

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 960**

51 Int. Cl.:

B42D 15/00 (2006.01)

C09K 11/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.02.2012 E 12703534 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014 EP 2673335**

54 Título: **Pigmentos luminiscentes y su uso en aplicaciones de seguridad**

30 Prioridad:

11.02.2011 EP 11382034

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
23.03.2015

73 Titular/es:

**FÁBRICA NACIONAL DE MONEDA Y TIMBRE -
REAL CASA DE LA MONEDA (100.0%)
C/ Jorge Juan 106
28009 Madrid, ES**

72 Inventor/es:

**ORELLANA MORALED A, GUILLERMO;
GARCÍA FRESNADILLO, DAVID;
VARELA GARCÍA DE OTEYZA, PALOMA;
GAMO ARANDA, JAVIER;
SILVÁN POBES, JOSÉ MIGUEL;
ÁLVAREZ MARTÍNEZ, FERNANDO y
RUIZ QUEVEDO, ANDRÉS**

74 Agente/Representante:

ARIAS SANZ, Juan

ES 2 531 960 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

Pigmentos luminiscentes y su uso en aplicaciones de seguridad

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a pigmentos luminiscentes de complejos de Ru(II), a su uso en aplicaciones de seguridad, a composiciones de tinta y a los documentos de seguridad o bienes asegurados que los comprenden.

Antecedentes de la invención

Documentos de valor, que están en riesgo de falsificación, se dotan normalmente de diversas características de seguridad para aumentar su seguridad, de manera que personas no autorizadas no puedan reproducirlos o cambiarlos de manera indetectable.

10 Con respecto a esto, el uso de pigmentos luminiscentes o colorantes para detectar la validez de documentos se conoce de manera general dentro de la técnica. El tipo principal de luminiscencia usado en documentos de seguridad es la fotoluminiscencia, que consiste en la emisión de luz por el pigmento luminiscente cuando este se ilumina con luz de una longitud de onda diferente. Habitualmente la emisión de luz se produce en el rango visible del espectro electromagnético (400 nm – 700 nm), cuando el pigmento se excita con radiación ultravioleta (UV). Sin embargo, son posibles otros intervalos de emisión-excitación.

15 La fotoluminiscencia puede clasificarse habitualmente en fluorescencia y fosforescencia, dependiendo de la vida útil de la radiación emitida tras la excitación con un pulso “instantáneo” de luz. La “vida útil” de fotoluminiscencia (o, más adelante en el presente documento, simplemente “luminiscencia”) puede definirse como la inversa de la constante de velocidad del proceso cinético de primer orden por el que tiene lugar la desactivación espontánea del estado electrónico luminiscente después de su formación. Cuando la desactivación se produce por un proceso cinético más complejo que uno de primer orden, es habitual estimar una vida útil de fotoluminiscencia media (tal como aquellas descritas por E. R. Carraway, J. N. Demas, B. A. DeGraff y J. R. Bacon, Analytical Chemistry 1991, 63, 337 o E. R. Carraway, J. N. Demas y B. A. DeGraff, Analytical Chemistry 1991, 63, 332). Un pigmento o colorante se dice que es “fluorescente” cuando la emisión de luz se extingue después de un tiempo muy corto, en el orden de nanosegundos, después que la excitación del pigmento se ha detenido. Sin embargo, un pigmento se denomina “fosforescente” si la emisión de luz continúa durante más tiempo, del orden de milisegundos o más. El término “luminiscencia” incluye todos estos fenómenos, independientemente de la duración de la emisión.

20 El uso de pigmentos basados en rutenio para asegurar documentos de valor se conoce en la técnica. La solicitud de patente europea EP 1616929 describe pigmentos luminiscentes de la familia de complejos de rutenio(II) con ligandos heterocíclicos quelantes, para codificar o validar documentos o bienes de seguridad.

30 El documento WO2010/037667 A1 describe sales de complejos luminiscentes elaboradas de un catión organometálico y un anión organometálico.

35 Los artículos asegurados se exponen comúnmente a la luz, cambios en temperatura, humedad y otras perturbaciones ambientales. Por consiguiente, existe una necesidad de desarrollar marcas de seguridad con estabilidad mejorada. Además, también se requieren pigmentos o colorantes de seguridad con estructuras más difíciles de elucidar con el fin de mejorar la protección contra la falsificación.

Sumario de la invención

40 La invención se refiere a pigmentos luminiscentes que consisten en una sal mixta de dos iones de complejo de rutenio(II) con cargas de signo contrario que comprenden ligandos heterocíclicos quelantes a través de N, es decir compuestos formados por dos complejos de Ru(II) iónicos que son el contraíón uno de otro. Los inventores han encontrado sorprendentemente que dichos compuestos, en comparación con los complejos simples de Ru(II) con otros contraiones conocidos anteriormente, muestran resistencia mejorada a perturbaciones externas.

45 Además, en comparación con complejos de Ru(II) que comprenden ligandos heterocíclicos quelantes cuya carga eléctrica se equilibra por contraiones simples habituales tales como haluros, iones metálicos, hexafluorofosfato, perclorato, tetrafenilborato, sulfatos, sulfonatos y similares (tal como los descritos en el documento EP 1616929), las correspondientes sales mixtas de rutenio(II) proporcionan mejores resultados cuando se incorporan a la composición de tinta mediante disolventes intermedios (tales como gamma-butirolactona, o carbonato de propileno) y las composiciones de tinta resultantes presentan propiedades reológicas mejoradas.

50 Una ventaja adicional de los pigmentos de la invención es que su elucidación estructural es incluso más difícil, proporcionando por tanto mayor seguridad contra la falsificación. Como estos compuestos consisten en un complejo de rutenio doble, para falsificarlo sería necesario determinar primero que es una sal compleja, y no sólo un complejo de Ru(II) simple con ligandos diferentes, después la estructura de los dos iones de rutenio y también la proporción de cada ion en la sal mixta.

Por tanto, en un primer aspecto la invención se refiere a una sal mixta de dos iones de complejo de rutenio(II) con cargas de signo contrario que comprenden ligandos heterocíclicos quelantes a través de N. En cada ion de complejo de Ru(II), el átomo de rutenio está coordinado a varios ligandos, que pueden ser idénticos, similares o diferentes. Uno de los iones de complejo de Ru (II) tiene una carga positiva, mientras que el otro tiene una carga negativa, de manera que la carga total del pigmento resultante es neutra.

Dichas sales mixtas de Ru(II) muestran propiedades luminiscentes y pueden por tanto usarse como pigmentos asegurados.

Según un segundo aspecto, la invención se refiere a una composición de tinta que comprende al menos un pigmento luminiscente de la invención y un vehículo.

Un tercer aspecto es un documento de seguridad o bien asegurado que comprende un pigmento luminiscente o una composición de tinta de la invención.

Un cuarto aspecto se refiere al uso de los pigmentos luminiscentes o composiciones de tinta de la invención para proporcionar una marca en un documento o bien para su identificación posterior. Los pigmentos o composiciones de tinta de la invención pueden incorporarse durante la fabricación del material usado para realizar el documento o bien, pueden formar parte de un aditivo sólido o semisólido que se añade al documento o bien, o pueden formar parte de uno o más de los colorantes de seguridad en o sobre el documento o bien.

Los pigmentos de la invención pueden usarse para realizar mezclas y combinaciones ilimitadas de los mismos para producir características luminiscentes específicas, y la complejidad aumentada para elucidar su estructura hace incluso más difícil para un falsificador falsificar documentos de seguridad o bienes asegurados que comprenden dichos pigmentos.

Breve descripción de las figuras

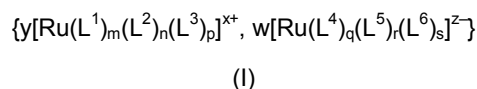
Las figuras 1-3 muestran una comparación de medidas de desviación de cambio de fase en documentos impresos con una tinta que comprende un pigmento luminiscente de sal mixta descrito en la presente invención, frente a documentos impresos con una tinta que comprende el pigmento precursor correspondiente basado en un complejo de rutenio (II) que comprende ligandos heterocíclicos quelantes y un contraión simple, como los descritos en el documento EP 1616929, después de realizarse varias pruebas de resistencia química y física.

Descripción detallada de la invención

Los ligandos en los complejos de la presente invención representan ligandos coordinantes a través N, es decir ligandos que están coordinados al átomo de Ru a través de átomos de nitrógeno. Según la presente invención, el término "quelante a través de N" o "coordinante a través de N" se refiere a ligandos o grupos que están coordinados al átomo de Ru sólo a través de átomo(s) de nitrógeno.

En una realización particular de la presente invención, por lo menos dos ligandos en cada ion de complejo de Ru(II) son ligandos heterocíclicos quelantes a través de N.

Según una realización particular, el pigmento de la invención tiene fórmula (I):



en la que

cada L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 y L^6 está seleccionado independientemente de ligandos coordinantes a través de N monodentados, bidentados o tridentados que están coordinados al átomo de Ru sólo a través de átomo(s) de nitrógeno;

x, y, w y z están seleccionados independientemente de 1, 2, 3, 4, 5, 6 o un divisor de los mismos, con la condición de que $x \cdot y = w \cdot z$;

m, n, p, q, r y s están seleccionados independientemente de 0, 1, 2 o 3, de manera que cada átomo de Ru(II) está hexacoordinado;

o un solvato del mismo.

El valor de x, y, w y z (o un múltiplo de estas cifras) se determina inequívocamente por la estructura química y carga eléctrica de los ligandos seleccionados y la carga eléctrica 2+ del átomo metálico Ru(II) central. El valor de $x \cdot y$ es igual al valor de $w \cdot z$, de manera que el complejo de fórmula (I) es neutro (i.e. su carga global es cero).

Preferiblemente, cada ion de complejo de Ru(II) contiene dos o menos ligandos coordinantes a través de N monodentados, es decir, cero, uno o dos ligandos coordinantes a través de N monodentados. Preferiblemente por lo menos dos ligandos en cada ion de complejo de Ru(II) son ligandos heterocíclicos quelantes a través de N. El valor de $m+n+p$ y el valor de $q+r+s$ será 2, 3 o 4, dependiendo de si los ligandos L^1-L^6 representan ligandos monodentados, bidentados o tridentados. En una realización de la invención, L^1-L^3 y L^4-L^6 están seleccionados de ligandos coordinantes a través de N bidentados y tridentados. En ese caso el valor de $m+n+p$ será 2 (L^1-L^3 tridentados) o 3 (L^1-L^3 bidentados) y el valor de $q+r+s$ será 2 (L^4-L^6 tridentados) o 3 (L^4-L^6 bidentados).

Preferiblemente, L^1-L^6 están seleccionados todos de ligandos coordinantes a través de N bidentados. Más preferiblemente, L^1-L^6 están seleccionados todos de ligandos heterocíclicos quelantes a través de N bidentados.

10 Ligandos coordinantes a través de N monodentados, bidentados y tridentados se refieren a moléculas o iones que pueden tomar respectivamente uno, dos y tres sitios de coordinación del núcleo metálico de Ru(II).

En una realización particular, los ligandos coordinantes a través de N monodentados están seleccionados de ligandos aniónicos, tales como isotiocianato (NCS), y ligandos neutros. Los ligandos neutros están seleccionados preferiblemente de moléculas heterocíclicas, más preferiblemente moléculas heterocíclicas de 5 a 10, o de 5 a 6 miembros, tales como pirazol, triazol, tetrazol, piridina, pirazina, azepina, bencimidazol, benzotiazol, isotiazol, imidazol, indol, piperidina, piperazina, purina, quinolina, tiadiazol, oxazolina, isoxazolina, tiazolina, y morfolina. En una realización particular, los ligandos coordinantes a través de N monodentados están seleccionados de isotiocianato y piridina.

20 El término "heterocíclico" en el contexto de la invención se refiere a un grupo heterocíclico estable de 5 a 32, preferiblemente de 5 a 24 o de 5 a 18 miembros, que consiste de átomos de carbono y desde uno hasta seis, preferiblemente 1, 2 o 3, heteroátomos seleccionados del grupo que consiste en nitrógeno, oxígeno y azufre. La expresión "grupo heterocíclico de 5 a 32 miembros" tal como se usa en el presente documento significa un radical heterocíclico que tiene un esqueleto de desde 5 hasta 32 átomos. Para los propósitos de esta invención, el heterociclo puede ser un sistema de anillos monocíclico, bicíclico, tricíclico o tetracíclico, que puede incluir sistemas de anillos unidos o condensados; y el radical heterocíclico puede estar parcial o completamente saturado o ser aromático (heteroarilo). Ejemplos de grupos heterocíclicos incluyen, pero no se limitan a, pirazol, triazol, tetrazol, piridina, pirazina, azepina, bencimidazol, benzotiazol, isotiazol, imidazol, indol, piperidina, piperazina, purina, quinolina, tiadiazol, oxazolina, isoxazolina, tiazolina, morfolina, biperidina, biperazina, terpiridina, fenantrolina, batofenantrolina, bisoxazolina, bistiazolina, bisquinolina, bisoquinolina, quinolinilpiridina, quinolinilfenantrolina y similares. Estos ligandos heterocíclicos pueden estar opcionalmente sustituidos.

35 Los grupos mencionados anteriormente pueden estar opcionalmente sustituidos en una o más posiciones disponibles con uno o más grupos adecuados tales como OR' , O^- , SR' , SOR' , SO_2R' , OSO_2R' , SO_3R' , SO_3^- , NO_2 , $N(R')_2$, $N(R')_3^+$, $N(R')COR'$, $N(R')SO_2R'$, CN , halógeno, COR' , CO_2R' , CO_2^- , $OCOR'$, OCO_2R' , $OCONHR'$, $OCON(R')_2$, $CONHR'$, $CON(R')_2$, alquilo C_1-C_{18} sustituido o no sustituido, alqueno C_2-C_{12} sustituido o no sustituido, alquino C_2-C_{12} sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, y grupo heterocíclico sustituido o no sustituido, en el que cada uno de los grupos R' está seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C_1-C_{18} sustituido o no sustituido, alqueno C_2-C_{12} sustituido o no sustituido, alquino C_2-C_{12} sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, y grupo heterocíclico sustituido o no sustituido. Cuando tales grupos están a su vez sustituidos, los sustituyentes pueden elegirse de la lista anterior.

40 En otra realización particular de la invención, los ligandos coordinantes a través de N bidentados y tridentados están seleccionados de ligandos heterocíclicos quelantes a través de N.

Según la presente invención, un "ligando heterocíclico quelante a través de N" es una molécula heterocíclica o ion tal como se definió anteriormente que puede realizar coordinación química a un metal ocupando dos (bidentado) o tres (tridentado) sitios de coordinación en el núcleo metálico de rutenio (II) mediante coordinación al metal sólo a través de átomo(s) de N. En el caso de ligandos heterocíclicos quelantes a través de N, el grupo heterocíclico es preferiblemente un grupo heterocíclico de 10 a 18, más preferiblemente de 12 a 18 miembros. Ejemplos de "ligandos heterocíclicos quelantes a través de N" bidentados o tridentados incluyen, pero no se limitan a, ligandos que comprenden un anillo heterocíclico seleccionado de pirazol, triazol, tetrazol, piridina, pirazina, azepina, bencimidazol, benzotiazol, isotiazol, imidazol, indol, piperidina, piperazina, purina, quinolina, tiadiazol, oxazolina, isoxazolina, tiazolina, o morfolina; tales como biperidina, biperazina, terpiridina, fenantrolina, batofenantrolina, bisoxazolina, bistiazolina, bisquinolina, bisoquinolina, quinolinilpiridinas, quinolinilfenantrolinas y similares. Estos ligandos heterocíclicos quelantes a través de N pueden estar opcionalmente sustituidos.

55 En una realización particular, el ligando heterocíclico quelante a través de N es un ligando azaaromático policíclico, concretamente es un sistema aromático bicíclico, tricíclico o tetracíclico que contiene N. Ejemplos de "ligandos quelantes azaaromáticos policíclicos" incluyen, pero no se limitan a, biperidinas, biperazinas, biperimidinas, terpiridinas, fenantrolinas, batofenantrolinas, bisquinolinas, bisoquinolinas, quinolinilpiridinas, quinolinilfenantrolinas, piraziniltiazoles, piridiltiazoles, pirazinilimidazoles, piridilimidazoles y similares.

Según una realización preferida, los ligandos heterocíclicos quelantes a través de N están seleccionados de 2,2'-bipiridina, 1,10-fenantrolina y batofenantrolina(4,7-difenil-1,10-fenantrolina) opcionalmente sustituidos.

La expresión "alquilo C₁-C₁₈" se refiere a un radical hidrocarburo lineal o ramificado, cíclico o acíclico, que consiste en átomos de carbono e hidrógeno, que no contiene insaturación, que tiene entre 1 y 18, preferiblemente entre 1 y 12, más preferiblemente entre 1 y 9, átomos de carbono y que está unido al resto de la molécula por un enlace simple, incluyendo por ejemplo y en un sentido no limitativo, metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, t-butilo, n-pentilo, etc. Preferiblemente "alquilo" se refiere a n-nonilo o n-octadecilo.

Los términos "alqueno" y "alquino" se refieren a un radical de cadena de hidrocarburo lineal o ramificada que tiene uno o más enlaces dobles carbono-carbono o uno o más enlaces triples carbono-carbono, respectivamente, y que tiene desde dos hasta doce átomos de carbono, y que está unido al resto de la molécula por un enlace simple. En una realización de la invención el alqueno o el alquino tiene de dos a ocho, de dos a seis, dos o tres átomos de carbono. El enlace doble de un alqueno o el enlace triple de un grupo alquino pueden estar conjugados o no conjugados con otro grupo insaturado. Grupos alqueno adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alqueno tales como vinilo, alilo, butenilo, butadieno o pentadieno. Grupos alquino adecuados incluyen, pero no se limitan a, grupos alquino tales como -CCH, -CH₂CCH, -CCCH₃, -CH₂CCCH₃.

El término "arilo" se refiere a un grupo aromático que tiene entre 6 y 24, preferiblemente entre 6 y 18, más preferiblemente entre 6 y 16, incluso más preferiblemente entre 6 y 10 átomos de carbono, que comprende 1, 2, 3 o 4 anillos aromáticos, unidos por medio de un enlace carbono-carbono o condensados, incluyendo por ejemplo y en un sentido no limitativo, fenilo, naftilo, difenilo, indenilo, antrilo, fenantrilo, pirenilo, etc. Preferiblemente "arilo" se refiere a fenilo.

El término "halógeno" se refiere a bromo, cloro, yodo o flúor.

Según una realización particular, los ligandos heterocíclicos quelantes a través de N están seleccionados independientemente de ligandos que comprenden un grupo heterocíclico parcialmente saturado o completamente insaturado de 10 a 18, preferiblemente de 12 a 14 miembros, que, además de los átomos de nitrógeno de coordinación, puede contener opcionalmente un heteroátomo adicional seleccionado de N, O y S y puede estar opcionalmente sustituido con uno o más sustituyentes seleccionados de OR', O⁻, SR', SOR', SO₂R', OSO₂R', SO₃R', SO₃⁻, NO₂, N(R')₂, N(R')₃⁺, N(R')COR', N(R')SO₂R', CN, halógeno, COR', CO₂R', CO₂⁻, OCOR', OCO₂R', OCONHR', OCON(R')₂, CONHR', CON(R')₂, alquilo C₁-C₁₈ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, alquino C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, y grupo heterocíclico sustituido o no sustituido, en el que cada uno de los grupos R' está seleccionado independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo C₁-C₁₈ sustituido o no sustituido, alqueno C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, alquino C₂-C₁₂ sustituido o no sustituido, arilo sustituido o no sustituido, y grupo heterocíclico sustituido o no sustituido. Cuando tales grupos están a su vez sustituidos, los sustituyentes pueden elegirse de la lista anterior.

En una realización preferida, L¹, L², L³, L⁴, L⁵ y L⁶ están seleccionados independientemente de isotiocianato y piridina, 2,2'-bipiridina, 2,2'-bipirazina, 2,2',6',2"-terpiridina, 2,2'-bisquinolina, 2,2'-bisisoquinolina, 1,10-fenantrolina y batofenantrolina opcionalmente sustituidos. En una realización particular, estos grupos pueden estar opcionalmente sustituidos con -SO₃⁻, CO₂⁻, NHMe₂⁺, NO₂, metilo, fenilo, nonilo, octadeciloxilo, octadecanamida, sulfonatofenilo o carboxilatofenilo.

En una realización preferida adicional, L¹, L², L³, L⁴, L⁵ y L⁶ están seleccionados independientemente de isotiocianato, piridina, 2,2'-bipiridina, 4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina, 4,4'-disulfonato-2,2'-bipiridina, 4,4'-di(sulfonatofenil)-2,2'-bipiridina, 2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato, 2,2'-bipiridin-4,4'-di(4-carboxilatofenilo), 1,10-fenantrolina, N-1,10-fenantrolin-5-iloctadecanamida, 5-octadecanoxi-1,10-fenantrolina, N,N,N-trimetil-1,10-fenantrolin-5-amonio, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina, 4,7-di(4-carboxilatofenil)-1,10-fenantrolina y 2,6-di(8'-quinolinil)piridina.

En una realización particular, los iones de complejos de rutenio (II) con cargas de signo contrario que comprenden ligandos heterocíclicos quelantes a través de N de la invención están seleccionados de:

- {2[Ru(2,2'-bipiridina)₃]²⁺, [Ru(2,2'-bipiridin-4,4'-disulfonato)₃]⁴⁻},
- {[Ru(1,10-fenantrolina)₃]²⁺, [Ru(2,2'-bipiridina)(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato)₂]²⁻},
- {2[Ru(4,7-difenil-1,10-fenantrolina)₃]²⁺, [Ru(2,2'-bipiridin-4,4'-dicarboxilato)₃]⁴⁻},
- {2[Ru(2,2'-bipiridina)₃]²⁺, [Ru(4,7-di(4-sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina)₃]⁴⁻},
- {2[Ru(4,4'-dinonil-2,2'-bipiridina)₃]²⁺, [Ru(4,7-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina)₃]⁴⁻},
- {2[Ru(1,10-fenantrolina)₃]²⁺, [Ru(4,7-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina)₃]⁴⁻},

o un solvato de los mismos.

Los pigmentos de la invención pueden estar en forma de solvatos. El término "solvato" según esta invención se entiende como que significa cualquier forma del pigmento según la invención que tiene una o varias otras moléculas (más probablemente un disolvente polar) unidas al mismo mediante un enlace no covalente. Ejemplos de tales solvatos incluyen hidratos y alcoholatos, por ejemplo metanolatos. En una realización particular el solvato es un hidrato. La preparación de solvatos puede llevarse a cabo por métodos conocidos en la técnica.

Los pigmentos de la presente invención que presentan una estructura de ion de complejo de rutenio doble pueden prepararse mediante co-precipitación de los dos complejos de rutenio (II) correspondientes con cargas de signo contrario. Los complejos de Ru(II) iniciales y sus procedimientos de preparación se conocen en la técnica (por ejemplo, los documentos EP 1616929, WO 2003/002974). Los expertos en la técnica también conocen técnicas de co-precipitación. En una realización particular, los pigmentos de la presente invención se preparan mezclando una disolución de un primer complejo simple de Ru(II) con un contraión simple (por ejemplo, haluro, hexafluorofosfato, perclorato o alcanosulfonato) y una disolución de un segundo complejo de Ru(II) con un contraión simple (por ejemplo metal alcalino, amonio o tetraalquilamonio) para formar una sal mixta de dos iones de complejo de rutenio (II) con cargas de signo contrario. En una realización particular, el procedimiento de co-precipitación se realiza en agua; o en un disolvente soluble en agua, tal como metanol o etanol; o en un disolvente halogenado, tal como cloroformo o cloruro de metileno; o en mezclas de los mismos.

La presente invención proporciona un rendimiento mejorado del pigmento de la invención cuando se incorpora en tintas de seguridad. Por tanto, un objeto adicional de la presente invención es una composición de tinta que comprende un pigmento según la presente invención y un vehículo.

Con respecto a esto, se ha encontrado que los pigmentos de la invención sólo son muy solubles en un número pequeño de disolventes, tales como carbonato de propileno y γ -butirolactona. Dichos disolventes son compatibles con formulaciones usadas para imprimir billetes de banco (por ejemplo UV o pantalla en base de solvente). La señal que se produce por los pigmentos de la invención ha mostrado ser perfectamente estable en las tintas y también en impresiones secas.

Por el contrario, los inventores encontraron que los complejos de Ru(II) precursores con contraiones simples, tales como aquellos descritos en el documento EP 1616929, o bien son difíciles de incorporar en tintas de UV ya que son solubles en disolventes altamente polares, lo que significa una fuerte restricción en cuanto a la formulación y una reducción del rendimiento de la tinta (por ejemplo en cuanto al secado), o bien el procedimiento de incorporación es bastante largo. Adicionalmente, en algunos casos las tintas resultantes mostraron un color naranja mucho más pronunciado que las preparadas con los complejos de Ru(II) dobles de la invención, lo que es una clara desventaja para la formulación de tintas casi incoloras.

Además, la estabilidad química y fotoquímica de la señal resultante a partir de los pigmentos de la invención en impresiones secas está altamente mejorada en comparación con la estabilidad química y fotoquímica de impresiones realizadas con tintas basadas en complejos de Ru(II) simples con ligandos quelantes y contraiones simples. Tal como se muestra en las figuras 1-3, mediciones de cambio de fase en documentos impresos con una tinta que comprende un pigmento de sal de complejos de la invención mostraron valores menos dispersos que los correspondientes complejos de rutenio(II) simples, como los descritos en el documento EP 1616929, después de varias pruebas de envejecimiento artificial. Estas pruebas incluyeron tratamiento con disolventes habituales o resistencia a disoluciones a base de agua (tales como lavado, jabón, hidróxido de sodio,...) incluso a alta temperatura.

Las pruebas n.º 20, 21 y 22 en las figuras 1-3 demuestran que la estabilidad a la luz de la señal en impresiones secas realizadas con tintas a base de los pigmentos de la presente invención también puede mejorar. En comparación con impresiones realizadas con tintas a base de los correspondientes complejos de Ru(II) simples, la estabilidad a la luz con los complejos de Ru(II) dobles de la invención aumenta por lo menos en un factor de cinco.

Por tanto, los pigmentos de la invención proporcionan estabilidad mejorada a varias perturbaciones externas físicas o químicas a las que los artículos y bienes asegurados se exponen habitualmente.

Los pigmentos de la invención pueden incorporarse en diferentes clases de tintas, incluyendo fluorescentes, fosforescentes, termocrómicas, fotocromáticas o tintas ópticamente variables. Preferiblemente, los pigmentos de la invención se incorporan en tintas ópticamente variables, es decir tintas que presentan dos colores diferentes dependiendo del ángulo al que se observen.

El término "composición de tinta" o "tinta" es bien conocido en la técnica y se refiere a una composición adecuada para la impresión de tinta en un sustrato. El experto en la materia puede determinar los vehículos y/o aditivos adecuados para una composición de tinta a la vista del tipo de tinta y de la técnica de impresión utilizada.

Las composiciones de tinta de la invención pueden prepararse mediante métodos convencionales conocidos por los expertos en la técnica. En una realización particular, la composición de tinta se prepara mediante incorporación de un pigmento de la invención, o una disolución del mismo, en una composición de tinta conocida o preparada anteriormente. En una realización, la composición de tinta se prepara mediante incorporación de un pigmento de la

invención, o una disolución del mismo, en una tinta ópticamente variable. En una realización particular, el pigmento de la invención se incorpora en una tinta ópticamente variable como una disolución en carbonato de propileno o en γ -butirolactona.

- 5 En una realización particular, la composición de tinta comprende un pigmento de la invención a una concentración de menos del 5 % del peso de la tinta. Preferiblemente, a una concentración de desde aproximadamente el 0,02 % hasta aproximadamente el 5 %, más preferiblemente desde aproximadamente el 0,05 % hasta el 3 %, incluso más preferiblemente desde aproximadamente el 0,05 % hasta el 1 % del peso de la tinta.

La composición de tinta puede comprender dos o más pigmentos de la invención de manera que produce características de luminiscencia específicas, aumentando la seguridad del documento o bien.

- 10 La composición de tinta de la invención puede usarse en procedimientos de impresión offset, calcográfica, por huecogrado, litográfica, flexográfica, por chorro de tinta o serigráfica. Cada procedimiento tiene requisitos establecidos por el tipo de procedimiento de impresión empleado. El tamaño de partícula, vehículos, aditivos y métodos de formulación adecuados para cada procedimiento de impresión pueden seleccionarse por un experto en la técnica.

- 15 El término "vehículo de tinta" es bien conocido en la técnica y se refiere a un vehículo en el que el/los pigmento(s) se incorporan para formar la tinta, i.e. el medio que transporta las partículas de pigmento(s). Puede usarse cualquier vehículo de tinta adecuado, incluyendo vehículos orgánicos o acuosos y combinaciones de los mismos, para preparar las composiciones de tinta de la presente invención. Ejemplos de vehículos orgánicos adecuados incluyen alcoholes, aldehídos, cetonas, éteres, ésteres, nitrilos y amidas. Puede usarse un disolvente orgánico puro o una
20 mezcla que contiene uno o más de estos disolventes como vehículo. El vehículo de tinta puede comprender agua además de uno o más de los disolventes orgánicos mencionados anteriormente. Puede usarse cualquier cantidad adecuada de vehículo de tinta. Normalmente el vehículo está en una cantidad de desde aproximadamente el 50 % hasta aproximadamente el 99 % en peso, preferiblemente en una cantidad de desde aproximadamente el 80 % hasta aproximadamente el 97 % en peso, de la composición.

- 25 Las composiciones de tinta de la presente invención pueden incluir aditivos adicionales, tales como resinas, electrolitos, agentes de ajuste del pH, humectantes, lubricantes, solubilizantes, tensioactivos, agentes dispersantes, biocidas o desespumantes.

- 30 Las composiciones de tinta de la presente invención pueden prepararse mediante cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica. Por ejemplo, los componentes pueden combinarse y mezclarse en una mezcladora o máquina de combinación adecuadas.

En un aspecto adicional, la invención se refiere a un documento de seguridad o bien asegurado que comprende un pigmento según la invención.

- 35 En el contexto de la presente invención la expresión "bien asegurado" se refiere a cualquier artículo que se desee asegurar, incluyendo documentos de identificación tales como tarjetas de identidad, pasaportes, pases y similares, y documentos valiosos tales como cheques, pagarés, billetes de banco, certificados y similares. Según la presente invención, un documento de seguridad también se refiere a material a granel o papel de seguridad aún no en circulación, precursor del documento de valor.

- 40 En una realización particular, el documento de seguridad o bien asegurado está seleccionado de papel de seguridad, un sobre, un cheque, un pagaré, un billete de banco, una tarjeta de identidad, un pasaporte, un ticket, un sello, un pase y un certificado.

- 45 Los documentos de seguridad o bienes asegurados también pueden incorporar dos o más pigmentos según la invención, en lugar de sólo uno, con el fin de producir características de luminiscencia específicas, aumentando por tanto la dificultad de falsificar el documento o bien. En una realización particular, cada uno de dichos dos o más pigmentos se pone individualmente en una parte específica del documento o bien de seguridad. En otra realización, dichos dos o más pigmentos se incorporan en la misma parte del documento de seguridad o bien asegurado, es decir en forma de una mezcla o combinación de pigmentos.

- 50 Un aspecto adicional se refiere al uso de los pigmentos o composiciones de tinta de la invención en aplicaciones de autenticación y seguridad de documentos. En una realización, se usan para proporcionar una marca en un documento de seguridad o bien asegurado para su identificación posterior. De esta manera, los pigmentos o composiciones de tinta de la invención pueden usarse para codificar o validar un documento de seguridad o bien asegurado.

Los pigmentos o composiciones de tinta pueden incorporarse en el documento de seguridad o bien asegurado:

(i) durante la fabricación del material usado para realizar el documento o bien, tal como el soporte de papel o plástico usado para realizar dicho documento o bien, o

(ii) como parte de un aditivo sólido o semisólido añadido al documento o bien, o

(iii) como parte de uno o más de los colorantes de seguridad usados en o sobre el artículo o bien.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento o método para proporcionar una marca en un documento de seguridad o bien asegurado que comprende aplicar un pigmento o una composición de tinta según la presente invención sobre dicho documento de seguridad o bien asegurado. En una realización particular, el pigmento o composición de tinta se aplica durante la fabricación del material usado para realizar el documento o bien, o como parte de un aditivo sólido o semisólido añadido al documento o bien, o como parte de uno o más de los colorantes de seguridad usados en el artículo o bien.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento o método para identificar documentos de seguridad o bienes asegurados que comprenden marcas formadas usando los pigmentos o composiciones de tinta de la invención. Dicho procedimiento o método comprende someter los documentos de seguridad o bienes asegurados a radiación de excitación que tiene una longitud de onda de desde 190 nm hasta 550 nm; leer dichas marcas mediante la detección de radiación luminiscente de dichas marcas; e identificar dichos documentos de seguridad o bienes asegurados en respuesta a la lectura de dichas marcas.

La presente invención se explicará con más precisión en los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que la presente invención no se limita a tales ejemplos.

Ejemplos

Los pigmentos de la presente invención que consisten en una estructura de ion de complejo de rutenio doble pueden prepararse mediante co-precipitación de los dos complejos de rutenio(II) correspondientes con cargas de signo contrario. Los complejos de Ru(II) de partida son conocidos en la técnica o pueden prepararse por métodos conocidos en la técnica (por ejemplo, los documentos EP 1616929, WO 2003/002974).

Procedimiento general de síntesis de los pigmentos de la invención

Los pigmentos de sal de la invención pueden prepararse mediante cualquiera de los siguientes procedimientos:

Procedimiento general A

Se disuelve en metanol un primer complejo de Ru(II) que comprende ligandos heterocíclicos quelantes y se añade agua. Se retira el precipitado resultante (si hay) mediante filtración seguido de lavado con agua. Si no aparece precipitado, entonces se añade agua a la disolución inicial.

Se disuelve en agua un segundo complejo de Ru(II) que comprende ligandos heterocíclicos quelantes. Se añade gota a gota la disolución resultante a la disolución del primer complejo de Ru(II) en agua/metanol con agitación. Se enfría la disolución resultante y se separa el precipitado formado mediante filtración y se lava con agua fría. Se seca el pigmento resultante a vacío o por liofilización.

Procedimiento general B

Se añade gota a gota una disolución de un primer complejo de Ru(II) que comprende ligandos heterocíclicos quelantes en agua a la disolución de un segundo complejo de Ru(II) que comprende ligandos heterocíclicos quelantes en metanol. Después, se añade gota a gota agua destilada y desionizada con agitación. Se agita la mezcla resultante durante unos pocos minutos más y se filtra el precipitado formado y se lava con agua fría. Se seca el pigmento sólido resultante a vacío.

Los siguientes pigmentos de sal mixta pueden prepararse siguiendo cualquiera de los procedimientos mencionados anteriormente.

Ejemplo 1: $\{2[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridin-4,4'}\text{-disulfonato})_3]^{4-}\}$.

Este compuesto, o un solvato del mismo, puede prepararse mezclando una disolución de $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})_3]\text{Cl}_2$ en metanol o agua/metanol y una disolución de $\text{Na}_4[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridin-4,4'}\text{-disulfonato})_3]$ en agua, tal como se describe en los procedimientos generales A y B.

Ejemplo 2: $\{[\text{Ru}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})(2,2'\text{-bipiridin-4,4'}\text{-dicarboxilato})_2]^{2-}\}$.

Este compuesto, o un solvato del mismo, puede prepararse mezclando una disolución de $[\text{Ru}(1,10\text{-fenantrolina})_3]\text{Cl}_2$ en metanol o agua/metanol y una disolución de la sal de sodio o potasio de $[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina})(2,2'\text{-bipiridin-4,4'}\text{-dicarboxilato})_2]^{2-}$ en agua, tal como se describe en los procedimientos generales A y B.

Ejemplo 3: $\{2[\text{Ru}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina-4,4'}\text{-dicarboxilato})_3]^{4-}\}$.

5 A una disolución de $[\text{Ru}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolina})_3]\text{Cl}_2$ (4,437 g) en metanol de calidad HPLC (300 ml) y agua purificada (450 ml) se añadió, con agitación, $\text{Na}_4[\text{Ru}(2,2'\text{-bipiridina-4,4'-dicarboxilato})_3]$ (1,638 g). Precipitó un producto, el cual se aisló mediante filtración a través de una placa de vidrio sinterizado n.º 4 y se lavó con agua purificada. El producto resultante se secó en un desecador a vacío sobre pentóxido de fósforo durante 12 h, dando lugar al producto del título (5,360 g, 99,5 %).

RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6): 8,67 (s, 6 H), 8,47 (d, 12 H), 8,28 (s, 12 H), 7,89 (d, 12 H), 7,70-7,49 (m, 66 H), 7,50 (d, 6 H).

FT-IR (KBr): 2990, 2888, 1614, 1544, 1407, 1364, 770, 703.

10 Análisis elemental calculado para $\text{C}_{180}\text{H}_{114}\text{N}_{18}\cdot 8\text{H}_2\text{O}\cdot 3,5\text{CH}_3\text{COCH}_3$: C, 68,38; H, 4,54; N, 7,50; Encontrado: C, 68,40; H, 4,52; N, 7,50.

Parámetros espectroscópicos y fotofísicos (carbonato de propileno, 25 °C):

| $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}$ | $\Phi_{\text{em}}^{\text{D}}$ | τ/ns ($\alpha_i/\%$) | τ_M/ns |
|--|--|-------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 280 (302300); 465 (77322) | 620 | 0,18 | 133 (9); 562 (91) | 522 |

Ejemplo 4: $\{2[\text{Ru}(4,4'\text{-dinonil-2,2'-bipiridina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(4,7\text{-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina})_3]^{4+}\}$.

15 A una disolución de $[\text{Ru}(4,4'\text{-dinonil-2,2'-bipiridina})_3]\text{Cl}_2$ (5026 g) en cloroformo de calidad HPLC (1 l) se añadió, con agitación, una disolución de $\text{Na}_4[\text{Ru}(4,7\text{-disulfonatofenil-1,10-fenantrolina})_3]$ (3,336 g) en agua purificada (250 ml). Se agitaron las dos fases durante 2 h y después se separó la fase acuosa. La fase de cloroformo se lavó con agua purificada (250 ml) y después se concentró a presión reducida hasta un volumen de 500 ml. Después, se añadió acetato de etilo (1,5 l) y se formó un precipitado, el cual se aisló mediante filtración a través de una placa de vidrio sinterizado n.º 4 y se lavó con acetato de etilo. EL producto resultante se secó en un horno a vacío a 50 °C durante 12 h, dando lugar al producto del título (5,015 g, 66 %).

20 RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6): 8,56 (s, 12 H), 8,44 (m, 6 H), 8,31 (s, 6 H), 8,10 (s, 6 H), 8,01 (m, 6 H), 7,84-7,70 (m, 18 H), 7,67 (d, 12), 7,29 (m, 12 H), 2,81 (t, 24 H), 1,69 (m, 24 H), 1,38-1,16 (m, 144 H), 0,83 (m, 36 H).

FT-IR (KBr): 2924, 2853, 1616, 1469, 1420, 1201, 1121, 1032, 621.

Análisis elemental calculado para $\text{C}_{240}\text{H}_{306}\text{N}_{18}\text{S}_6\cdot 8,5\text{H}_2\text{O}$: C, 65,81; H, 7,45; N, 5,76; S, 4,39; Encontrado: C, 65,83; H, 7,26; N, 5,78; S, 4,36.

25 Parámetros espectroscópicos y fotofísicos (carbonato de propileno, 25 °C):

| $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}$ | $\Phi_{\text{em}}^{\text{D}}$ | τ/ns ($\alpha_i/\%$) | τ_M/ns |
|--|--|-------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 286 (300500); 463 (66900) | 620 | 0,16 | 272 (58); 655 (42) | 433 |

Ejemplo 5: $\{2[\text{Ru}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(4,7\text{-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina})_3]^{4+}\}$

30 A una disolución de $[\text{Ru}(1,10\text{-fenantrolina})_3]\text{Cl}_2\cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (4,72 g) en una mezcla de disolventes que comprende 150 ml de agua y 45 ml de etilenglicol se añadió, con agitación, $\text{Na}_4[\text{Ru}(4,7\text{-disulfonatofenil-1,10-fenantrolina})_3]$ (5,982 g). Precipitó un producto, el cual se aisló mediante filtración a través de una placa de vidrio sinterizado n.º 4 y se lavó con agua purificada. Después, el producto se disolvió en una mezcla de metanol:acetonitrilo:acetona 7:2:1 (120 ml) y se filtró. El filtrado se añadió gota a gota a un éter dietílico (500 ml) con agitación. Los precipitados resultantes se aislaron mediante filtración a través de una placa de vidrio sinterizado n.º 4 y se lavó con una mezcla de acetona:éter dietílico 1:1. El producto resultante se secó en un horno a vacío a 40 °C durante 12 h, dando lugar al producto del título (5,175 g, 55,4 %).

35 RMN de ^1H (300 MHz, DMSO-d_6): 8,80 (d, 12 H), 8,47-8,38 (m, 18 H), 8,11 (m, 6 H), 8,10 (d, 12 H), 7,94 (m, 12), 7,89-7,59 (m, 30 H).

FT-IR (KBr): 3424, 3059, 1626, 1426, 1411, 1194, 1124, 1032, 1009, 846, 723, 618.

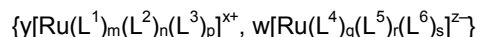
Análisis elemental calculado para $\text{C}_{144}\text{H}_{90}\text{N}_{18}\text{S}_6\cdot 22\text{H}_2\text{O}\cdot 1\text{CH}_3\text{CN}$: C, 53,26; H, 4,15; N, 7,99; S, 6,03; Encontrado: C, 53,25; H, 3,97; N, 7,96; S, 5,90.

40 Parámetros espectroscópicos y fotofísicos (carbonato de propileno, 25 °C):

| $\lambda_{\text{abs}}^{\text{max}}/\text{nm}$ ($\epsilon/\text{M}^{-1}\text{cm}^{-1}$) | $\lambda_{\text{em}}^{\text{max}}/\text{nm}$ | $\Phi_{\text{em}}^{\text{D}}$ | τ/ns ($\alpha_i/\%$) | τ_M/ns |
|--|--|-------------------------------|------------------------------------|--------------------|
| 263 (225000); 448 (64160) | 609 | 0,15 | 213 (51); 648 (49) | 427 |

REIVINDICACIONES

1. Un pigmento luminiscente que consiste en una sal de dos iones de complejo de Ru(II) de cargas de signo contrario que comprenden ligandos heterocíclicos quelantes y que tiene la fórmula (I):



5 (I)

en el que

cada L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 y L^6 está seleccionado independientemente de ligandos coordinantes a través de N monodentados, bidentados o tridentados que están coordinados al átomo de Ru sólo a través de átomo(s) de nitrógeno;

10 x, y, w y z están seleccionados independientemente de 1, 2, 3, 4, 5, 6 o un divisor de los mismos, con la condición de que $x \cdot y = w \cdot z$;

m, n, p, q, r y s están seleccionados independientemente de 0, 1, 2 o 3, de manera que cada átomo de Ru(II) está hexacoordinado;

o un solvato de los mismos.

15 2. Un pigmento luminiscente según la reivindicación 1, en el que los ligandos coordinantes a través de N bidentados y tridentados están seleccionados independientemente de ligandos quelantes a través de N azaaromáticos policíclicos.

3. Un pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L^1 - L^6 están seleccionados independientemente de ligandos heterocíclicos quelantes a través de N bidentados y tridentados.

20 4. Un pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L^1 - L^6 están seleccionados de ligandos coordinantes a través de N bidentados.

5. Un pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 y L^6 están seleccionados independientemente de pirazol, triazol, tetrazol, piridina, pirazina, azepina, bencimidazol, benzotiazol, isotiazol, imidazol, indol, piperidina, piperazina, purina, quinolina, tiadiazol, oxazolina, isoxazolina, 25 tiazolina, morfolina, biperidina, biperazina, biperimidina, terpiridina, fenantrolina, batofenantrolina, bisquinolina, bisisoquinolina, quinolinilpiridina, quinolinilfenantrolina, piraziniltiazol, pirdiltiazol, pirazinilimidazol y pirdilimidazol opcionalmente sustituidos.

6. Un pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 y L^6 están seleccionados independientemente de 2,2'-biperidina, 2,2'-biperazina, 2,2',6',2''-terpiridina, 2,2'-biquinolina, 30 2,2'-bisoquinolina, 1,10-fenantrolina y batofenantrolina opcionalmente sustituidos.

7. Un pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones 5 a 6, en el que los sustituyentes están seleccionados de $-\text{SO}_3^-$, CO_2^- , NHMe_2^+ , NO_2 , metilo, fenilo, nonilo, octadeciloxilo, octadecanamida, sulfonatofenilo y carboxilatofenilo.

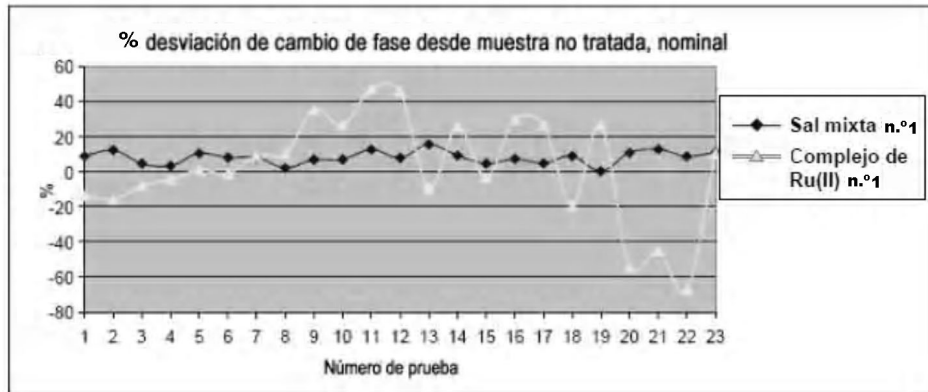
8. Un pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que L^1 , L^2 , L^3 , L^4 , L^5 y L^6 están seleccionados independientemente de 2,2'-biperidina, 4,4'-dinonil-2,2'-biperidina, 2,2'-biperidin-4,4'-disulfonato, 4,4'-di(4-sulfonatofenil)-2,2'-biperidina, 2,2'-biperidin-4,4'-dicarboxilato, 2,2'-biperidin-4,4'-di(4-carboxilatofenil), 1,10-fenantrolina, N-1,10-fenantrolin-5-iloctadecanamida, 5-octadecanoxi-1,10-fenantrolina, N,N,N-trimetil-1,10-fenantrolin-5-amonio, 4,7-difenil-1,10-fenantrolina, 4,7-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina, 4,7-di(4-carboxilatofenil)-1,10-fenantrolina y 2,6-di(8'-quinolinil)piridina.

40 9. Pigmento luminiscente según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, seleccionado de

- $\{2[\text{Ru}(2,2'\text{-biperidina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(2,2'\text{-biperidin-4,4'}\text{-disulfonato})_3]^{4-}\}$,
- $\{[\text{Ru}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(2,2'\text{-biperidina})(2,2'\text{-biperidin-4,4'}\text{-dicarboxilato})_2]^{2+}\}$,
- $\{2[\text{Ru}(4,7\text{-difenil-1,10-fenantrolina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(2,2'\text{-biperidin-4,4'}\text{-dicarboxilato})_3]^{4-}\}$,
- $\{2[\text{Ru}(2,2'\text{-biperidina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(4,7\text{-di(4-sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina})_3]^{4-}\}$,
- 45 - $\{2[\text{Ru}(4,4'\text{-dinonil-2,2'}\text{-biperidina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(4,7\text{-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina})_3]^{4-}\}$,
- $\{2[\text{Ru}(1,10\text{-fenantrolina})_3]^{2+}, [\text{Ru}(4,7\text{-di(sulfonatofenil)-1,10-fenantrolina})_3]^{4-}\}$,

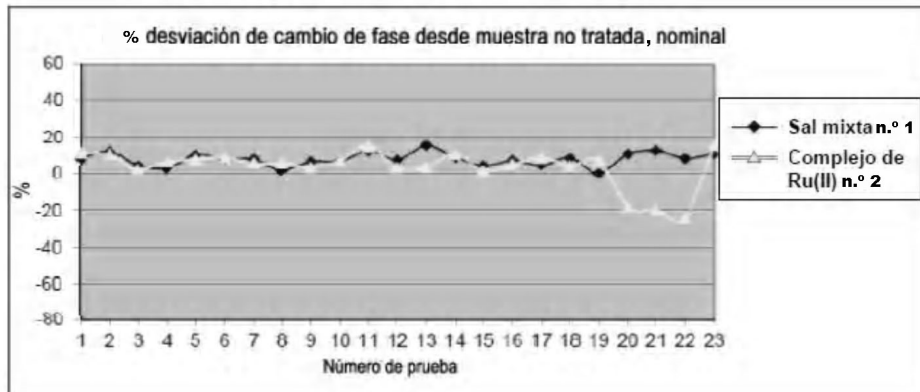
o un solvato de los mismos.

10. Una composición de tinta que comprende un pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 y un vehículo.
11. Una composición de tinta según la reivindicación 10, que es para procedimientos de impresión offset, calcográfica, por huecograbado, litográfica, flexográfica, por chorro de tinta o serigráfica.
- 5 12. Un documento de seguridad o bien asegurado que comprende un pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9.
13. Un documento de seguridad o bien asegurado según la reivindicación 12 que está seleccionado de papel de seguridad, un sobre, un cheque, un pagaré, un billete de banco, una tarjeta de identidad, un pasaporte, un ticket, un sello, un pase y un certificado.
- 10 14. Uso de un pigmento según cualquiera de las reivindicaciones 1-9 para proporcionar una marca en un documento de seguridad o bien asegurado para su identificación posterior.
15. Uso según la reivindicación 14, que comprende incorporar el pigmento sobre el documento de seguridad o bien asegurado:
- (i) durante la fabricación del material usado para realizar el documento o bien, o
- 15 (ii) como parte de un aditivo sólido o semisólido añadido al documento o bien, o
- (iii) como parte de uno o más colorantes de seguridad usados en el artículo o bien.



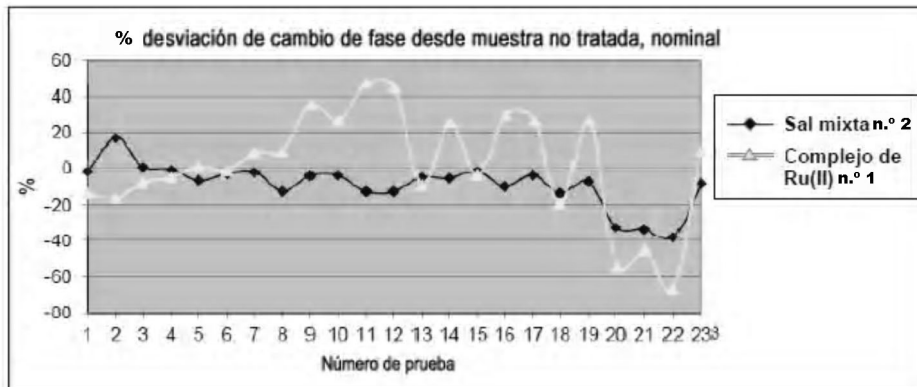
| n.º | Prueba | n.º | Prueba | n.º | Prueba | n.º | Prueba |
|-----|---|-----|-----------------------------------|-----|--|-----|--|
| 1 | Alcohol etílico (95%) | 7 | Acido sulfúrico (5%) | 13 | Peróxido de hidrógeno (5%) | 19 | Prueba de durabilidad con aire calentado |
| 2 | Acetona (pura) | 8 | Hipoclorito de sodio (5%) | 14 | Dietilenglicol (puro) | 20 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 2 (ISO 105-B01) |
| 3 | Xileno (puro) | 9 | Hidróxido de sodio (5%) | 15 | Tetracloroetileno (puro) | 21 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 3 (ISO 105-B01) |
| 4 | Gasolina (intervalo de ebullición 100 - 140°) | 10 | Agua caliente (60°) | 16 | Condensación sintética (DIN 53160) | 22 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 4 (ISO 105-B01) |
| 5 | Acido acético (20%) | 11 | Agua caliente (ebullición) | 17 | Abrasión (prueba de vibración con bolas) | 23 | Prueba de lavadora (80°C) |
| 6 | Acido clorhídrico (5%) | 12 | Polvo de lavado, industrial (95°) | 18 | Resistencia al planchado | | |

Fig. 1



| n.º | Prueba | n.º | Prueba | n.º | Prueba | n.º | Prueba |
|-----|---|-----|-----------------------------------|-----|--|-----|--|
| 1 | Alcohol etílico (95%) | 7 | Acido sulfúrico (5%) | 13 | Peróxido de hidrógeno (5%) | 19 | Prueba de durabilidad con aire calentado |
| 2 | Acetona (pura) | 8 | Hipoclorito de sodio (5%) | 14 | Diétilenglicol (puro) | 20 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 2 (ISO 105-B01) |
| 3 | Xileno (puro) | 9 | Hidróxido de sodio (5%) | 15 | Tetracloroetileno (puro) | 21 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 3 (ISO 105-B01) |
| 4 | Gasolina (intervalo de ebullición 100 - 140°) | 10 | Agua caliente (60°) | 16 | Condensación sintética (DIN 53160) | 22 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 4 (ISO 105-B01) |
| 5 | Acido acético (20%) | 11 | Agua caliente (ebullición) | 17 | Abrasión (prueba de vibración con bolas) | 23 | Prueba de lavadora (80°C) |
| 6 | Acido clorhídrico (5%) | 12 | Polvo de lavado, industrial (95°) | 18 | Resistencia al planchado | | |

Fig. 2



| n.º | Prueba | n.º | Prueba | n.º | Prueba | n.º | Prueba |
|-----|---|-----|-----------------------------------|-----|--|-----|--|
| 1 | Alcohol etílico (95%) | 7 | Acido sulfúrico (5%) | 13 | Peróxido de hidrógeno (5%) | 19 | Prueba de durabilidad con aire calentado |
| 2 | Acetona (pura) | 8 | Hipoclorito de sodio (5%) | 14 | Diethylenglicol (puro) | 20 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 2 (ISO 105-B01) |
| 3 | Xileno (puro) | 9 | Hidróxido de sodio (5%) | 15 | Tetracloroetileno (puro) | 21 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 3 (ISO 105-B01) |
| 4 | Gasolina (intervalo de ebullición 100 - 140°) | 10 | Agua caliente (60°) | 16 | Condensación sintética (DIN 53160) | 22 | Solidez de color a la luz, patrón de lana azul 4 (ISO 105-B01) |
| 5 | Acido acético (20%) | 11 | Agua caliente (ebullición) | 17 | Abrasión (prueba de vibración con bolas) | 23 | Prueba de lavadora (80°C) |
| 6 | Acido clorhídrico (5%) | 12 | Polvo de lavado, industrial (95°) | 18 | Resistencia al planchado | | |

Fig. 3