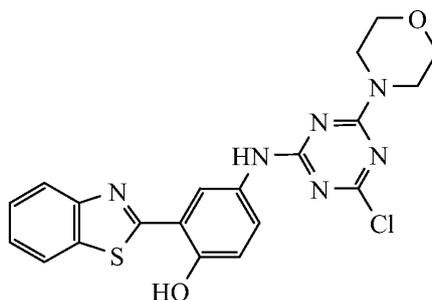


- 5 Aproximadamente 2,43 g (0,01 mol) de (hidroxi-5-aminofenil)-benzotiazol, 1,84 g (0,01 mol) de 1,3,5-triclorotriazina, y 0,85 g (0,01 mol) de bicarbonato de sodio se agitaron durante 24 horas a la temperatura ambiente en 2-butanona. El precipitado resultante se filtró con succión, se lavó con 2-butanona y agua, y se secó luego a 85°C.

El análisis del precipitado arrojó un rendimiento de 2,5 g (64%) de agujas finas de color gris de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol que tenía una pureza aproximada de 99%. El Análisis Térmico Diferencial (DTA) demostró un pico endotérmico de 252°C.

10 Ejemplo 6: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4-cloro-6-morfolin-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

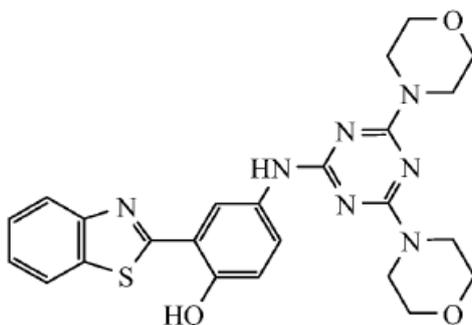


- 15 Aproximadamente 20 g (0,051 moles) de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol se añadieron a aproximadamente 500 ml de butanona en un matraz redondo de 1 litro con 3 bocas equipado con embudo de goteo, agitador mecánico y termómetro. La mezcla se agitó a la temperatura ambiente hasta que se convirtió en una solución prácticamente clara. Se añadieron aproximadamente 8,95 g (0,10 moles) de morfolina a la solución por la vía del embudo de goteo a lo largo de un periodo de aproximadamente 15 minutos. El embudo de goteo se lavó con 10 ml de butanona y la mezcla de reacción se agitó durante 48 horas más a la temperatura ambiente. Después de este tiempo, el precipitado blanquecido se filtró con succión, se lavó con butanona fría y se suspendió luego dos veces en 700 ml de agua. El sólido se filtró de nuevo con succión y se secó.

El análisis del precipitado arrojó un rendimiento de 22,2 g (98,1%) de polvo blanquecino de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4-cloro-6-morfolin-s-triazin-2-il]amino]-fenol. El compuesto demostró un valor máximo de emisión a 565 nm (verde amarillento), un pico DTA de 262°C, una intensidad de fluorescencia de 116 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,504 y 0,492 (X e Y, respectivamente).

25 Ejemplo 7: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dimorfolin-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

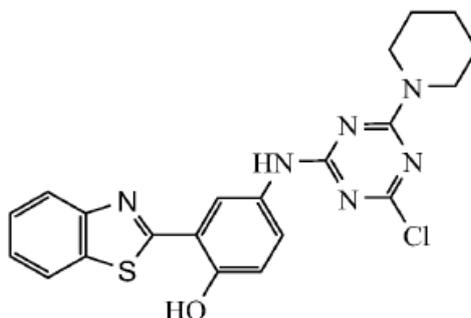


Se repitió el procedimiento del Ejemplo 6, excepto que se añadieron aproximadamente 17,86 g (0,205 moles) de morfolina a la solución de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol.

- 5 El análisis del precipitado resultante arrojó un rendimiento de 24,6 g (97,8%) de polvo blanquecino de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-morfolin-s-triazin-2-il]amino]-fenol. El compuesto demostró un valor máximo de emisión a 590 nm (amarillo anaranjado), un pico DTA de 289°C, una intensidad de fluorescencia de 23 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,563 y 0,425 (X e Y, respectivamente).

Ejemplo 8: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4-cloro-6-piperidin-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

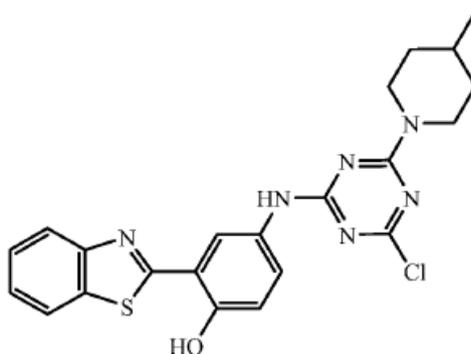


- 10 Se añadieron aproximadamente 10 g (0,025 mol) de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol a aproximadamente 140 ml de butanona en un matraz redondo de 1 litro con 3 bocas equipado con embudo de goteo, agitador mecánico y termómetro. Se añadieron aproximadamente 4,43 g (0,052 moles) de piperidina a la solución por la vía del embudo de goteo durante un periodo de aproximadamente 15 minutos. El embudo de goteo se lavó con 10 ml de butanona y la mezcla de reacción se agitó durante 6 horas a la temperatura ambiente y se dejó luego
- 15 en reposo durante una noche a la misma temperatura. Después de este tiempo, el precipitado blanquecino se filtró con succión, se lavó con butanona fría y se suspendió luego dos veces en 250 ml de agua. El sólido se filtró de nuevo con succión y se secó.

- 20 El análisis del precipitado resultante arrojó un rendimiento de 9,2 g (82,2%) de polvo de color arena de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4-cloro-6-piperidin-s-triazin-2-il]amino]-fenol. El compuesto demostró un valor máximo de emisión a 560 nm (verde-amarillento), un pico DTA de 215°C, una intensidad de fluorescencia de 55 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,490 y 0,505 (X e Y, respectivamente).

Ejemplo 9: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4-cloro-6-(4-metilpiperid-1-il)-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

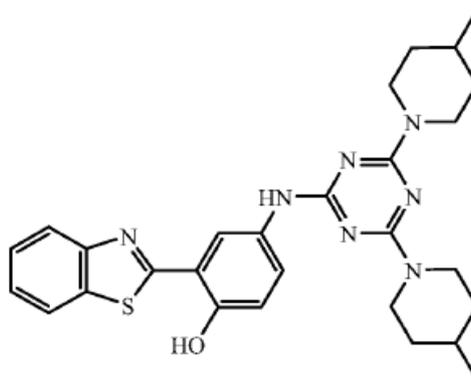


Se añadieron aproximadamente 10 g (0,025 moles) de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol a 250 ml de 2-butanona a la temperatura ambiente para formar una suspensión. Se añadieron a esta suspensión aproximadamente 5,17 g (0,0521 moles) de 4-metilpiperidina. La mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas. Pasado este tiempo, el precipitado se filtró con succión y se lavó con 2-butanona, dando como resultado la formación de filtrados de color arena. Se añadieron aproximadamente 2,5 g de carbón vegetal a los filtrados de color arena combinados y la mezcla resultante se agitó durante 4 horas a la temperatura ambiente. La filtración adicional dio como resultado una solución clara, ligeramente amarillenta.

Una gota sobre un papel de filtro dio una fluorescencia amarilla brillante bajo excitación a 366 nm. La solución resultante demostró un valor máximo de emisión a 575 nm (amarillo) y coordenadas de color CIE de 0,490 y 0,505 (X e Y, respectivamente).

Ejemplo 10: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-bis(4-metilpiperdin-1-il)-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

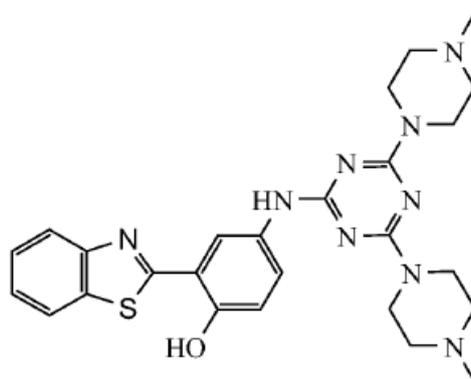


Se repitió el procedimiento del Ejemplo 9 excepto que se añadieron 10,17 g (0,1025 moles) de 4-metilpiperidina a la suspensión de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol/2-butanona. La mezcla se agitó a la temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas. Después de este tiempo, el precipitado se filtró con succión, se lavó con 2-butano, metanol, agua y se secó a 60°C.

El análisis del precipitado resultante demostró un rendimiento de 9,2 g (70%) de un polvo de color arena de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-bis(4-metilpiperid-1-il)-s-triazin-2-il]amino]-fenol. El compuesto demostró un valor de emisión máxima a 580 nm (amarillo), picos DTA de 179 y 206°C, una intensidad de fluorescencia de 19 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,533 y 0,464 (X e Y, respectivamente).

Ejemplo 11: Preparación de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-bis(4-metilpiperazin-1-il)-s-triazin-2-il]amino]-fenol

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

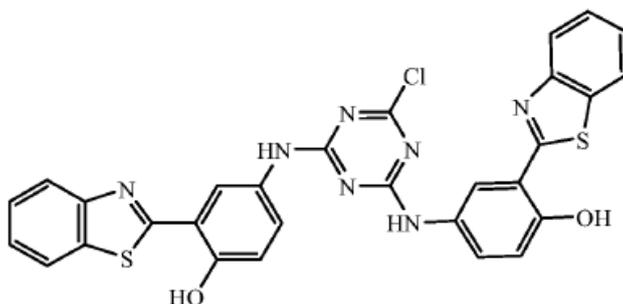


Se repitió el procedimiento del Ejemplo 10, excepto que en lugar de metilpiperidina, se utilizaron aproximadamente 10,27 g (0,1025 mol) de 4-metilpiperazina.

- 5 El análisis del precipitado resultante arrojó un rendimiento de 12,5 g (94,6%) de un polvo fino de color amarillo-beige de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-bis(4-metilpiperazin-1-il)-s-triazin-2-il]amino]-fenol. El compuesto demostró un valor máximo de emisión a 565 nm (amarillo-verde), un pico DTA de 214°C, una intensidad de fluorescencia de 29 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,536 y 0,461 (X e Y, respectivamente).

Ejemplo 12: Preparación de 1,3-bis[[3-(2-benzotiazolil)-4-fenil]-amino]-5-cloro-triazina

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:



10

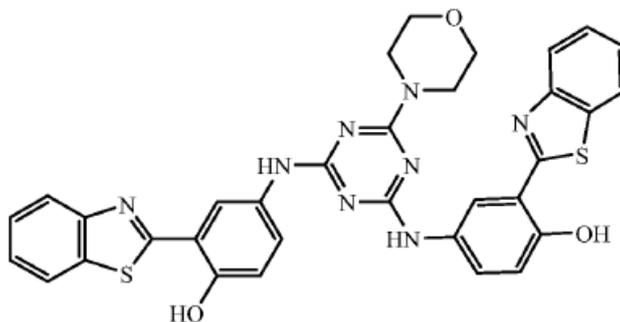
Aproximadamente 3,9 g (0,01 mol) de 2-(2-benzotiazolil)-5-[[4,6-dicloro-s-triazin-2-il]amino]-fenol, 2,42 g (0,01 mol) de (hidroxi-5-aminofenil)-benzotiazol, y 0,8 g de bicarbonato de sodio se añadieron a 50 ml de 2-butanona para proporcionar una suspensión. La suspensión se agitó mientras se calentaba a una temperatura comprendida entre 50 y 60°C. La suspensión adquirió un color beige brillante. Después de 2 horas, la mezcla se enfrió a la temperatura ambiente y se filtró con succión. El producto se agitó en 100 ml de agua a la temperatura ambiente durante 15 min, se filtró de nuevo con succión, y se secó después a 85°C, dando como resultado un polvo fino de color gris con fluorescencia amarilla.

15

- 20 El análisis del precipitado resultante arrojó un rendimiento de 5,96 g (69,8%) de un polvo fino de color amarillo-beige de 1,3-bis[[3-(2-benzotiazolil)-4-fenil]-amino]-5-cloro-triazina. El compuesto demostró un valor máximo de emisión a 565 nm (amarillo verdoso), un pico DTA de 302°C, una intensidad de fluorescencia de 68 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,494 y 0,500 (X e Y, respectivamente).

Ejemplo 13: Preparación de 1,3-bis[[3-(2-benzotiazolil)-4-fenil]-amino]-5-morfolin-triazina

Este ejemplo ilustra la preparación del compuesto fluorescente siguiente de la presente invención:

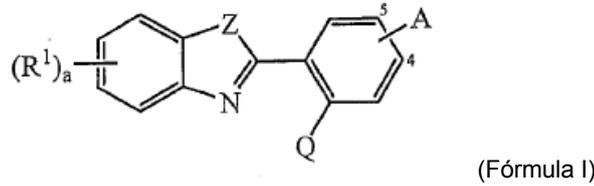


- Se añadieron aproximadamente 2 g (0,003 moles) del precipitado de 1,3-bis[[3-(2-benzotiazolil)-4-fenil]-amino]-5-cloro-triazina del Ejemplo 12 a 50 ml de butanona y se agitó para producir una suspensión. Se añadieron a esta suspensión aproximadamente 0,8 ml de morfolina, después de lo cual se calentó la mezcla a reflujo durante 2 horas.
- 5 Después de enfriar a la temperatura ambiente, se filtró el producto con succión, se lavó con 100 ml de butano, luego con 100 ml de acetona, y finalmente con 100 ml de agua. El producto lavado se secó luego a 85°C dando como resultado un polvo amarillento con fluorescencia amarilla.

- El análisis del precipitado resultante arrojó un rendimiento de 1,99 g (92%) de un polvo fino de color amarillo de 1,3-bis[[3-(2-benzotiazolil)-4-fenil]-amino]-5-morfolin-triazina. El compuesto demostró un valor máximo de emisión a 570 nm (amarillo), un pico DTA de 298°C, una intensidad de fluorescencia de 74 (1% de estirado, [cd/m²]), y coordenadas de color CIE de 0,517 y 0,479 (X e Y, respectivamente).
- 10

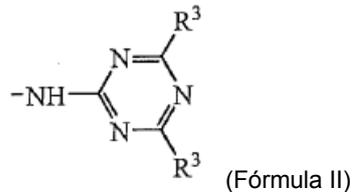
REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula I:



en donde:

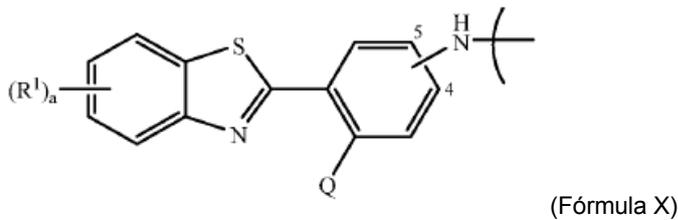
- 5 R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;
a es 0, 1, 2, 3, ó 4;
Z es S;
Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y
- 10 A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:



en donde R³ es independientemente

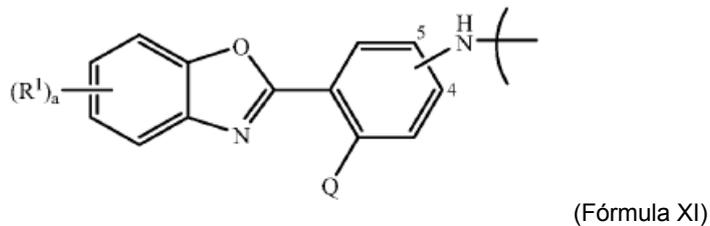
un halógeno;

- 15 un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:



en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente;

un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula (XI):



- 20 en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente,
o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula (III):



(Fórmula III)

en donde R^4 es independientemente un alquilo, alcoxi, hidroxialquilo o ácido carboxílico C_1-C_{20} lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C_1-C_{20} sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R^4 , y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O, o S adicionales;

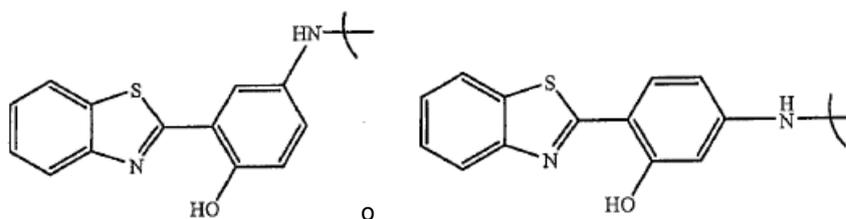
5

con la condición de que no más de un R^3 es un halógeno y que no más de un R^3 es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol.

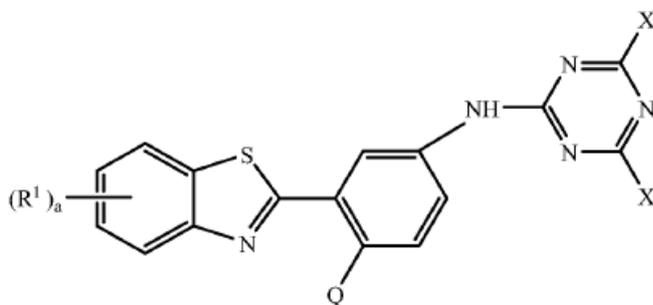
2. La composición de la reivindicación 1, en donde dicho fluoróforo orgánico es un pigmento fluorescente y R^3 es independientemente cloro, piperidilo sustituido o insustituido, pirrolidilo sustituido o insustituido, piperazin-1-ilo sustituido o insustituido, morfolin-4-ilo sustituido o insustituido, con la condición de que no más de un R^3 es cloro.

10

3. La composición de la reivindicación 1, en donde un R^3 es

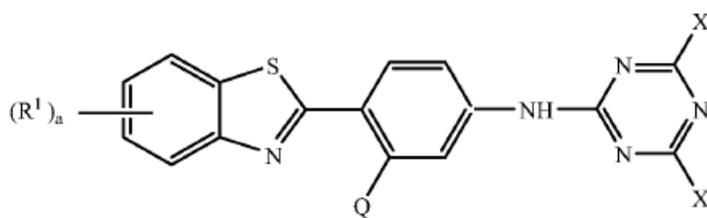


4. Un compuesto fluorescente que tiene una estructura conforme a las Fórmulas IV o V:



(Fórmula IV)

15



(Fórmula V)

en donde:

R^1 es independientemente un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal;

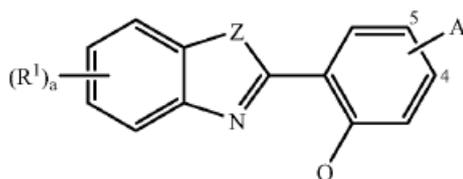
a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

20

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH_2 , NHR^2 , en donde R^2 es un alquilo C_1-C_8 de cadena ramificada o lineal; y

X es independientemente un halógeno.

5. El compuesto de la reivindicación 4 en donde X es Cl.
6. El compuesto de la reivindicación 5 en donde a es 0.
7. El compuesto de la reivindicación 6 en donde Q es OH.
- 5 8. Un artículo de fabricación que comprende un sustrato seleccionado de fibras de polímero sintéticas, celulosa, y derivados de celulosa unidos covalentemente a un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la Fórmula VI:



(Fórmula VI)

10 en donde:

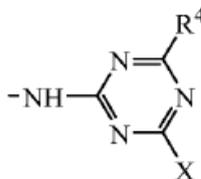
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ ramificado o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

15 Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

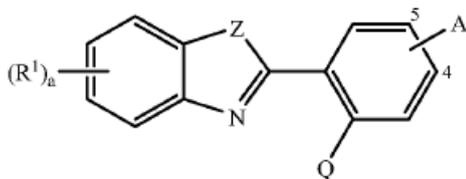
A es un resto amino-triazina, unido al carbono 4º o 5º del anillo aromático, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula VII:



(Fórmula VII)

en donde X es un halógeno y R⁴ es un enlace covalente que une dicho fluoróforo orgánico y dicho sustrato.

- 20 9. Un método para producción de una fibra fluorescente que comprende:
 - a. proporcionar una fibra de celulosa o derivado de celulosa, y
 - b. poner en contacto la fibra con un compuesto fluorescente en condiciones eficaces para unir covalentemente el compuesto fluorescente a la fibra, en donde el compuesto fluorescente tiene una estructura conforme a la fórmula VIII:



(Fórmula VIII)

25 en donde:

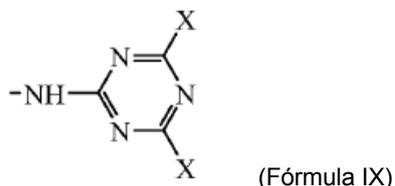
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

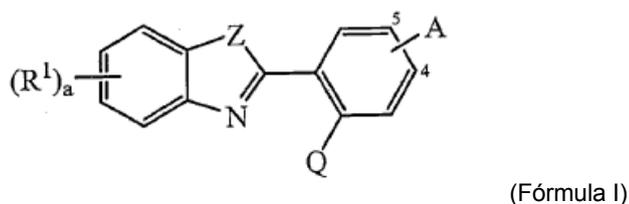
5 A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula IX:



en donde X es independientemente un halógeno.

10. Un método para marcar un artículo que comprende poner en contacto al menos una porción de dicho artículo con una composición que comprende un fluoróforo orgánico que tiene una estructura conforme a la fórmula I:

10



en donde:

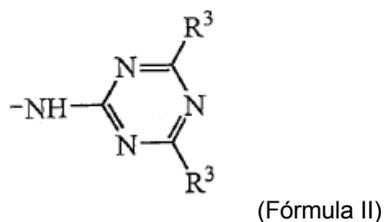
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

15 a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

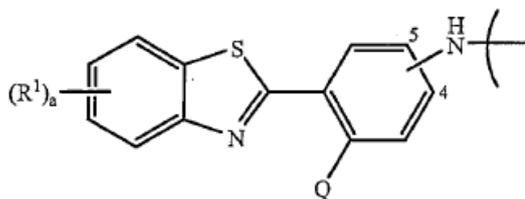
20 A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:



en donde R³ es independientemente

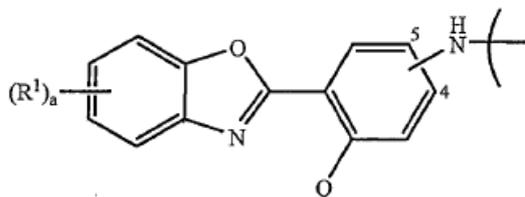
un halógeno,

un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:



(Fórmula X)

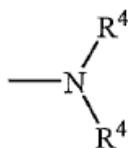
en donde Q, R¹, y a se definen como anteriormente,
un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula XI:



(Fórmula XI)

5

en donde Q, R¹, y a se definen como anteriormente,
o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula III:



(Fórmula III)

10

en donde R⁴ es independientemente un alquilo, alquiloxi, hidroalquilo, o ácido carboxílico C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C₁-C₂₀ sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R⁴, y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O, o S adicionales;

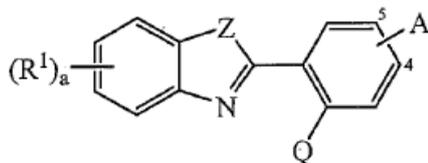
con la condición de que no más de un R³ es un halógeno y que no más de un R³ es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol

15

en donde dicho contacto produce un residuo detectable sobre la porción de dicho artículo y en donde dicho artículo comprende un sustrato seleccionado de fibras de polímero sintético, celulosa y derivados de celulosa.

11. Un método conforme a la reivindicación 10, en donde el artículo se selecciona de una tarjeta de identidad, billete de banco, vale, boleto, examen, cupón, marcador, etiqueta, certificado y aplicación de medición.

12. Uso de un fluoróforo que tiene una estructura conforme a la Fórmula I



(Fórmula I)

20

en donde:

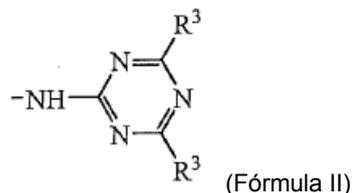
R¹ es independientemente un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal;

a es 0, 1, 2, 3, ó 4;

Z es O o S;

Q es un resto hidrógeno ácido seleccionado de OH, NH₂, NHR², en donde R² es un alquilo C₁-C₈ de cadena ramificada o lineal; y

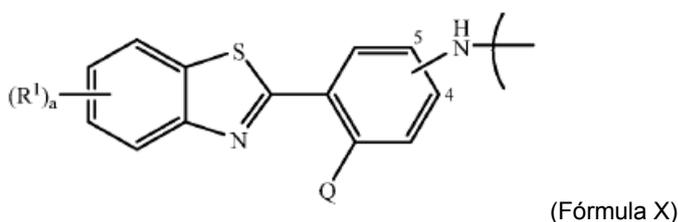
A es un resto amino-triazina unido al carbono 4° o 5° del anillo de fenol o anilina, teniendo dicho resto amino-triazina una estructura conforme a la fórmula II:



en donde R³ es independientemente

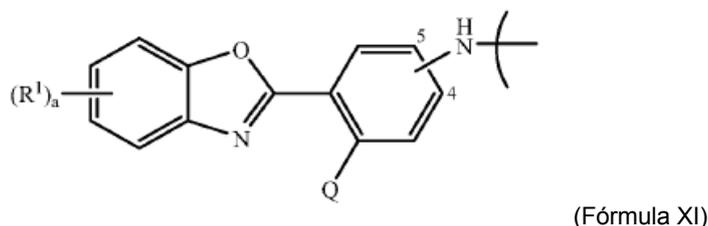
un halógeno;

un benzotiazol que tiene una estructura conforme a la fórmula X:



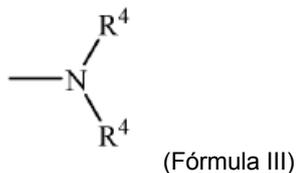
10 en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente;

un benzooxazol que tiene una estructura conforme a la fórmula (XI):



en donde Q, R¹ y a se definen como anteriormente,

o una amina terciaria que tiene una estructura conforme a la fórmula (III):



en donde R⁴ es independientemente un alquilo, alcoxi, hidroxialquilo o ácido carboxílico C₁-C₂₀ lineal o ramificado, sustituido o insustituido, o un miembro de un alquilo heterocíclico C₁-C₂₀ sustituido o insustituido que tiene el átomo N posicionado entre los dos grupos R⁴, y que tiene opcionalmente heteroátomos N, O, o S adicionales;

20 con la condición de que no más de un R³ es un halógeno y que no más de un R³ es dicho benzotiazol o dicho benzooxazol,

como marcador de seguridad.