

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 525 915**

51 Int. Cl.:

C09B 3/20 (2006.01)

C09B 69/10 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.05.2011 E 11721519 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.10.2014 EP 2576698**

54 Título: **Colorantes perilénicos enlazados a polímeros y composiciones que los contienen**

30 Prioridad:

25.05.2010 US 348106 P
25.05.2010 EP 10005420

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.01.2015

73 Titular/es:

SICPA HOLDING SA (100.0%)
Avenue de Florissant 41
1008 Prilly, CH

72 Inventor/es:

TILLER, THOMAS;
PASQUIER, CECILE y
COMMEUREUC, AURÉLIEN GEORGES JEAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 525 915 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

Colorantes perilénicos enlazados a polímeros y composiciones que los contienen

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Campo de la Invención

5 La presente invención se refiere a colorantes perilénicos enlazados a polímeros y a composiciones tales como, por ejemplo, tintas de impresión, que comprenden colorantes perilénicos enlazados a polímeros como colorantes.

Discusión de la Información Antecedente

10 La falsificación y la desviación al mercado de bienes producidos en masa se facilitan si los productos se manipulan por lotes en lugar de por artículos individuales. En tal caso, los productos falsificados o desviados se introducen fácilmente en la cadena de suministro. Los productores y minoristas desearían ser capaces de distinguir sus productos originales de tales productos falsificados o desviados (importados en paralelo o robados) al nivel de la unidad individual que se vende.

15 Además, los documentos seguros tales como billetes bancarios, pasaportes o tarjetas de identidad están siendo falsificados cada vez más en todo el mundo. Esta situación es un asunto muy crítico para los gobiernos y la sociedad en general. Por ejemplo, las organizaciones criminales pueden usar pasaportes o tarjetas de identidad falsas para el tráfico de seres humanos. A medida que las tecnologías reprográficas se hacen más y más sofisticadas, resulta incluso más difícil hacer una distinción clara entre un documento falso y el original. Por lo tanto, la seguridad de los documentos tiene un impacto considerable en la economía de los países, y también en las víctimas del tráfico ilícito que implica el uso de documentos falsificados.

20 En un intento para evitar la falsificación, actualmente se usa ampliamente el marcado para el reconocimiento, identificación y autenticación de artículos individuales. El marcado se puede aplicar, por ejemplo, en forma de marcas distintivas tales como códigos de barras unidimensionales, códigos de barras unidimensionales apilados, códigos de barras bidimensionales, códigos de barras tridimensionales, una matriz de datos y similares. La aplicación de marcas se lleva a cabo frecuentemente mediante un proceso de impresión que usa una tinta de impresión con propiedades ópticas específicas que son impartidas a la tinta por una o más sustancias contenidas en ella, tales como, por ejemplo, colorantes luminiscentes y pigmentos, y compuestos de cristales líquidos colestéricos.

25 Una clase de compuestos que es adecuada para su uso en, por ejemplo, tintas de impresión con fines de marcado son los colorantes perilénicos. El compuesto de partida perileno presenta fluorescencia, y existen muchos derivados de perileno que se conocen y que se pueden emplear teóricamente como colorantes en composiciones para el marcado, tales como tintas de impresión y similares. Sin embargo, un inconveniente de los colorantes perilénicos es su solubilidad o dispersabilidad a menudo insatisfactoriamente baja en medios líquidos, tales como aquellos que son útiles en tintas de impresión. Esta baja solubilidad/dispersabilidad limita la idoneidad de los colorantes perilénicos como colorantes para composiciones líquidas en general. De este modo, sería ventajoso ser capaces de incrementar la solubilidad y/o dispersabilidad de los colorantes perilénicos en medios líquidos, y en particular medios líquidos para su uso en tintas de impresión.

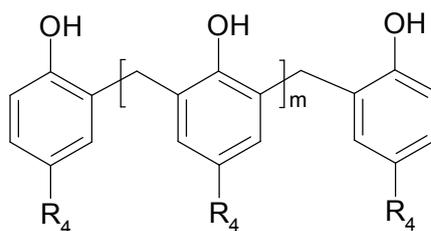
35 El documento FR 2 850 651 describe tintes perinólicos con polímeros estabilizantes estéricamente impedidos.

SUMARIO DE LA INVENCION

40 La presente invención proporciona un método para incrementar la solubilidad y/o dispersabilidad de un colorante perilénico en un medio líquido, tal como, por ejemplo, un medio líquido comprendido en una composición de tinta de impresión. El método comprende unir el colorante perilénico a un polímero que es soluble en el medio líquido.

En un aspecto del método, el medio líquido puede ser un medio líquido polar.

45 En otro aspecto, el colorante perilénico se puede enlazar covalentemente al polímero. Por ejemplo, el polímero puede comprender al menos una unidad monomérica (recurrente), que comprende al menos un grupo polar que se puede seleccionar, por ejemplo, de grupos hidroxilo, carboxi y amino. En consecuencia, el polímero puede comprender, por ejemplo, una resina fenólica tal como, por ejemplo, una resina fenólica de fórmula

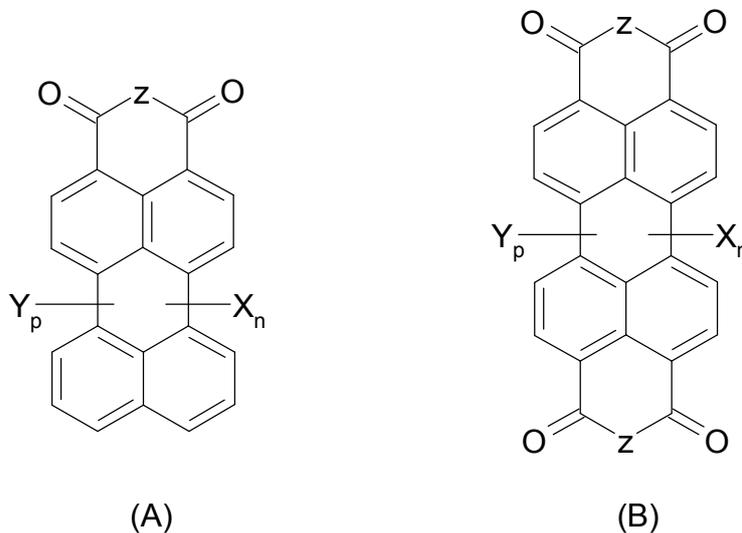


(IV)

5 en la que los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, por ejemplo de alrededor de 1 a alrededor de 25, de alrededor de 1 a alrededor de 15, de alrededor de 1 a alrededor de 10, de alrededor de 1 a alrededor de 5, de alrededor de 1 a alrededor de 3, de alrededor de 5 a alrededor de 15, de alrededor de 5 a alrededor de 10, de alrededor de 10 a alrededor de 20 o de alrededor de 20 a alrededor de 30. Los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes (preferiblemente iguales), y se pueden seleccionar, por ejemplo, de terc-butilo, terc-octilo y nonilo ramificado. Además, un grupo R_4 puede estar en la posición meta o para con respecto al grupo OH (en la fórmula (IV) sólo se muestra la posición para), y puede haber más de un grupo R_4 (por ejemplo, 2 ó 3 grupos R_4) presentes en un anillo fenílico. Por ejemplo, si dos grupos R_4 están presentes en un anillo fenílico (iguales o diferentes, preferiblemente los mismos grupos R_4), pueden estar presentes en cualquiera de las posiciones disponibles en el anillo fenílico, tal como, por ejemplo, meta/para o meta/meta cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y que se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

En otro aspecto del método de la presente invención, el colorante perilénico se puede enlazar al polímero haciendo reaccionar un grupo comprendido en el colorante perilénico con el al menos un grupo (preferiblemente) polar del polímero. El al menos un grupo polar puede ser, por ejemplo, un grupo hidroxilo y/o el grupo comprendido en el colorante perilénico puede ser un halógeno, tal como, por ejemplo, Br o Cl.

20 En todavía un aspecto adicional del método de la presente invención, el colorante perilénico puede ser un compuesto de fórmula (A) o de fórmula (B):



(A)

(B)

en las que:

25 los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que, en las fórmulas anteriores, la unidad -CO-Z-CO- (en el caso de la fórmula (B), una o ambas unidades de fórmula -CO-Z-CO-) se pueda sustituir por una unidad -CS-Z-CO-, o una unidad -CS-Z-CS-, o por [-COOH HOOC-] (es decir, el ácido dicarboxílico en lugar del anhídrido cíclico), y con la condición además de que, para Z = N-R, la unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad de fórmula -C(=NR')-NR-CO-;

30 R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' también se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, COOH, e isocianato (NCO);

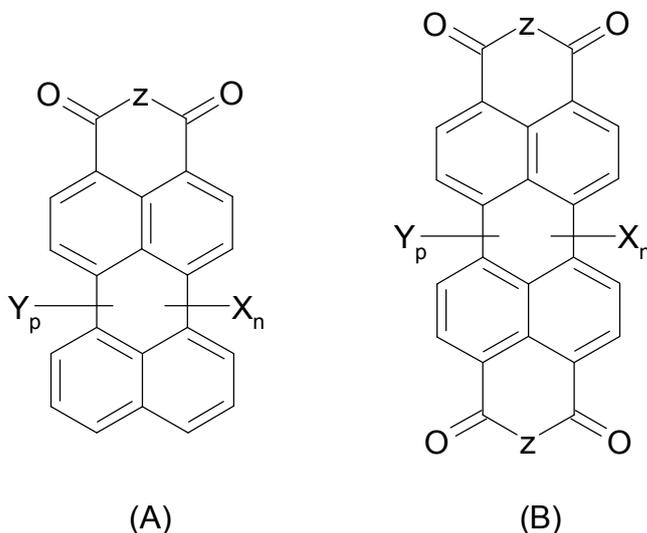
los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R", OR", COOR", OCOR", CONHR", CON(R")₂, OCONHR", OCON(R")₂, COR", SO₃H, SO₃R", SO₂NHR", SO₂N(R")₂, NHCOR", NRCOR", NHCOOR", NRCOOR", NHSO₂R", NRSO₂R", NHR" y N(R")₂, en los que los grupos R" pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 alrededor de 20 átomos de carbono, y, cuando están presentes dos grupos R", también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8 (es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8), con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8, y con la condición además de que, para n = 0, al menos uno de R, R' y R" comprenda como sustituyente al menos un grupo X.

En un aspecto de los compuestos de las fórmulas anteriores, el (único) grupo Z, o al menos uno de los grupos Z, representa N-R, en el que R se puede seleccionar, por ejemplo, de alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido que tiene de 7 a alrededor de 12 átomos de carbono, arilo opcionalmente sustituido que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 20 átomos de carbono, y heteroarilo opcionalmente sustituido que tiene de alrededor de 3 a alrededor de 20 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, de alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, fenilo opcionalmente sustituido, o bencilo opcionalmente sustituido. A título de ejemplo no limitante, R puede representar fenilo sustituido con 1 a alrededor de 3 grupos seleccionados de halógeno y alquilo que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un grupo fenilo sustituido con al menos dos grupos alquilo que comprenden un átomo de carbono secundario o terciario, cuyos ejemplos incluyen grupos isopropilo y terc-butilo.

En otro aspecto de los compuestos de las fórmulas anteriores, el colorante perilénico puede ser un compuesto de fórmula (A). Como alternativa, el colorante perilénico puede ser un compuesto de fórmula (B), tal como, por ejemplo, un compuesto de fórmula (B) en el que los grupos Z pueden ser iguales o diferentes y representan O o N-R (incluyendo compuestos en los que ambos grupos Z son O, compuestos en los que ambos grupos Z son N-R (siendo los grupos R iguales o diferentes), y compuestos en los que un grupo Z es O y el otro grupo Z es N-R).

La presente invención también proporciona un colorante perilénico cuya solubilidad y/o dispersabilidad en un medio líquido polar se ha incrementado al enlazarlo a un polímero, así como un colorante perilénico enlazado a polímero de fórmula (A) o fórmula (B):



en las que:

los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que la unidad -CO-Z-CO- (en el caso de la fórmula (B), una unidad o ambas unidades) se pueda sustituir por -CS-Z-CS- o una unidad -CS-Z-CS-, o se pueda sustituir por [-COOH HOOC-] (es decir, el ácido dicarboxílico en lugar del anhídrido), y con la condición además de que, para Z = N-R, la unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad de fórmula -C(=NR')-NR-CO-;

R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH, con la condición de que al menos un grupo X (que puede ser el único grupo X) represente un grupo de fórmula $-L-P$, en la que L represente un enlace covalente (directo) o un grupo formador de puente, y P represente una molécula de polímero;

5 los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R", OR", COOR", OCOR", CONHR", CON(R")₂, OCONHR", OCON(R")₂, COR", SO₃H, SO₃R", SO₂NHR", SO₂N(R")₂, NHCOR", NRCOR", NHCOOR", NRCOOR", NHSO₂R", NRSO₂R", NHR", y N(R")₂, en los que los grupos R" pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y, cuando están presentes dos grupos R", también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

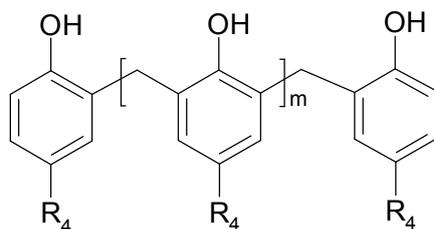
10 n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8 (es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8), con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8, y con la condición además de que, para n = 0, al menos uno de R, R' y R" comprenda como sustituyente al menos un grupo X.

15 En un aspecto del colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, el (único) grupo Z o al menos uno de los grupos Z (en el caso de la fórmula (B)), representa N-R, en el que R se puede seleccionar, por ejemplo, de alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, alquilarilo o arilalquilo opcionalmente sustituido que tiene de 7 a alrededor de 12 átomos de carbono, arilo opcionalmente sustituido que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 20 átomos de carbono, y heteroarilo opcionalmente sustituido que tiene de alrededor de 3 a alrededor de 20 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, de alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, fenilo opcionalmente sustituido o bencilo opcionalmente sustituido. A título de ejemplo no limitante, R puede representar fenilo sustituido con de 1 a alrededor de 3 grupos, seleccionados de halógeno y alquilo que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, un grupo fenilo sustituido con al menos dos grupos alquilos que comprenden un átomo de carbono secundario o terciario, cuyos ejemplos no limitantes incluyen grupos isopropilo y terc-butilo.

25 En otro aspecto del colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, el colorante perilénico puede ser un compuesto de fórmula (A). Como alternativa, el colorante perilénico enlazado a polímero puede ser un compuesto de fórmula (B), tal como, por ejemplo, un compuesto de fórmula (B) en el que los grupos Z pueden ser iguales o diferentes y representan O o N-R (incluyendo compuestos en los que ambos grupos Z son O, compuestos en los que ambos grupos Z son N-R (siendo los grupos R iguales o diferentes), y compuestos en los que un grupo Z es O y el otro grupo Z es N-R).

30 En aún otro aspecto del colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, L se puede seleccionar de O, C(=O)O, OC(=O), C(=O)NH, NHC(=O)O, NHC(=O)NH y C(=O)OC(=O). Por ejemplo, L puede representar O.

35 En todavía un aspecto adicional del colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, P puede representar una molécula de polímero que comprende al menos una unidad monomérica (recurrente) que comprende al menos un grupo polar, tal como, por ejemplo, al menos un grupo polar seleccionado de grupos hidroxilo, carboxi y amino. A título de ejemplo no limitante, el polímero puede comprender una resina fenólica tal como, por ejemplo, una resina fenólica de fórmula



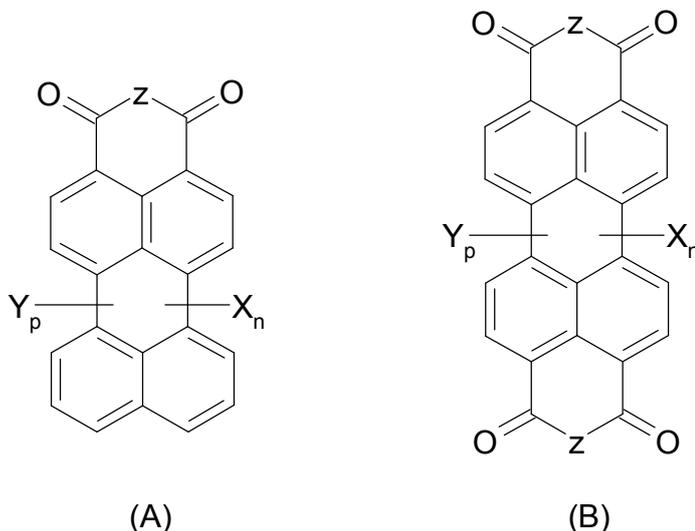
(IV)

40 en la que los grupos R₄ pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, por ejemplo de alrededor de 1 a alrededor de 25, de alrededor de 1 a alrededor de 15, de alrededor de 1 a alrededor de 10, de alrededor de 1 a alrededor de 5, de alrededor de 1 a alrededor de 3, de alrededor de 5 a alrededor de 15, de alrededor de 5 a alrededor de 10, de alrededor de 10 a alrededor de 20, o de alrededor de 20 a alrededor de 30. Los grupos R₄ pueden ser iguales o diferentes (preferiblemente iguales), y se pueden seleccionar, por ejemplo, de terc-butilo, terc-octilo, y nonilo ramificado. Además, un grupo R₄ puede estar en la posición meta o para con respecto al grupo OH (en la fórmula (IV) sólo se muestra la posición para), y puede haber más de un grupo R₄ (por ejemplo, 2 ó 3 grupos R₄) presentes en un anillo fenílico. Por ejemplo, si dos grupos R₄ están presentes en un anillo fenílico (iguales o diferentes, preferiblemente los mismos grupos R₄), pueden estar presentes en cualquiera de las posiciones disponibles en el anillo fenílico, tal como, por ejemplo, meta/para o meta/meta cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a

10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

En otro aspecto del colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, P puede tener una o más de una molécula de colorante perilénico enlazada a él.

5 La presente invención también proporciona un procedimiento para obtener un colorante perilénico enlazado a polímero como se expone anteriormente (incluyendo los diversos aspectos del mismo). El procedimiento comprende poner en contacto un colorante perilénico de fórmula (A) o fórmula (B):



10 en las que los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que la unidad -CO-Z-CO- (en el caso de la fórmula (B), una o ambas unidades) se pueda sustituir por -CS-Z-CO-, o se pueda sustituir por [-COOH HOOC-] (es decir, el ácido dicarboxílico en lugar del anhídrido), y con la condición de que, para Z = N-R, la unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad de fórmula -C(=NR')-NR-CO-;

15 R y R', en las fórmulas (A) y (B) anteriores, representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' también se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH;

20 los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃H, SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂, NHCOR'', NRCOR'', NHCOOR'', NRCOOR'', NHSO₂R'', NRSO₂R'', NHR'' y N(R'')₂, en los que los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

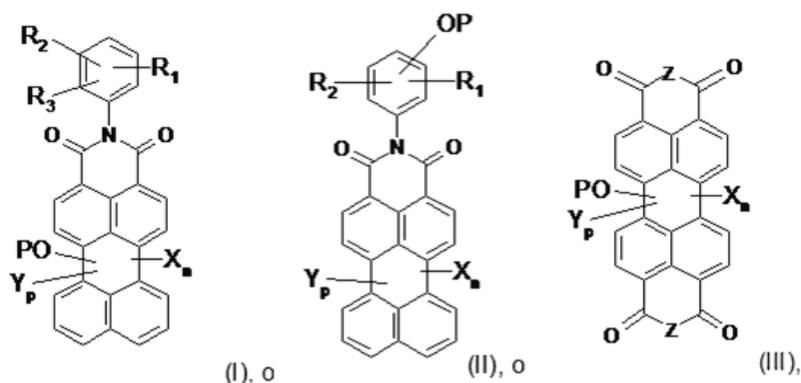
25 n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8 (es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8), con la condición de que (n + p) no sea mayor que 8, y con la condición además de que, para n = 0, al menos uno de R, R' y R'' comprenda como sustituyente al menos un grupo X;

con un polímero P en condiciones que provoquen una reacción de un (al menos un) grupo X del colorante perilénico con un grupo funcional del polímero, para unir covalentemente el polímero al colorante perilénico.

30 En un aspecto del procedimiento, se puede hacer que un grupo X del colorante perilénico que representa halógeno reaccione con un grupo OH del polímero P para sustituir X por un grupo -O-P. Por ejemplo, el grupo OH del polímero puede ser un grupo OH fenólico.

En otro aspecto del procedimiento de la presente invención, el procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de una base.

La presente invención también proporciona un colorante perilénico enlazado a polímero de una de las fórmulas (I) a (III):



en las que

los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que, en el caso de la fórmula (III), una o ambas unidades -CO-Z-CO- se puedan sustituir por -CS-Z-CO- o una unidad -CS-Z-CS-, o se puedan sustituir por [-COOH HOOC-] (es decir, el ácido dicarboxílico en lugar del anhídrido), y con la condición de que, para Z = N-R, la unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad de fórmula -C(=NR')-NR-CO-;

R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

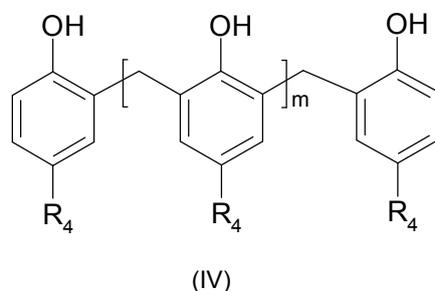
R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo de C₁-C₄ opcionalmente sustituido, alquil C₁-C₄-COOH opcionalmente sustituido, alquil C₁-C₄-SO₃H opcionalmente sustituido, alcoxi de C₁-C₄ opcionalmente sustituido, monoalquil (C₁-C₄)amino opcionalmente sustituido, dialquil (C₁-C₄)amino opcionalmente sustituido, aminoalquilo de C₁-C₄ opcionalmente sustituido, halógeno, ciano, nitro, y SO₃H;

los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH;

los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃H, SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂, NHCOR'', NRCOR'', NHCOOR'', NRCOOR'', NHSO₂R'', NRSO₂R'', NHR'' y N(R'')₂, en los que los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y, cuando están presentes dos grupos R'', también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

en el caso de la fórmula (II), n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8 (es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7 u 8), con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8; y, en el caso de las fórmulas (I) y (III), n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 7 (es decir, 1, 2, 3, 4, 5, 6 ó 7), con la condición de que (n + p) no sea mayor de 7 (y preferiblemente no mayor de 4); y

P representa un polímero que comprende una resina fenólica de fórmula



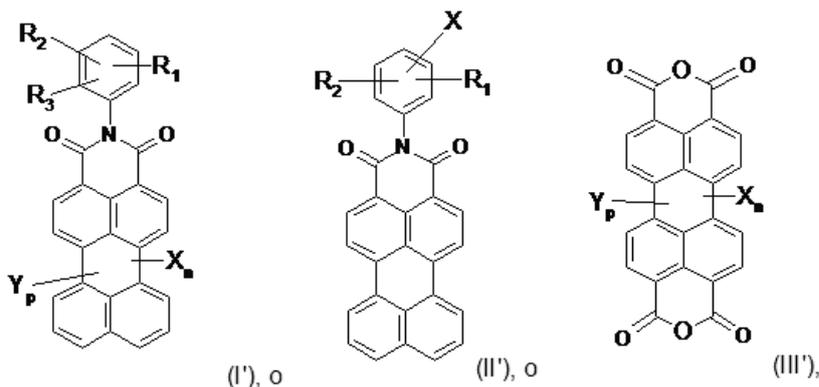
en la que los grupos R₄ pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, por ejemplo de alrededor de 1 a alrededor de 25, de alrededor de 1 a alrededor de 15, de alrededor de 1 a alrededor de 10, de alrededor de 1 a alrededor de 5, de alrededor de 1 a alrededor de 3, de alrededor de 5 a alrededor de 15, de alrededor de 5 a alrededor de 10, de alrededor de 10 a alrededor de 20, o de alrededor de 20 a alrededor de 30. Los grupos R₄ pueden ser iguales o diferentes (preferiblemente iguales), y se pueden seleccionar, por ejemplo, de terc-butilo, terc-octilo y nonilo ramificado. Además, un grupo R₄ puede estar en la posición meta o para con respecto al grupo OH (en la fórmula (IV) sólo se muestra la posición para), y puede haber más de un grupo R₄ (por ejemplo, 2 ó 3 grupos R₄) presentes en un

anillo fenílico. Por ejemplo, si dos grupos R_4 están presentes en un anillo fenílico (iguales o diferentes, preferiblemente los mismos grupos R_4), pueden estar presentes en cualquiera de las posiciones disponibles en el anillo fenílico, tal como, por ejemplo, meta/para o meta/meta, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

En otro aspecto del colorante perilénico anterior enlazado a polímero, P puede tener una o más moléculas de colorante perilénico (por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5, 6, o más moléculas de colorante perilénico) enlazadas a él. Contrariamente, una molécula de colorante perilénico puede tener una o más moléculas de polímero P (por ejemplo, 1, 2, 3, 4 o más moléculas de polímero P) enlazadas a ella. Incluso adicionalmente, una molécula de polímero P puede tener al menos dos moléculas de colorante perilénico enlazadas a ella, estando enlazada al menos una de estas moléculas de colorante perilénico a al menos una molécula de polímero P adicional (que a su vez puede estar enlazada o no a una o más moléculas de colorante perilénico adicionales).

En todavía otro aspecto, en el colorante perilénico anterior enlazado a polímero, R_1 , R_2 , y R_3 se pueden seleccionar independientemente de hidrógeno, alquilo C_1 - C_4 , alcoxi C_1 - C_4 , halógeno y SO_3H , y/o el colorante perilénico puede ser un compuesto de fórmula (I) o (III) en la que $(n + p)$ es 1, 2 ó 3 y X representa Cl o Br, o en la que $(n + p)$ es 0 y/o R_1 y R_2 se seleccionan de grupos alquilo de C_1 - C_4 . Incluso adicionalmente, el colorante perilénico puede ser un compuesto de fórmula (I) en la que R_3 representa hidrógeno, o un compuesto de fórmula (I) en la que R_1 representa SO_3H y R_2 y R_3 representan hidrógeno.

La presente invención también proporciona un procedimiento para obtener un colorante perilénico enlazado a polímero de una cualquiera de las fórmulas (I) a (III) dispuestas anteriormente. El procedimiento comprende poner en contacto un compuesto de fórmula (I') a (III')



en las que R_1 , R_2 , R_3 , X e Y son como se define anteriormente para las fórmulas (I) a (III), y n es al menos 1, y $(n + p)$ es 1, 2, 3 ó 4, con un polímero P, es decir, una molécula de polímero que comprende un grupo que es capaz de reaccionar con X para sustituir X por un grupo de fórmula OP.

En un aspecto, el procedimiento se puede llevar a cabo en un disolvente orgánico aprótico polar, en el que el polímero P es soluble. Por ejemplo, el disolvente polar puede comprender al menos uno de N-metilpirrolidona, dimetilformamida, dimetilacetamida, y dimetilsulfóxido.

En otro aspecto, el procedimiento se puede llevar a cabo en presencia de una base inorgánica y/o una base no nucleófila orgánica fuerte, y/o en presencia de al menos un agente antiespumante, tal como polietilenglicol y/o un derivado del mismo.

En todavía otro aspecto del procedimiento, se pueden emplear de alrededor de 0,2 g a alrededor de 10 g de colorante perilénico por 100 g de polímero P, por ejemplo al menos alrededor de 0,4 g, al menos alrededor de 0,5 g, al menos alrededor de 0,6 g, al menos alrededor de 0,8 g, al menos alrededor de 1 g, al menos alrededor de 2 g, al menos alrededor de 5 g, o al menos alrededor de 8 g de colorante perilénico por 100 g de polímero P.

La presente invención también proporciona una composición de tinta de impresión que comprende un medio líquido polar que tiene al menos un colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención como se expone anteriormente (incluyendo los diversos aspectos del mismo), disuelto o disperso en aquel.

En un aspecto, la composición de tinta de impresión puede comprender de alrededor de 0,01% a alrededor de 40% en peso del al menos un colorante perilénico enlazado a polímero, basado en el peso total de la composición. En otro aspecto, la composición de tinta de impresión puede comprender además al menos una sustancia que imparte conductividad (por ejemplo, una sal).

La presente invención también proporciona una marca o característica de seguridad, que se obtiene con la composición de tinta de impresión de la presente invención como se expone anteriormente (incluyendo los diversos aspectos de la

misma).

En un aspecto, la marca o característica de seguridad puede comprender al menos un colorante perilénico enlazado a polímero según la presente invención, por ejemplo un colorante perilénico enlazado a polímero de fórmula (A) o fórmula (B) y/o de una cualquiera de las fórmulas (I) a (III) como se expone anteriormente (incluyendo los diversos aspectos del mismo). En otro aspecto, la marca o característica de seguridad puede comprender al menos un hilo, una etiqueta, un código de barras, un código bidimensional, un patrón, una marca distintiva y una matriz de datos.

La presente invención también proporciona un artículo que comprende la marca o característica de seguridad de la presente invención como se expone anteriormente (incluyendo los diversos aspectos del mismo).

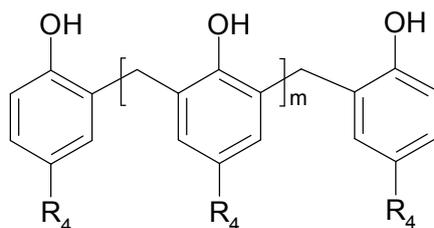
En un aspecto del artículo, la marca o característica de seguridad puede estar presente en el artículo en forma de una capa. En otro aspecto, el artículo puede ser al menos uno de una etiqueta, tal como, por ejemplo, una etiqueta de impuestos, un envase, una lata, un metal, un papel metálico de aluminio, un cartucho, un cartucho cerrado (por ejemplo, una cápsula) que contiene, por ejemplo, un fármaco, un nutracéutico, un producto alimentario o una bebida (tal como, por ejemplo, café, té, leche, chocolate, etc.), un artículo hecho de vidrio, un artículo hecho de cerámica, un billete bancario, un sello, un documento de seguridad, una tarjeta de identidad, un pasaporte, un carné de conducir, una tarjeta de crédito, una tarjeta de acceso, un tique, tal como, por ejemplo, un tique de transporte o un tique de un evento, un comprobante, un documento de valor, una película de transferencia de tinta, una película reflectante, un hilo y un producto comercial.

La presente invención proporciona además un método para autentificar un artículo. El método comprende proporcionar el artículo con la marca o característica de seguridad de la presente invención como se expone anteriormente, y/o la aplicación sobre el artículo de la composición de tinta de impresión de la presente invención como se expone anteriormente.

En un aspecto del método, el artículo puede ser al menos uno de una etiqueta de impuestos, un envase, una lata, un metal, un papel metálico de aluminio, un cartucho, un cartucho cerrado (por ejemplo, una cápsula) que contiene, por ejemplo, un fármaco, un nutracéutico, un producto alimentario o una bebida (tal como, por ejemplo, café, té, leche, chocolate, etc.), un artículo hecho de vidrio, un artículo hecho de cerámica, un billete bancario, un sello, un documento de seguridad, una tarjeta de identidad, un pasaporte, un carné de conducir, una tarjeta de crédito, una tarjeta de acceso, un tique, tal como, por ejemplo, un tique de transporte o un tique de un evento, un comprobante, un documento de valor, una película de transferencia de tinta, una película reflectante, un hilo y un producto comercial.

La presente invención también proporciona un polímero dopado con colorante que se puede obtener mediante un método según la presente invención como se expone anteriormente (incluyendo los diversos aspectos del mismo). En este polímero, al menos alrededor de 0,1% a 10% de todas las moléculas del polímero tienen un colorante perilénico enlazado a ellas.

En un aspecto, el polímero puede comprender una resina fenólica, tal como, por ejemplo, una resina fenólica de fórmula



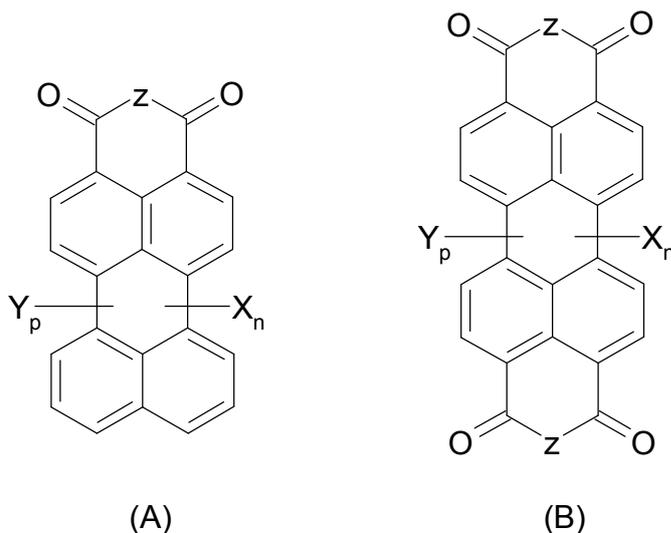
(IV)

en la que los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, por ejemplo de alrededor de 1 a alrededor de 25, de alrededor de 1 a alrededor de 15, de alrededor de 1 a alrededor de 10, de alrededor de 1 a alrededor de 5, de alrededor de 1 a alrededor de 3, de alrededor de 5 a alrededor de 15, de alrededor de 5 a alrededor de 10, de alrededor de 10 a alrededor de 20, o de alrededor de 20 a alrededor de 30. Los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes (preferiblemente iguales), y se pueden seleccionar, por ejemplo, de terc-butilo, terc-octilo, y nonilo ramificado. Además, un grupo R_4 puede estar en la posición meta o para con respecto al grupo OH (en la fórmula (IV) sólo se muestra la posición para), y puede haber más de un grupo R_4 (por ejemplo, 2 ó 3 grupos R_4) presentes en un anillo fenílico. Por ejemplo, si dos grupos R_4 están presentes en un anillo fenílico (iguales o diferentes, preferiblemente los mismos grupos R_4), pueden estar presentes en cualquiera de las posiciones disponibles en el anillo fenílico, tal como, por ejemplo, meta/para o meta/meta, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA PRESENTE INVENCION

Los detalles mostrados aquí son sólo a título de ejemplo y con fines de discusión ilustrativa de las realizaciones de la presente invención, y se presentan con el fin de proporcionar lo que se cree que es la descripción más útil y fácilmente comprensible de los principios y aspectos conceptuales de la presente invención. A este respecto, no se pretende mostrar detalles estructurales de la presente invención en un detalle mayor que el necesario para la comprensión fundamental de la presente invención, haciendo evidente la descripción para los expertos en la técnica cómo se pueden poner en práctica las varias formas de la presente invención.

Como se expone anteriormente, los colorantes perilénicos, que, según la presente invención, se van a enlazar a un polímero, pueden ser de las fórmulas (A) o (B):



10

En las fórmulas (A) y (B) anteriores, los grupos Z pueden representar O, S o N-R. Adicionalmente, la unidad o unidades -CO-Z-CO- se pueden sustituir independientemente por una unidad -CS-Z-CS-, una unidad -CS-Z-CS-, o por el ácido dicarboxílico correspondiente. Adicionalmente, para Z = N-R, la unidad -CO-Z-CO- se puede sustituir además por una unidad de fórmula -C(=NR')-NR-CO-. En el caso de la fórmula (B), las dos unidades -CO-Z-CO- pueden ser iguales o diferentes. Si estas unidades son diferentes, una de las unidades puede ser, por ejemplo, -CO-O-CO- y la otra puede ser -CO-NR-CO-, o una puede ser -CO-NR-CO- y la otra puede ser -C(=NR')-NR-CO-, o puede ser -CS-O-CS-, o una unidad puede ser -CO-NR-CO- y la otra puede ser -CO-NR*-CO-, siendo R y R* diferentes entre sí, etc. (teniendo R* los mismos significados que R).

15

Los grupos R y R' en las fórmulas anteriores representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono. Adicionalmente, R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado.

20

Con respecto a los significados de los grupos R, R', R'', R₁, R₂, R₃ y R₄ mencionados aquí, lo siguiente se aplica a toda la memoria descriptiva presente y las reivindicaciones adjuntas (entendiéndose que, a lo largo de la presente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas, el número indicado de átomos de carbono se refiere invariablemente al grupo no sustituido respectivo):

25

Un grupo "alquilo opcionalmente sustituido" incluye grupos alquilo lineales y ramificados que tienen preferiblemente de 1 a alrededor de 12 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 8 átomos de carbono, de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, o de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono. Sus ejemplos no limitantes específicos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, terc-butilo, sec-butilo, pentilo lineal o ramificado (por ejemplo, 2-metilbutilo, 2-etilpropilo y 2,2-dimetilpropilo), hexilo lineal o ramificado (por ejemplo, 2-etilbutilo, 3-etilbutilo, 2,2-dimetilbutilo, 3,3-dimetilbutilo, y 2,3-dimetilbutilo), heptilo lineal o ramificado, octilo lineal o ramificado (por ejemplo, 2-etilhexilo), y nonilo lineal o ramificado. Los grupos alquilo se pueden sustituir con uno o más sustituyentes (por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, etc.). Los ejemplos no limitantes de estos sustituyentes incluyen OH, halógeno tal como, por ejemplo, F, Cl, Br e I (como en, por ejemplo trifluorometilo, triclorometilo, pentafluoretilo y 2,2,2-trifluoroetilo), alcoxi que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi y butoxi, aciloxi que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, acetoxi y propioniloxi, ariloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, fenoxi (opcionalmente sustituido), aroiloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, benzoiloxi, -COOH (incluyendo sus formas parcial o completamente salificadas), alcoxycarbonilo que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono en los grupos alquílicos, tal como, por ejemplo, metoxicarbonilo y etoxicarbonilo, -SO₃H, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilamino, nitro, ciano, amino, monoalquilamino y dialquilamino, en los que

30

35

40

los grupos alquílicos tienen de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino y dipropilamino. Los grupos alquílicos también pueden estar sustituidos con uno o más grupos cicloalquílicos opcionalmente sustituidos (que tienen preferiblemente de 3 a alrededor de 8 átomos de carbono anulares), como se expone adicionalmente más abajo. Los sustituyentes preferidos para los grupos alquilo incluyen F, Cl, Br, OH, metoxi, etoxi, -COOH, -SO₃H, amino, metilamino, etilamino, dimetilamino y dietilamino. Si hay más de un sustituyente, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. También, uno o más (por ejemplo, uno o dos) de los átomos de carbono del grupo alquilo se pueden sustituir por un heteroátomo, tal como, por ejemplo, O, S y NR^m (representando R^m, por ejemplo, H o alquilo que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono). Además, el grupo alquilo puede tener uno o más grupos carbonilo (C=O) incorporados en él, y/o puede comprender uno o más dobles y/o triples enlaces carbono-carbono (tal como en, por ejemplo, vinilo, alilo y propargilo).

Un grupo "cicloalquilo opcionalmente sustituido" comprende preferiblemente de alrededor de 3 a alrededor de 12 átomos de carbono anulares, más preferiblemente de alrededor de 5 a alrededor de 8 átomos de carbono anulares, tal como, por ejemplo, ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo y ciclooctilo. Los grupos cicloalquilo se pueden sustituir con uno o más sustituyentes (por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, etc.). Los ejemplos no limitantes de estos sustituyentes incluyen OH, halógeno, tal como, por ejemplo, F, Cl, Br e I, alcoxi que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi y butoxi, aciloxi que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, acetoxi y propioniloxi, ariloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, fenoxi (opcionalmente sustituido), aroiloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, benzoiloxi, -COOH (incluyendo sus formas parcial o completamente salificadas), alcoxycarbonilo que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono en los grupos alquílicos, tales como, por ejemplo, metoxycarbonilo y etoxycarbonilo, -SO₃H, alquilsulfonilo, arilsulfonilo, alquilsulfonilamino, nitro, ciano, amino, monoalquilamino y dialquilamino, en los que los grupos alquílicos tienen de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino y dipropilamino. Los grupos cicloalquílicos también pueden estar sustituidos con uno o más grupos alquilo opcionalmente sustituidos (que tienen preferiblemente de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono) como se expone anteriormente. Los sustituyentes preferidos para los grupos alquilo incluyen F, Cl, Br, OH, metoxi, etoxi, -COOH, -SO₃H, amino, metilamino, etilamino, dimetilamino y dietilamino. Si hay más de un sustituyente, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Además, el grupo cicloalquilo puede tener uno o más grupos carbonilo (C=O) incorporados en él, y/o puede comprender uno o más dobles enlaces carbono-carbono (tal como en, por ejemplo, ciclopentenilo y ciclohexenilo).

Un grupo "arilo opcionalmente sustituido" y un grupo "heteroarilo opcionalmente sustituido" representan grupos arilo y heteroarilo opcionalmente condensados, que comprenden preferiblemente de alrededor de 5 a alrededor de 15 miembros anulares, por ejemplo de alrededor de 6 a alrededor de 10 miembros anulares. Los grupos heteroarílicos comprenderán habitualmente de 1 a alrededor de 3 miembros anulares seleccionados de O, S y N, y pueden estar parcial o totalmente hidrogenados. Los ejemplos específicos de estos grupos arilo y heteroarilo incluyen fenilo, naftilo, antranilo, fenantrilo, 2- o 3-furilo, 2- o 3-tienilo, 1-, 2- o 3-pirrolilo, 1-, 2-, 4- o 5-imidazolilo, 1-, 3-, 4- o 5-pirazolilo, 2-, 4- o 5-oxazolilo, 3-, 4- o 5-isoxazolilo, 2-, 4- o 5-tiazolilo, 3-, 4- o 5-isotiazolilo, 2-, 3- o 4-piridilo, 2-, 4-, 5- o 6-pirimidinilo, 1,2,3-triazol-1-, -4- o -5-ilo, 1,2,4-triazol-1-, -3- o -5-ilo, 1- o 5-tetrazolilo, 1,2,3-oxadiazol-4- o -5-ilo, 1,2,4-oxadiazol-3- o -5-ilo, 1,3,4-tiadiazol-2- o -5-ilo, 1,2,4-tiadiazol-3- o -5-ilo, 1,2,3-tiadiazol-4- o -5-ilo, 3- o 4-piridazinilo, pirazinilo, 1-, 2-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-indolilo, indazolilo, 4- o 5-isoindolilo, 1-, 2-, 4- o 5-bencimidazolilo, 1-, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-benzopirazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzoxazolilo, 3-, 4-, 5-, 6- o 7-bencisoxazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-benzotiazolilo, 2-, 4-, 5-, 6- o 7-bencisotiazolilo, 4-, 5-, 6- o 7-benz-2,1,3-oxadiazolilo, 2-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-quinolilo, 1-, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-isoquinolilo, 3-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-cinolinilo, 2-, 4-, 5-, 6-, 7- u 8-quinazolinilo, 5- o 6-quinoxalinilo, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- u 8-2H-benzo-1,4-oxazinilo, 1,3-benzodioxol-5-ilo, 1,4-benzo-dioxan-6-ilo, 2,1,3-benzotiadiazol-4- o -5-ilo o 2,1,3-benzoxadiazol-5-ilo, 2,3-dihidro-2-, -3-, -4- o -5-furilo, 2,5-dihidro-2-, -3-, -4- o -5-furilo, tetrahidro-2- o -3-furilo, 1,3-dioxolan-4-ilo, tetrahidro-2- o -3-tienilo, 2,3-dihidro-1-, -2-, -3-, 4- o -5-pirrolilo, 2,5-dihidro-1-, -2-, -3-, -4- o -5-pirrolilo, 1-, 2- o 3-pirrolidinilo, tetrahidro-1-, -2- o -4-imidazolilo, 2,3-dihidro-1-, -2-, -3-, -4- o -5-pirazolilo, tetrahidro-1-, -3- o -4-pirazolilo, 1,4-dihidro-1-, -2-, -3- o -4-piridilo, 1,2,3,4-tetrahidro-1-, -2-, -3-, -4-, -5- o -6-piridilo, 1-, 2-, 3- o 4-piperidinilo, 2-, 3- o 4-morfolinilo, tetrahidro-2-, -3- o -4-piranilo, 1,4-dioxanilo, 1,3-dioxano-2-, -4- o -5-ilo, hexahidro-1-, -3- o -4-piridazinilo, hexahidro-1-, -2-, -4- o -5-pirimidinilo, 1-, 2- o 3-piperazinilo, 1,2,3,4-tetrahidro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- u -8-quinolilo, 1,2,3,4-tetrahidro-1-, -2-, -3-, -4-, -5-, -6-, -7- u -8-isoquinolilo, 2-, 3-, 5-, 6-, 7- u 8-3,4-dihidro-2H-benzo-1,4-oxazinilo, 2,3-metilendioxifenilo, 3,4-metilendioxifenilo, 2,3-etilendioxifenilo, 3,4-etilendioxifenilo, 3,4-(difluorometilendioxi)fenilo, 2,3-dihidrobencofuran-5- o -6-ilo, 2,3-(2-oxometilendioxi)fenilo, 3,4-dihidro-2H-1,5-benzodioxepin-6- o -7-ilo, 2,3-dihidrobencofuranilo, 2,3-dihidro-2-oxofuranilo. Los grupos arilo y heteroarilo pueden estar sustituidos con uno o más (por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, etc.) sustituyentes, que se seleccionan preferiblemente de halógeno, tal como, por ejemplo, F, Cl, Br y I, OH, -COOH (incluyendo sus formas parcial o completamente salificadas), -SO₃H, nitro, ciano, alcoxi que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metoxi y etoxi, aciloxi que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, acetoxi y propioniloxi, ariloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono tal como, por ejemplo, fenoxi, aroiloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, benzoiloxi, amino, monoalquilamino y dialquilamino, en los que los grupos alquilo tienen de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino y dipropilamino, acilamino que tiene de 1 a alrededor de 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, acetilamino y propionilamino, aminocarbonilo, monoalquilaminocarbonilo,

5 diaminocarbonilo y alcoxycarbonilo que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono en los grupos alquílicos, tal como, por ejemplo, metoxicarbonilo y etoxicarbonilo, acilo opcionalmente sustituido que tiene de 2 a alrededor de 8 átomos de carbono, tal como acetilo y propionilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo y alquilsulfonilamino. Si hay más de un sustituyente, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. También, los grupos arilo y heteroarilo pueden estar sustituidos con grupos arilo y/o grupos alquilarilo. Los ejemplos específicos y no limitantes de grupos arilo sustituidos incluyen clorofenilo, diclorofenilo, fluorofenilo, bromofenilo, fenoxifenilo, hidroxifenilo, dihidroxifenilo, metoxifenilo, aminofenilo, dimetilaminofenilo y bifenílilo.

10 Un grupo "alquilarilo opcionalmente sustituido" y un grupo "alquilheteroarilo opcionalmente sustituido" representan grupos arilo opcionalmente sustituidos y grupos heteroarilo opcionalmente sustituidos como se exponen anteriormente, que están (además) sustituidos con al menos un grupo alquilo opcionalmente sustituido (que comprende preferiblemente de 1 a alrededor de 6, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono) como se expone anteriormente. Sus ejemplos específicos incluyen tolilo, xililo, mesitilo, etilfenilo, cumilo, trifluormetilfenilo, hidroxitolilo, clorotolilo, metilpiridilo, metilfurilo, metiltienilo, diisopropilfenilo, di(terc-butil)fenilo y metilnaftilo.

15 Un grupo "arilalquilo opcionalmente sustituido" y un grupo "heteroarilalquilo opcionalmente sustituido" representan grupos alquilo opcionalmente sustituidos (que comprenden preferiblemente de 1 a alrededor de 6, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono) como se expone anteriormente, que están (además) sustituidos con al menos un grupo arilo opcionalmente sustituido y/o un grupo heteroarilo opcionalmente sustituido, como se expone adicionalmente antes. Sus ejemplos específicos incluyen bencilo, metilbencilo, clorobencilo, diclorobencilo, hidroxibencilo, 1-feniletilo, 2-feniletilo, piridilmetilo, tienilmetilo, furilmetilo y naftilmetilo.

20 Un "anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado" representa un anillo N-heterocíclico saturado, parcialmente saturado o aromático, que, además del uno o dos átomos de N ya presentes en él, puede comprender uno o dos heteroátomos adicionales que se seleccionan de O, N y S. El anillo tendrá habitualmente cinco o seis miembros anulares. También, el anillo no comprenderá a menudo ningún heteroátomo adicional. Adicionalmente, el anillo puede tener uno o dos anillos aromáticos y/o heteroaromáticos (por ejemplo, anillos bencénicos) condensados a él, y/o puede estar sustituido con uno o más (por ejemplo, uno, dos, tres, cuatro, etc.) sustituyentes, que se seleccionan preferiblemente de F, Cl, Br, y I, OH, -COOH (incluyendo sus formas parcial o completamente salificadas), -SO₃H, ciano, nitro, alcoxi que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metoxi y etoxi, aciloxi que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, acetoxi y propioniloxi, ariloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, fenoxi, aroiloxi que tiene de alrededor de 6 a alrededor de 10 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, benzoiloxi, amino, monoalquilamino y dialquilamino, en los que los grupos alquilo tienen de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, por ejemplo de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilamino, dimetilamino, etilamino, dietilamino, propilamino y dipropilamino, acilamino que tiene de 1 a alrededor de 8 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, acetilamino y propionilamino, aminocarbonilo, monoalquilaminocarbonilo, diaminocarbonilo y alcoxycarbonilo que tiene de 1 a alrededor de 4 átomos de carbono en los grupos alquílicos, tal como, por ejemplo, metoxicarbonilo y etoxicarbonilo, acilo opcionalmente sustituido que tiene de 2 a alrededor de 8 átomos de carbono, tal como acetilo y propionilo, alquilsulfonilo, arilsulfonilo y alquilsulfonilamino, alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 6 átomos de carbono, tal como, por ejemplo, metilo, etilo, hidroximetilo e hidroxietilo, (hetero)arilo opcionalmente sustituido, tal como, por ejemplo, fenilo, tolilo, xililo, hidroxifenilo, piridinilo y pirrolilo, y alquilarilo opcionalmente sustituido, tal como, por ejemplo, bencilo. Si hay más de un sustituyente, los sustituyentes pueden ser iguales o diferentes. Los ejemplos no limitantes de anillos de 5 a 7 miembros que contienen N no sustituido incluyen pirrolilo, pirrolidinilo, piridinilo, pirimidinilo, piperidinilo, morfolinilo, piperazinilo, tienilo, pirazolilo, pirazolidinilo, oxazolilo y oxazolidinilo.

Los halógenos preferidos como representantes para X en las fórmulas (A) y (B) anteriores son Cl y Br, aunque también son adecuados F e I.

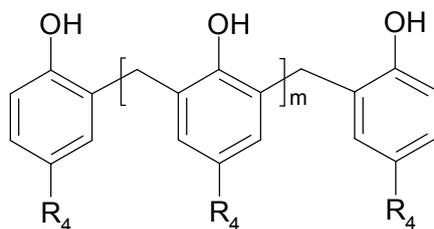
45 Con respecto a los valores para n y p en las fórmulas (A) y (B) anteriores, se ha de señalar que el valor de (n + p) a menudo no será mayor de 5, no mayor de 4, por ejemplo no mayor de 3, o no mayor de 2, teniendo preferiblemente cada uno de n y p un valor de 0, 1, 2, 3 ó 4. Además, el valor de p será a menudo 0. Si n es igual a 0, al menos uno de R, R' y R" comprende como sustituyente al menos un grupo X. En este último caso, a menudo sólo estará presente un grupo X en R, R' o R", aunque es totalmente posible que estén presentes dos, tres o más grupos X en R y/o R' y/o R".

50 Si en los compuestos de fórmulas (A) y (B) están presentes dos o más grupos X, pueden ser iguales o diferentes (y preferiblemente son iguales), y pueden estar presentes como sustituyentes en la cadena principal perilénica, y/o pueden ser una parte de uno o más de R, R' y R". Sin embargo, si están presentes dos o más grupos X, preferiblemente estarán presentes como sustituyentes en la cadena principal perilénica, o como parte de R y/o R'.

55 A título de ejemplo no limitante, y también como realización preferida, los compuestos de fórmula general (I) expuestos anteriormente incluyen compuestos en los que n = p = 0, R₁ = H, R₂ = R₃ = alquilo C₁₋₄ (por ejemplo, alquilo C₃, tal como isopropilo), y P representa un grupo derivado de una resina fenólica de fórmula general (IV), en la que m = 1 a 4 y los grupos R₄ son preferiblemente idénticos y representan grupos alquilo C₁₋₁₀ (por ejemplo, alquilo C₄, tal como terc-butilo); los compuestos de fórmula general (II) expuestos anteriormente incluyen compuestos en los que n = p = 0, R₁ = R₂ = alquilo C₁₋₄ (por ejemplo, alquilo C₃, tal como isopropilo, o alquilo C₄, tal como terc-butilo), y P representa un grupo derivado de una resina fenólica de fórmula general (IV), en la que m = 1 y los grupos R₄ son preferiblemente idénticos y

representan grupos alquilo C_{1-10} (por ejemplo, alquilo C_4 , tal como terc-butilo); y los compuestos de fórmula general (III) expuestos anteriormente incluyen compuestos en los que $n = 0$ ó 3 , $p = 0$, para $n = 3$, $X =$ halógeno (tal como Cl o Br), los grupos Z son idénticos y representan N-R, siendo R un grupo alquilarilo, por ejemplo un grupo dialquifenilo en el que los dos grupos alquilo son preferiblemente idénticos y representan grupos alquilo C_{1-4} (por ejemplo, alquilo C_3 , tal como isopropilo), y P representa un grupo derivado de una resina fenólica de fórmula general (IV), en la que $m = 1$ y los grupos R_4 son preferiblemente idénticos y representan grupos alquilo C_{1-10} (por ejemplo, alquilo C_4 , tal como terc-butilo).

Según el método de la presente invención, la solubilidad y/o la dispersabilidad de un colorante perilénico en un medio líquido se incrementa uniendo (preferiblemente de forma covalente) el colorante perilénico a (al menos) un polímero que es soluble en el medio líquido. La expresión "soluble en el medio líquido" significa que el polímero muestra una solubilidad más que insignificante en el medio líquido, tal como, por ejemplo, una solubilidad de al menos alrededor de 0,2 g de polímero por 100 g de medio líquido, por ejemplo al menos alrededor de 0.4 g, al menos alrededor de 0.5 g, al menos alrededor de 0.6 g, al menos alrededor de 0.8 g, al menos alrededor de 1 g, al menos alrededor de 2 g, al menos alrededor de 5 g, al menos alrededor de 8 g o al menos alrededor de 10 g de polímero por 100 g de medio líquido. El polímero comprende una resina fenólica de fórmula



(IV)

en la que los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de grupos alquilo (opcionalmente sustituidos) que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono, y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, por ejemplo de alrededor de 1 a alrededor de 25, de alrededor de 1 a alrededor de 15, de alrededor de 1 a alrededor de 10, de alrededor de 1 a alrededor de 5, de alrededor de 1 a alrededor de 3, de alrededor de 5 a alrededor de 15, de alrededor de 5 a alrededor de 10, de alrededor de 10 a alrededor de 20 o de alrededor de 20 a alrededor de 30. Los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes (preferiblemente iguales), y se pueden seleccionar, por ejemplo, de terc-butilo, terc-octilo, y nonilo ramificado. Además, un grupo R_4 puede estar en la posición meta o para con respecto al grupo OH (en la fórmula (IV) sólo se muestra la posición para), y puede haber más de un grupo R_4 (por ejemplo, 2 ó 3 grupos R_4) presente en un anillo fenílico. Por ejemplo, si dos grupos R_4 están presentes en un anillo fenílico (iguales o diferentes, preferiblemente los mismos grupos R_4), pueden estar presentes en cualquiera de las posiciones disponibles en el anillo fenílico, tal como, por ejemplo, meta/para o meta/meta con respecto al grupo OH, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

Si están presentes en la fórmula mencionada anteriormente, los sustituyentes adicionales pueden ser iguales o diferentes.

El valor medio de m en la fórmula (IV) anterior será a menudo al menos alrededor de 1, al menos alrededor de 2, por ejemplo al menos alrededor de 3, o al menos alrededor de 4, y también será a menudo no mayor de alrededor de 20, por ejemplo no mayor de alrededor de 15, o no mayor de alrededor de 10.

La relación en peso de colorante perilénico a polímero o polímeros que se emplea en el método de la presente invención depende de varios factores, tales como, por ejemplo, los pesos moleculares del colorante perilénico y del polímero o polímeros, el número medio de moléculas de colorante perilénico que se han de enlazar a una única molécula de polímero, o el número medio de moléculas de polímero que se han de enlazar a una única molécula de colorante perilénico. En particular, en un colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, una única molécula de polímero P puede tener enlazada a ella una o más moléculas de colorante perilénico (por ejemplo, una media de 1, 2, 3, 4, 5, 6 o más moléculas de colorante perilénico). Por el contrario, una molécula de colorante perilénico puede tener enlazada a ella una o más moléculas de polímero P (por ejemplo, una media de 1, 2, 3, 4, o más moléculas de polímero P). Incluso adicionalmente, una molécula de polímero P puede tener enlazada a ella al menos dos moléculas de colorante perilénico, estando enlazada al menos una de estas moléculas de colorante perilénico a al menos una molécula de polímero P adicional (que a su vez puede estar enlazada o no a una o más moléculas de colorante perilénico adicionales).

Es posible además (y algunas veces se prefiere) emplear un exceso estequiométrico relativamente grande de polímero o polímeros con respecto al colorante perilénico. Esto dará como resultado un polímero en el que sólo una pequeña fracción (por ejemplo, no más de alrededor de 0,1%, no más de alrededor de 0,5%, no más de alrededor de 1%, o no más de alrededor de 2%, no más de alrededor de 4%, no más de alrededor de 6%, no más de alrededor de 8%, no más de alrededor de 10%) de las moléculas de polímero tienen enlazadas a ellas al menos una molécula de colorante perilénico, dando lugar de ese modo a un polímero dopado con colorante perilénico de la presente invención. El

polímero dopado con colorante perilénico se puede usar para los mismos fines para los que se puede emplear el colorante perilénico enlazado a polímero de la presente invención, tal como, por ejemplo, como un componente de una composición de tinta de impresión.

- 5 A título de ejemplo no limitante, en el procedimiento para obtener los colorantes perilénicos enlazados a polímero de las fórmulas (I') a (III') expuestas anteriormente, se prefiere usar alrededor de 0,2 g a alrededor de 10 g de colorante perilénico por 100 g de polímero, tal como, por ejemplo, resina fenólica. En particular, a menudo será ventajoso emplear al menos alrededor de 0,5 g, por ejemplo al menos alrededor de 0,8 g, o al menos alrededor de 1 g, pero no más de alrededor de 5 g, por ejemplo no más de alrededor de 3 g, o no más de alrededor de 2 g de colorante perilénico por 100 g de polímero.
- 10 Por supuesto, es posible hacer reaccionar un colorante perilénico con más de un polímero o más de un tipo de polímero. A título de ejemplo no limitante, un colorante perilénico de la fórmula (A) o (B) anterior se puede hacer reaccionar con una mezcla de polímeros de la fórmula (IV) anterior. Por el contrario, dos o más colorantes perilénicos diferentes se pueden hacer reaccionar con (o se pueden enlazar a) un solo (tipo de) polímero. Finalmente, dos o más colorantes perilénicos diferentes se pueden hacer reaccionar con dos o más (tipos de) polímeros diferentes, aunque esto dará como resultado habitualmente que sea difícil controlar las mezclas de reacción.
- 15

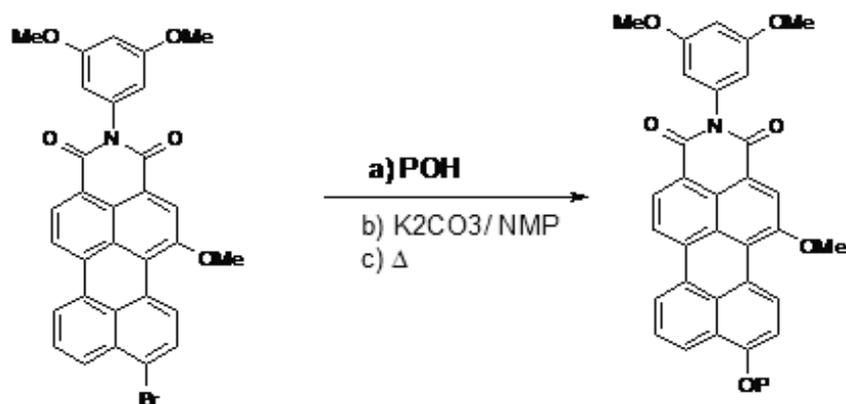
Las condiciones de reacción que son necesarias o ventajosas, respectivamente para la reacción entre un colorante perilénico y un polímero al que se va a enlazar el primero, dependen de muchos factores, tales como, por ejemplo, los grupos que van a participar en la reacción y cualesquiera otros grupos (reactivos) que puedan estar presentes en el colorante perilénico y/o el polímero. Las condiciones de reacción que son adecuadas para un par específico de grupos reactivos en el colorante perilénico y en el polímero son bien conocidas por los expertos en la técnica. Por ejemplo, especialmente en casos en los que está implicada una sustitución nucleófila, a menudo será beneficioso llevar a cabo la reacción en un disolvente orgánico polar aprótico, tal como, por ejemplo, N-metilpirrolidona (NMP), dimetilformamida, dimetilacetamida y dimetilsulfóxido, o una mezcla de dos o más de los mismos, y en presencia de una base inorgánica o una base orgánica no nucleófila fuerte. Los ejemplos de bases inorgánicas u orgánicas adecuadas para catalizar reacciones de sustitución nucleófila son bien conocidas por los expertos en la técnica. Un ejemplo de una base inorgánica adecuada es K_2CO_3 . Las temperaturas de reacción oscilarán a menudo desde alrededor de 50 °C hasta alrededor de 140 °C, dependiendo también del punto de ebullición del disolvente usado. Adicionalmente, a menudo será deseable emplear un agente antiespumante, tal como, por ejemplo, polietilenglicol o derivado del mismo. El producto de reacción (colorante perilénico enlazado a polímero) se puede aislar habitualmente de la mezcla de reacción resultante y se puede purificar opcionalmente por medios convencionales tales como, por ejemplo, filtración, centrifugación, extracción, métodos cromatográficos, etc.

20

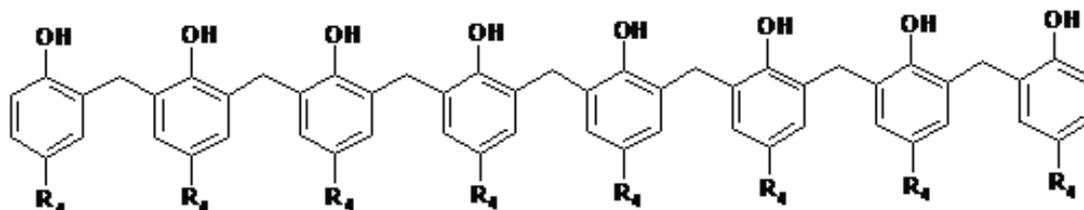
25

30

Más abajo se representan las reacciones (no limitantes) típicas entre un colorante perilénico y un polímero (resina fenólica) según los procedimientos de la presente invención:



35 en la que P es



R₄ como se define en las reivindicaciones y en la memoria descriptiva

El fin pretendido de la composición de tinta de impresión es uno de varios factores que determina los intervalos adecuados y deseables de concentración para el colorante o colorantes perilénicos enlazados a polímero, así como los tipos de intervalos de concentración de los componentes opcionales adecuados o deseables de la composición. Existen muchos tipos diferentes de procesos de impresión. Los ejemplos no limitantes de los mismos incluyen impresión por chorro de tinta (térmica, piezoeléctrica, continua, etc.), flexografía, impresión por intaglio (por ejemplo, impresión por grabado), impresión serigráfica, impresión tipográfica, impresión por *offset*, impresión mediante almohadilla, impresión en relieve, impresión planográfica e impresión mediante rotograbado. En una realización preferida, una composición de tinta de impresión según la presente invención es adecuada (al menos) para impresión mediante chorro de tinta. Particularmente son adecuadas las impresoras de chorro de tinta industriales, usadas normalmente para aplicaciones de numeración, codificación y marcado en acondicionamiento de líneas y prensas de impresión. Las impresoras de chorro de tinta preferidas incluyen impresoras de chorro de tinta continuas de una sola boquilla (también denominadas impresoras de rejilla de píxeles o de cabezal abombado de múltiples niveles) e impresoras de chorro de tinta según la necesidad, en particular impresoras de chorro de válvulas. En consecuencia, la siguiente discusión de composiciones de tinta de impresión se refiere principalmente a composiciones para impresión por chorro de tinta. Sin embargo, se ha de tener en mente que la presente invención no está limitada a composiciones de tinta de impresión para impresión por chorro de tinta, sino más bien engloba todas las composiciones de tinta de impresión en las que se pueden emplear colorantes perilénicos. En consecuencia, se aplican *mutatis mutandis* las siguientes consideraciones y afirmaciones a todas las composiciones de tinta de impresión en las que son útiles los colorantes perilénicos enlazados a polímero según la enseñanza de la presente invención.

Las tintas de impresión comprenden en general agentes colorantes y vehículos líquidos que comprenden disoluciones de aglutinantes resinosos en disolventes. La elección específica de aglutinantes y disolventes depende de varios factores, tales como, por ejemplo, el colorante o colorantes perilénicos enlazados a polímero, los demás componentes que estarán presentes y la naturaleza del sustrato que se va a imprimir. Los ejemplos no limitantes de aglutinantes adecuados para su uso en composiciones de tinta para impresión por chorro de tinta incluyen aglutinantes que se usan convencionalmente en tintas para la impresión por chorro de tinta, incluyendo resinas tales como nitrocelulosa, resinas de acrilato y resinas de poliéster (tales como, por ejemplo, DYNAPOL® L 1203, L 205, L 206, L 208, L 210, L 411, L 651, L 658, L 850, L 912, L 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 912, LH 952, LH 530, LH 538, LH 727, LH 744, LH 773, LH 775, LH 818, LH 820, LH 822, LH 823, LH 826, LH 828, LH 830, LH 831, LH 832, LH 833, LH 838, LH898, LH 908, LS436, LS615, P1500, S1218, S1227, S1247, S1249, S1252, S1272, S1401, S1402, S1426, S1450, S1510, S1606, S1611, S243, S320, S341, S361, S394 y S EP1408 de Evonik). Por supuesto, igualmente se pueden usar otras resinas adecuadas conocidas por los expertos en la técnica. Una concentración (total) típica del uno o más aglutinantes en la composición de tinta de impresión es de alrededor de 0,5% a alrededor de 10% en peso, basado en el peso total de la composición. A este respecto, se ha de tener en cuenta además que los valores típicos de viscosidad para tintas para impresión por chorro de tinta están en el intervalo de alrededor de 4 a alrededor de 30 mPa.s a 25 °C.

Se apreciará además que el polímero que tiene enlazadas a él una o más moléculas de colorante perilénico (y en el caso del polímero dopado con colorante perilénico de la presente invención como se expone anteriormente, también el polímero que no está enlazado a ninguna molécula de colorante perilénico pero está presente en mezcla con el polímero que tiene enlazado a él el colorante perilénico) también puede actuar como un aglutinante para la composición. En cualquier proporción, el aglutinante (principal) de la composición de tinta debe ser compatible con el polímero que tiene enlazado a él un colorante perilénico, por ejemplo no debe dar como resultado la formación de ninguna sustancia insoluble, etc., cuando se combina con este último.

Los disolventes adecuados para tintas de impresión por chorro de tinta son conocidos por los expertos en la técnica. Sus ejemplos no limitantes incluyen disolventes orgánicos ligeramente polares y apróticos de baja viscosidad, tales como, por ejemplo, metililecetona (MEK), acetona, acetato de etilo, 3-etoxipropionato de etilo, tolueno, y mezclas de dos o más de los mismos.

En particular, si la composición de tinta de impresión de la presente invención se va a aplicar mediante impresión por chorro de tinta continua, la composición comprenderá también habitualmente al menos un agente que proporcione conductividad (por ejemplo, una sal). El agente que proporciona conductividad tendrá una solubilidad no despreciable en la composición. Los ejemplos no limitantes de agentes adecuados que proporcionan conductividad incluyen sales tales como, por ejemplo, sales de tetraalquilamonio (por ejemplo, nitrato de tetrabutilamonio, perclorato de tetrabutilamonio y hexafluorofosfato de tetrabutilamonio), tiocianatos de metales alcalinos tales como tiocianato potásico, sales de potasio alcalinas tales como KPF₆ y percloratos de metales alcalinos tales como perclorato de litio. El agente que proporciona conductividad estará presente en una concentración que es suficiente para proporcionar la conductividad que es necesaria o deseable. Por supuesto, se pueden usar mezclas de dos o más agentes diferentes que proporcionan conductividad (sales). A menudo, el agente o agentes que proporcionan conductividad estarán presentes en una concentración total de alrededor de 0,1% a 2% en peso, basado en el peso total de la composición.

La composición de tinta de impresión según la presente invención puede comprender además uno o más aditivos habituales, tales como, por ejemplo, fungicidas, biocidas, tensioactivos, agentes capturadores, ajustadores del pH, etc., en las cantidades habituales para estos aditivos. Además, la composición de tinta de impresión puede comprender uno o más colorantes y/o componentes adicionales que imparten una propiedad óptica específica (es decir, componentes que son diferentes de los colorantes perilénicos enlazados a polímero de la presente invención). Estos componentes

5 adicionales se pueden seleccionar, por ejemplo, de pigmentos y colorantes convencionales, pigmentos y colorantes luminiscentes (por ejemplo, fluorescentes), y cristales líquidos colestéricos y/o nemáticos. Los ejemplos de pigmentos luminiscentes incluyen ciertas clases de compuestos inorgánicos tales como los sulfuros, oxisulfuros, fosfatos, vanadatos, granates, espinelas, etc., de cationes no luminiscentes, que se dopan con al menos un catión de metal de transición luminiscente o metal de tierras raras. A fin de reforzar la seguridad, la composición de tinta puede comprender además uno o más pigmentos y/o colorantes que absorben en la región visible o invisible del espectro electromagnético, y/o puede comprender además uno o más pigmentos y/o colorantes que son luminiscentes. Los ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes adecuados que absorben en la región visible o invisible del espectro electromagnético incluyen derivados de ftalocianina. Los ejemplos no limitantes de pigmentos y/o colorantes luminiscentes adecuados incluyen derivados de lantánidos. La presencia del pigmento o pigmentos y/o colorante o colorantes potenciará y reforzará la seguridad del marcado contra la falsificación.

15 El sustrato o artículo al que se le va a realizar una marca y/o característica de seguridad según la presente invención no está particularmente limitado, y puede ser de diversos tipos. El sustrato o artículo puede consistir (esencialmente) en o comprender, por ejemplo, uno o más de un metal (por ejemplo, en forma de un recipiente tal como una lata para contener diversos artículos tales como, por ejemplo, bebidas o alimentos), fibras ópticas, un tejido, un revestimiento, y sus equivalentes, un material plástico, un material cerámico, vidrio (por ejemplo, en forma de una cápsula o recipiente tal como una botella, para contener diversos artículos tales como, por ejemplo, bebidas o alimentos), cartón, envase, papel y un material polimérico. Se señala que estos materiales sustrato se dan exclusivamente con fines ejemplares, sin restringir el alcance de la invención.

20 El sustrato puede tener ya además al menos un elemento de marcado o seguridad que comprende una sustancia seleccionada de, por ejemplo, compuestos luminiscentes inorgánicos, compuestos luminiscentes orgánicos, absorbentes de IR, materiales magnéticos, marcadores forensicos y sus combinaciones. El elemento de marcado o seguridad puede estar presente en forma de marcas distintivas o una matriz de datos sobre la superficie del sustrato, o puede incorporarse (estar embebido) en el propio sustrato. La marca también puede estar presente en forma de una nube de puntos o un patrón específico visible y/o invisible a simple vista, distribuido al azar o no en el artículo o producto o bienes o documentos de seguridad o lo que se describe en los párrafos [0035] ó [0037] que se pretende proteger y/o autenticar.

EJEMPLOS

30 El siguiente ejemplo ilustra un procedimiento general para obtener colorantes perilénicos enlazados a polímero según la presente invención.

35 En una atmósfera de gas inerte, se añadieron 1,4 g de K₂CO₃ a una disolución de 10 g de resina de fenol formaldehído y 0,68 g de PEG 500 en 62,5 ml de NMP. La mezcla resultante se calentó durante alrededor de 1 hora a 120 °C. Después, se añadieron a la mezcla 0,12 g de colorante de bromo-perileno o colorante de cloro-perileno de la fórmula (A) o (B) anterior, y después se continuó el calentamiento a 120 °C durante alrededor de 2 a alrededor de 5 horas. Tras terminar la reacción, se separó por destilación alrededor de la mitad del volumen de la NMP. La mezcla de reacción se dejó enfriar hasta la temperatura ambiente y después se vertió en 33 g de agua helada, a la que se habían añadido 2 ml de HCl conc. El precipitado resultante se separó por filtración y se lavó 3 veces con agua, y después se secó. Esto dio alrededor de 10 g de polvo bruto que comprende colorante perilénico enlazado a polímero.

40 El polvo bruto se usó sin purificación adicional en las siguientes formulaciones de tinta para la impresión por chorro de tinta.

Formulación 1 de Tinta

Componente	Función	% en peso
Nitrocelulosa	Resina aglutinante	1,5
Perclorato de Litio	Sal para conductividad	0,5
Colorante perilénico enlazado a polímero	Colorante	0,8
Black Microlith®	Pigmento	1,0
Acetona	Disolvente	96,2

Formulación 2 de Tinta

Componente	Función	% en
------------	---------	------

		peso
Dynapol L411 (Resina de poliéster)	Resina aglutinante	1,5
Perclorato de Litio	Sal para conductividad	0,3
Colorante perilénico enlazado a polímero	Colorante	1,0
Black Microlith®	Pigmento	1,2
Metiletilcetona	Disolvente	96

Formulación 3 de Tinta

Componente	Función	% en peso
Dynapol L411 (Resina de poliéster)	Resina aglutinante	1,5
Perclorato de Litio	Sal para conductividad	0,3
Colorante perilénico enlazado a polímero	Colorante	2,2
Metiletilcetona	Disolvente	96

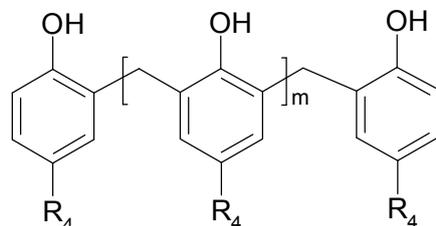
Se ha de observar que los ejemplos anteriores se han proporcionado meramente con fines explicativos, y de ningún modo se han de interpretar como limitantes de la presente invención. Aunque la presente invención se ha descrito con referencia a una realización ejemplar, se entiende que las palabras usadas aquí son palabras descriptivas e ilustrativas, en lugar de palabras limitativas. Aunque la presente invención se ha descrito aquí con referencia a medios, materiales y realizaciones particulares, la presente invención no pretende estar limitada a los detalles descritos aquí; en su lugar, la presente invención se extiende a todas las estructuras, métodos y usos funcionalmente equivalentes, tales como los que están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas.

5

10

REIVINDICACIONES

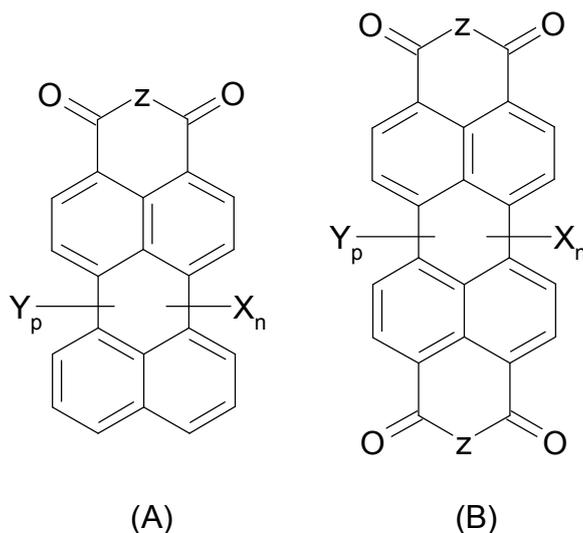
1. Un método para incrementar al menos una de la solubilidad y dispersabilidad de un colorante perilénico en un medio líquido, en el que el método comprende unir el colorante perilénico a un polímero, en el que el polímero comprende una resina fenólica de fórmula



(IV)

en la que los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes, y pueden estar en la posición meta- o para- respecto al grupo OH y puede haber más de un grupo R_4 (p. ej., 2 o 3 grupos R_4) presentes en un anillo fenílico, R_4 se selecciona entre grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino, que es soluble en el medio líquido.

2. El método de la reivindicación 1, en el que el colorante perilénico comprende un compuesto de fórmula (A) o (B):



(A)

(B)

en las que los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que la unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por -CS-Z-CO-, -CS-Z-CS-, o [-COOH HOOC-], y, para Z = N-R, una unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad -C(=NR')-NR-CO-;

R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

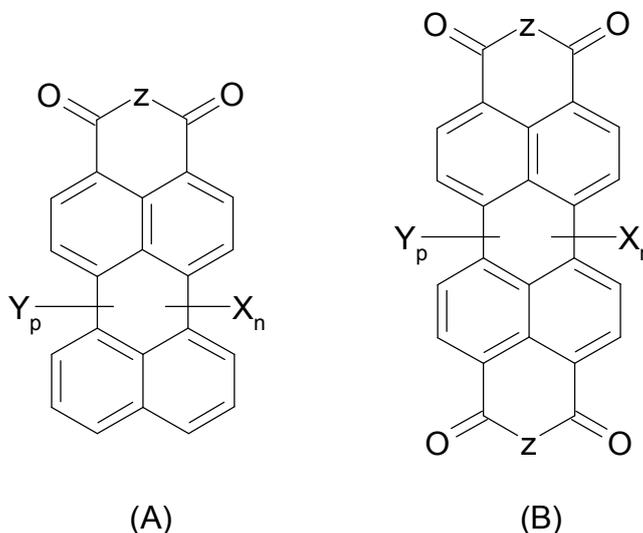
los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH;

los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃H, SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂, NHCOR'', NRCOR'', NHCOOR'', NRCOOR'', NHSO₂R'', NRSO₂R'', NHR'', y N(R'')₂, en los que los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8, con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8, y con la condición además de que, para n = 0, al menos uno de R, R' y R'' comprenda como sustituyente al menos un grupo X.

3. Un colorante perilénico cuya solubilidad o dispersabilidad en un medio líquido polar se ha incrementado mediante el método de la reivindicación 1.

4. Un colorante perilénico enlazado a polímero de fórmulas (A) o (B):

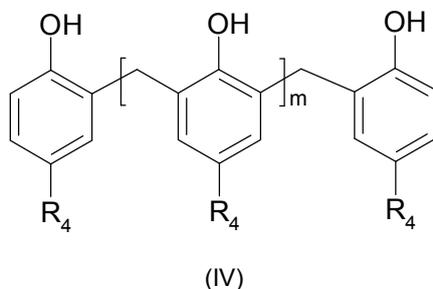


5 en las que los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que una unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por -CS-Z-CO-, -C(S)-Z-CO-, o [-COOH HOOC-], y, para Z = N-R, una unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad -C(=NR')-NR-CO-;

R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado; los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH;

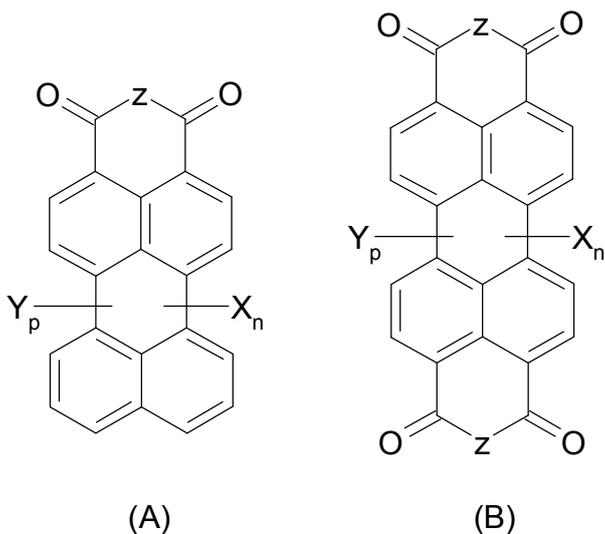
los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R", OR", COOR", OCOR", CONHR", CON(R")₂, OCONHR", OCON(R")₂, COR", SO₃H, SO₃R", SO₂NHR", SO₂N(R")₂, NHCOR", NRCOR", NHCOOR", NRCOOR", NHSO₂R", NRSO₂R", NHR", y N(R")₂, en los que los grupos R" pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

20 n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8, con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8, y con la condición además de que, para n = 0, al menos uno de R, R' y R" comprenda como sustituyente al menos un grupo X; con la condición de que al menos un grupo X represente un grupo de fórmula -L-P, en la que L representa un enlace covalente o un grupo formador de puente, y P represente una molécula de polímero que comprende una resina fenólica de fórmula



25 en la que los grupos R₄ pueden ser iguales o diferentes, y pueden estar en la posición meta- o para- respecto al grupo OH y puede haber más de un grupo R₄ (p. ej., 2 o 3 grupos R₄) presentes en un anillo fenílico, R₄ se selecciona entre grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

5. El colorante perilénico enlazado a polímero de la reivindicación 4, en el que el colorante perilénico es un compuesto de fórmula (A).
6. El colorante perilénico enlazado a polímero de la reivindicación 4, en el que el colorante perilénico es un compuesto de fórmula (B), en la que los grupos Z pueden ser iguales o diferentes y representan O o N-R.
- 5 7. El colorante perilénico enlazado a polímero de la reivindicación 4, en el que L se selecciona de O, COO, OCO, CONH, y NHCOO.
8. Un procedimiento para obtener un colorante perilénico enlazado a polímero según la reivindicación 4, en el que el procedimiento comprende poner en contacto un colorante perilénico de fórmula (A) o (B):



10 en las que:

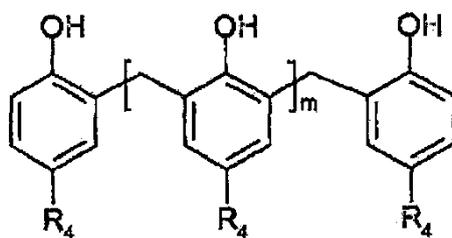
los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que una unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por -CS-Z-CO-, -CS-Z-CS-, o [-COOH HOOC-], y, para Z = N-R, una unidad -CO-Z-CO- se pueda sustituir por una unidad -C(=NR')-NR-CO-;

15 R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado; los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH;

20 los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂, NHCOR'', NRCOR'', NHCOOR'', NRCOOR'', NHSO₂R'', NRSO₂R'', NHR'', y N(R'')₂, en los que los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y también se pueden combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

25 n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8, con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8, y con la condición además de que, para n = 0, al menos uno de R, R' y R'' comprenda como sustituyente al menos un grupo X;

con un polímero P que comprende una resina fenólica de fórmula

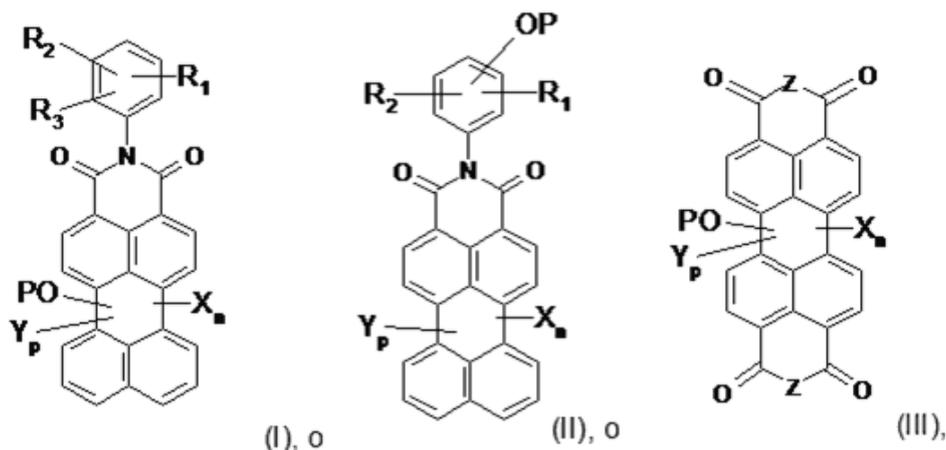


(IV)

5 donde los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes, y pueden estar en la posición meta- o para- respecto al grupo OH y puede haber más de un grupo R_4 (p. ej., 2 o 3 grupos R_4) presentes en un anillo fenílico, R_4 se selecciona entre grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

en condiciones que provoquen una reacción de un grupo X del colorante perilénico con un grupo funcional del polímero, para unir covalentemente el polímero al colorante perilénico.

10 9. El colorante perilénico enlazado a polímero de la reivindicación 4, en el que el colorante perilénico comprende un colorante de una de las fórmulas (I) a (III):



en las que

15 los grupos Z, iguales o diferentes entre sí, representan O, S o N-R, con la condición de que, en el caso de la fórmula (III), una unidad o ambas unidades $-CO-Z-CO-$ se puedan sustituir por $-CS-Z-CS-$, $-CS-Z-CS-$, o $[-COOH HOOC-]$, y, para Z = N-R, una unidad $-CO-Z-CO-$ se pueda sustituir por una unidad $-C(=NR')-NR-CO-$;

20 R y R' representan independientemente un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono; y R y R' se pueden combinar para formar, junto con los átomos de N a los que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

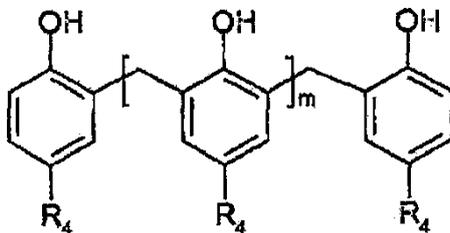
R₁, R₂ y R₃ se seleccionan independientemente de hidrógeno, alquilo, alquil C₁-C₄-COOH, alquil SO₃H, alcoxi C₁-C₄, mono-alquil (C₁-C₄)amino, di-alquil (C₁-C₄)amino, aminoalquilo C₁-C₄, halógeno, ciano, nitro y SO₃H, estando los grupos alquilo opcionalmente sustituidos;

los grupos X pueden ser iguales o diferentes, y representan halógeno, isocianato y COOH;

25 los grupos Y pueden ser iguales o diferentes, y se seleccionan de OH, NO₂, CN, grupos de fórmula R'', OR'', COOR'', OCOR'', CONHR'', CON(R'')₂, OCONHR'', OCON(R'')₂, COR'', SO₃H, SO₃R'', SO₂NHR'', SO₂N(R'')₂, NHCOR'', NRCOR'', NHCOOR'', NRCOOR'', NHSO₂R'', NRSO₂R'', NHR'', y N(R'')₂, en los que los grupos R'' pueden ser iguales o diferentes, y representan un grupo alifático, cicloalifático, aromático, heteroaromático, alquilarílico, alquilheteroarílico, arilalquílico o heteroarilalquílico opcionalmente sustituido que tiene de 1 a alrededor de 20 átomos de carbono, y también se pueden
30 combinar para formar, junto con el átomo de N al que están unidos, un anillo de 5 a 7 miembros opcionalmente sustituido y/o condensado;

en el caso de la fórmula (II), n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 8, con la condición de que (n + p) no sea mayor de 8; y, en el caso de las fórmulas (I) y (III), n y p representan cada uno 0 o un número entero de 1 a 7, con la condición de que (n + p) no sea mayor de 7; y

P representa una molécula de polímero que comprende una resina fenólica de fórmula



(IV)

5

donde los grupos R_4 pueden ser iguales o diferentes, y pueden estar en la posición meta- o para- respecto al grupo OH y puede haber más de un grupo R_4 (p. ej., 2 o 3 grupos R_4) presentes en un anillo fenílico, R_4 se selecciona entre grupos alquilo que tienen de 1 a alrededor de 10 átomos de carbono y el número medio de m es de alrededor de 1 a alrededor de 30, cada uno de los grupos fenilo puede comprender 1 o 2 sustituyentes adicionales que pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan entre alquilo opcionalmente sustituido que tiene de 1 a 10 átomos de carbono, halógeno, OH, COOH y amino.

10

10. Una composición de tinta de impresión, en la que la composición comprende un medio líquido polar y al menos un colorante perilénico enlazado a polímero según las reivindicaciones 4 a 9 disuelto o disperso en el medio.

15

11. La composición de tinta de impresión de la reivindicación 10, en la que la composición comprende de alrededor de 0,01% a alrededor de 40% en peso del al menos un colorante perilénico enlazado a polímero, basado en un peso total de la composición.

20

12. Una marca o característica de seguridad que se realiza con la composición de tinta de impresión de la reivindicación 10.

25

14. La marca o característica de seguridad de la reivindicación 13, en la que la marca o característica de seguridad comprende al menos uno de un hilo, una etiqueta, un código de barras, un código bidimensional, un patrón, una marca distintiva y una matriz de datos.

30

15. Un artículo que comprende la marca o característica de seguridad de la reivindicación 13.

16. Un método para autenticar un artículo, en el que el método comprende proporcionar el artículo con la marca o característica de seguridad de la reivindicación 13.

35

17. Un método para autenticar un artículo, en el que el método comprende aplicar sobre el artículo la composición de tinta de impresión de la reivindicación 10.

18. Un polímero dopado con colorante, en el que al menos alrededor de 0,1% de las moléculas de polímero tienen enlazadas a ellas un colorante perilénico, y en el que el polímero es obtenible mediante el procedimiento de la reivindicación 8.