

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 598 053**

51 Int. Cl.:

B41M 3/14 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **09.09.2013 PCT/EP2013/068570**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.04.2014 WO14048702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.09.2013 E 13765299 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.07.2016 EP 2900478**

54 Título: **Complejo luminiscente de lantánido y artículos y tintas que contienen el complejo luminiscente**

30 Prioridad:

28.09.2012 US 201261707282 P
04.10.2012 WO PCT/EP2012/069666

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.01.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

THOMAS, FRÉDÉRIC y
LAPORTE, CÉCILE

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 598 053 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

Complejo luminiscente de lantánido y artículos y tintas que contienen el complejo luminiscente

Campo de la invención

5 La invención se refiere al campo de los documentos de seguridad, los envases o los objetos de valor y se dirige a mejorar el nivel de seguridad de tales documentos, envases u objetos de valor. La presente invención se refiere preferiblemente a documentos o sustratos a base de papel sobre los que se puede aplicar o imprimir una composición de comprende complejos luminiscentes de lantánido.

Antecedentes de la invención

10 Documentos de seguridad tales como papel moneda, pasaportes o documentos de identidad se están falsificando crecientemente en todo el mundo. Esta situación es un problema muy crítico para los gobiernos y la sociedad en general. Por ejemplo, las organizaciones criminales pueden usar pasaportes o documentos de identidad falsos para el tráfico de seres humanos. A medida que las tecnologías reprográficas se vuelven más y más sofisticadas, se hace aún 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 sobre la economía de los países y también sobre las víctimas del tráfico ilegal que implica documentos falsificados.

Los pasaportes y los documentos de identidad son en general documentos seguros que contienen un gran número de protecciones, tales como hologramas, códigos de barras, datos encriptados, papeles o sustratos específicos, etc. Algunas protecciones son visibles a simple vista (características "abiertas"), otras protecciones son invisibles (características "cubiertas") y su detección requiere un equipo específico.

20 Los documentos relacionados con papel que tienen un interés valioso, tales como billetes de banco, documentos fiduciarios o incluso recientemente diplomas, tales como diplomas de institutos, escuelas universitarias y universidades, están muy sujetos a falsificación. En una universidad o una escuela universitaria o un instituto, por ejemplo, el nivel de seguridad de los diplomas hechos de papel no es suficiente para evitar la reproducción ilegal. Muy a menudo en esos documentos se encuentra como un elemento de control el sello de la escuela universitaria o la universidad o el instituto y finalmente un holograma como medida de seguridad. Sin embargo, los hologramas son más propensos a una reproducción fácil a medida que las técnicas de impresión se vuelven más y más sofisticadas. Esto permite que los falsificadores reproduzcan tales documentos de valor, incluyendo el sello de la escuela universitaria, la universidad o el instituto.

30 A fin de evitar esta desviación, existe una necesidad de encontrar soluciones alternativas para proteger tales documentos, especialmente documentos hechos de papel. Se conocen tintas de seguridad que comprenden compuestos luminiscentes para evitar esta desviación y muy a menudo se usan composiciones de inyección de tinta para proteger documentos de valor.

35 En el documento US 2007/0225402 A1, que se incorpora mediante referencia en la presente memoria en su totalidad, se divulga el uso de una tinta luminiscente ultravioleta, que se imprime en forma de marcas discriminantes sobre el documento. La tinta luminiscente ultravioleta es invisible bajo luz natural, de modo que las marcas discriminantes solo se pueden revelar bajo irradiación con luz UV. Esta tinta luminiscente ultravioleta es útil para aplicar códigos sobre documentos de seguridad tales como pasaportes o billetes de banco. En el documento citado, se usan procedimientos de impresión, incluyendo serigrafía, huecograbado, tipografía e impresión por transferencia, para aplicar las tintas fluorescentes ultravioletas invisibles.

40 Compuestos luminiscentes en forma de pigmento se han usado ampliamente en tintas y otras preparaciones (véase la Patente de EE. UU. N° 6.565.770, el documento WO 2008/033059 A2, el documento WO 2008/092522 A1). Ejemplos de pigmentos luminiscentes se pueden encontrar en ciertas clases de compuestos inorgánicos, tales como los sulfuros, oxisulfuros, fosfatos, vanadatos, granates, espinelas, etc. de cationes no luminiscentes, impurificados con al menos un catión luminiscente elegido de los iones de metales de transición o los iones de tierras raras.

45 Otra clase de compuesto útil para producir luminiscencia en tinta está formada por ciertos complejos metálicos tales como los descritos en el documento WO 2009/005733 A1 y su miembro de la familia US 2009/0000509 A1 o en la Patente de EE. UU. N° 7.108.742, que se incorporan mediante referencia en la presente memoria en su totalidad.

50 Un procedimiento particular para imprimir documentos de seguridad con compuestos luminiscentes, en particular complejos luminiscentes de metales de las tierras raras, es la impresión por inyección de tinta, y más particularmente la impresión por inyección de tinta térmica. Las impresoras por inyección de tinta térmicas usan cartuchos de impresión que tienen una serie de diminutas cámaras calentadas eléctricamente, construidas mediante fotolitografía. Para producir una imagen, la impresora envía un impulso de corriente eléctrica a través de elementos calentadores

5 dispuestos en la parte posterior de cada cámara, provocando una explosión de vapor de agua en la cámara, a fin de formar una burbuja, que impulsa una gotícula de tinta a través de un orificio de la cámara sobre el papel frente a ella (de ahí el nombre comercial Bubblejet® para ciertas impresoras de inyección de tinta). La tensión superficial de la tinta, así como la condensación y así la contracción de la burbuja de vapor, empuja una carga adicional de tinta a la cámara a través de un canal estrecho unido a un depósito de tinta.

La tinta usada es acuosa (es decir, una tinta al agua que comprende pigmentos o colorantes) y el cabezal de impresión generalmente es más económico de producir que el equipo requerido para otras tecnologías de inyección de tinta. Sin embargo, su vida útil es corta, y generalmente se cambia junto con el cartucho de tinta vacío.

10 Un problema importante encontrado con las impresoras de inyección de tinta es el secado de la tinta en las toberas de los cabezales de impresión, que hace que los pigmentos y/o los colorantes formen un depósito sólido que bloquea los orificios para tinta microscópicos. La mayoría de las impresoras evitan este secado al cubrir automáticamente las toberas de los cabezales de impresión con una tapa de caucho cuando la impresora no se está usando. Sin embargo, una pérdida de alimentación brusca o desenchufar la impresora antes de que tenga la tapa del cabezal de impresión puede hacer que el cabezal de impresión se reseque. Además, incluso cuando se tapa - no
15 siendo perfecta esta junta -, a lo largo de un período de varias semanas, la tinta de las toberas se puede resecar y bloquearlas. Una vez que la tinta se empieza a resecar en las toberas, el volumen de las gotículas se ve afectado, la trayectoria de las gotículas puede cambiar o la tobera no puede inyectar tinta en absoluto.

20 En el caso de tintas de inyección de tinta que comprenden complejos de metales de las tierras raras, la estabilidad del complejo en agua es crítica para evitar la obstrucción de las toberas. A fin de evitar el secado prematuro, añadir agua o disolvente, para diluir suficientemente la tinta, es una solución obvia. Sin embargo, la dilución con agua o disolvente reduce la intensidad de luminiscencia (y así la facilidad de detección) del documento de seguridad impreso con esta tinta.

25 Otro problema también encontrado muy frecuentemente cuando se usa tinta que comprende pigmentos luminiscentes cuando se usa, por ejemplo, en una composición de tinta al agua con una impresora de inyección de tinta (usada muy a menudo para imprimir un documento de seguridad o un envase de valor hecho de papel), es su estabilidad así como degradación de la tinta dentro de la tobera de la impresora mediante mecanismos conocidos tales como cogación o precipitación.

30 Aunque los complejos de metales de las tierras raras representarían un modo muy útil de impartir luminiscencia a las tintas para inyección de tinta, el problema del secado de la tinta en las toberas a menudo hace imposible usar los cartuchos de inyección de tinta en su totalidad, y así provoca un incremento del coste de consumo de cartuchos. Esto tiene no sólo un impacto ecológico y de seguridad, debido al problema de "reciclado" provocado por este cartucho "usado", sino también un impacto no despreciable sobre el coste de la impresión.

35 El documento US 2010/0307376 A1, que se incorpora mediante referencia en la presente memoria en su totalidad, se dirige a quelatos de lantánido y documentos de seguridad que contienen quelatos de lantánido, y proporciona diversas ventajas y vence muchas de las desventajas de la técnica anterior, especialmente desventajas resultantes de la estabilidad, el secado prematuro y la cogación.

40 A pesar del considerable interés de tales tintas luminiscentes, el papel que se debe proteger sigue siendo un problema, debido a que no todas las tintas luminiscentes se adherirán a la superficie del papel. Adicionalmente, es más problemático el hecho de que la tinta usada cuando se imprime sobre documentos o artículos de tipo papel no confiere al papel un alto nivel de seguridad. El elemento de seguridad presente en esta tinta cuando se imprime en el papel no se revela completamente o su señal sigue siendo relativamente débil, lo que no permite un reconocimiento completo del documento o los elementos de tipo papel genuinos.

45 Por lo tanto, todavía hay una necesidad de tener una composición al agua específica y seleccionada que permita proporcionar un alto nivel de seguridad cuando se imprima sobre un sustrato de papel, que permita un nivel eficaz de reconocimiento del elemento de seguridad con un perfil luminiscente específico difícil de reproducir comprendido en una composición de tinta al agua y que también evite las desventajas de inestabilidad, cogación y precipitación dentro de la tobera de la impresora de inyección de tinta.

50 Así, existe una necesidad crucial de resolver los susodichos problemas a fin de promover el uso eficaz de tintas para inyección de tinta luminiscentes basadas en complejos de metales de las tierras raras, y por lo tanto de obtener documentos de seguridad correctamente impresos y protegidos durante toda la vida del cartucho de tinta.

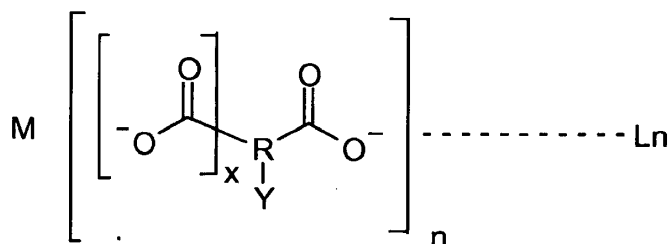
Sumario de la invención

La presente invención vence las desventajas descritas anteriormente al:

- a) proporcionar un nivel estable y alto de luminiscencia con un perfil luminiscente específico para la elaboración eficaz de documentos de valor en papel durante toda la vida del cartucho de tinta, lo que permite el reconocimiento fácil y eficaz de la luminiscencia así como su perfil, y
- b) evitar la obstrucción de las toberas responsable de la imposibilidad de usar el cartucho de tinta en su totalidad.

5

Lo precedente se efectúa al proporcionar una composición acuosa de inyección de tinta que comprende al menos un complejo luminiscente de lantánido de la fórmula:



10

en la que M se elige de los cationes alcalinos Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ y mezclas de los mismos y está presente para neutralizar la carga del complejo;

en la que Ln se elige de los cationes de las tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb y mezclas de los mismos;

15 en la que R es un heteroarilo C_5 a C_6 ;

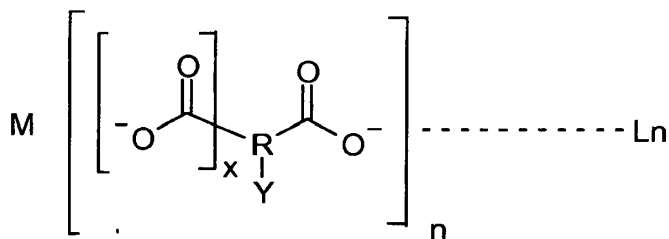
en la que Y es un resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido conectado a R mediante un átomo de N;

en la que n es un número entero de 3 o 5; y

en la que x es un número entero de 0 o 1.

También se proporciona un complejo de lantánido según la siguiente fórmula:

20



en la que M se elige de los cationes alcalinos Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ y mezclas de los mismos y está presente para neutralizar la carga del complejo;

25 en la que Ln se elige de los cationes de las tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb y mezclas de los mismos;

en la que R es un heteroarilo C_5 a C_6 ;

en la que Y es un resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido conectado a R mediante un átomo de N, portando preferiblemente dicho resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 al menos un átomo de nitrógeno en el ciclo, estando dicho átomo de nitrógeno conectado a R;

ES 2 598 053 T3

en la que n es un número entero de 3 o 5; y

en la que x es un número entero de 0 o 1.

El al menos un complejo luminiscente de lantánido puede ser un producto recristalizado que tiene una estequiometría exacta de 1:3.

- 5 El al menos un complejo luminiscente de lantánido puede ser un producto recristalizado que tiene una estequiometría exacta de 1:5.

Preferiblemente, no está presente en la tinta componente R en forma libre excesivo.

La cantidad de Cl⁻ del complejo preferiblemente no supera 0,1% en peso basado en el peso total del al menos un complejo luminiscente de lantánido.

- 10 La cantidad de Cl⁻ del complejo puede estar entre 0,1% en peso y 0,25% en peso basado en el peso total del complejo.

La composición acuosa de tinta puede incluir al menos una sustancia higroscópica, tal como de 5 a 45% en peso de la al menos una sustancia higroscópica, basado en el peso total de la composición.

- 15 La al menos una sustancia higroscópica se puede seleccionar de un alcohol primario, secundario o terciario, lactamas, un glicol polimérico, un glicol y una sulfona cíclica, y mezclas de los mismos.

La al menos una sustancia higroscópica se puede seleccionar de DL-hexano-1,2-diol, 2-pirrolidona, sulfolano, tetrametilensulfóxido, γ -butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 2-propanodiol, pentanodiol, 1,2-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, etanol, propanol y butanol, y mezclas de los mismos.

- 20 La composición acuosa de tinta puede incluir al menos un tinte o pigmento visible, tal como de 1 a 15% en peso del al menos un tinte o pigmento visible, basado en el peso total de la composición.

El al menos un tinte o pigmento visible se puede seleccionar de colorantes monoazoicos y/o disazoicos, colorantes de complejos de Cu monoazoicos.

- 25 La composición acuosa de tinta puede contener 1-15% en peso del al menos un complejo luminiscente de lantánido, basado en el peso total de la composición.

R puede ser piridina, imidazol, triazol, pirazol o piracina.

R tomado junto con el al menos un grupo ácido carboxílico unido al mismo puede ser ácido dipicolínico y/o ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico, y Ln se puede elegir de los iones trivalentes de europio (Eu³⁺) y/o terbio (Tb³⁺).

- 30 Y puede ser un resto de aziridina, azetidina, imidazolidina, pirrolidina, pirrolidinona, pirrolidin-2-tiona, tiomorfolina, morfolina, hexahidropirimidina, piperacina, azepano o azocano.

El heterocicloalquilo C₃-C₈ puede estar sustituido con un alquilo C₁-C₆ o alcoxi C₁-C₆.

También se proporcionan artículos que comprenden las composiciones acuosas de tinta.

También se proporcionan documentos de seguridad que comprenden al menos una capa formada con la composición acuosa de tinta.

- 35 También se proporcionan procedimientos para obtener el al menos un complejo luminiscente de lantánido que comprender hacer reaccionar un equivalente de compuesto precursor de un ion de lantánido trivalente o pentavalente Ln con 3 o 5 equivalentes del componente R en presencia del catión alcalino M para neutralizar el complejo.

- 40 El compuesto precursor del ion de lantánido trivalente Ln se puede seleccionar del grupo que consiste en óxidos Ln₂O₃, cloruros LnCl₃, carbonatos Ln₂(CO₃)₃ y acetatos Ln(CH₃COO)₃.

El componente R se puede emplear como un ácido libre H₂A junto con una cantidad requerida de base, o como una sal monoalcalina HMA, o como una sal dialcalina M₂A.

Los componentes del complejo se pueden combinar en solución acuosa, y el complejo resultante se puede recrystalizar a fin de separarlo de subproductos de la reacción.

- 5 El artículo puede ser un billete de banco, un pasaporte, un documento de seguridad, un documento de valor, un diploma, un documento fiduciario, un envase, un tique, una hoja, un hilo, una etiqueta o un artículo comercial.

El artículo puede ser un artículo de papel.

El al menos un complejo luminiscente de lantánido puede ser un producto recrystalizado.

Preferiblemente, m puede ser 3 y/o x puede ser 1.

- 10 El resto heterocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido puede incluir al menos un átomo de N además del átomo de N a través del cual Y está conectado a R.

El resto heterocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido puede incluir al menos un átomo de O.

- 15 El complejo luminiscente de lantánido puede absorber en la región del ultravioleta y/o el azul del espectro electromagnético. La emisión luminiscente en estos complejos de lantánido se puede deber a transiciones de la capa f internas tales como: ⁵D₀ → ⁷F₁ y ⁵D₀ → ⁷F₂ para Eu (3+).

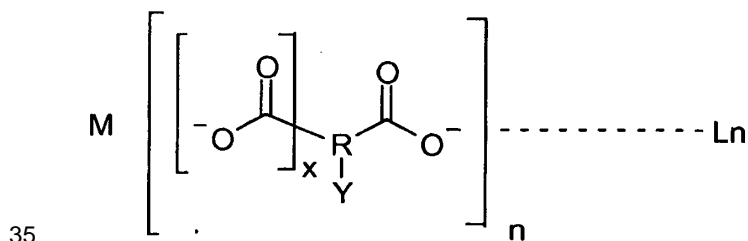
- 20 Según la presente invención, se usa preferiblemente un complejo estequiométrico neto del complejo luminiscente de lantánido, en vez de una solución de una sal de ion de las tierras raras en un gran exceso del grupo R. Esto es posible con grupos R que pueden formar complejos aniónicos muy estables con el ion de las tierras raras, de modo que no se produce disociación (hidrólisis o pirólisis) en solución acuosa al calentar. La hidrólisis conduciría notablemente a precipitados y obstrucción de las toberas correspondiente.

Así, según la presente invención, se usa preferiblemente un complejo luminiscente de lantánido neto. El uso de esta sal compleja neta evita cualquier exceso innecesario del grupo R libre en la tinta, reduciendo así su contenido de sólidos global, y con ello su tendencia a obstruir (u obtener) las toberas de inyección de tinta a través de coagación o secado.

- 25 Estas y otras características y ventajas de la presente invención se entenderán más fácilmente a partir de una lectura de la siguiente descripción detallada por los expertos normales en la técnica. Se ha de apreciar que ciertas características de la invención que, por claridad, se describen anteriormente y posteriormente en el contexto de realizaciones separadas también se pueden proporcionar en combinación en una sola realización. A la inversa, diversas características de la invención que, por brevedad, se describen en el contexto de una sola realización
- 30 también se pueden proporcionar separadamente o en cualquier subcombinación. Además, la referencia a los valores indicados en los intervalos incluye todos y cada uno de los valores dentro de ese intervalo.

Descripción detallada de la invención

Según la presente invención, se proporciona un complejo de lantánido según la siguiente fórmula:



en la que M se elige de los cationes alcalinos Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ y Cs⁺ y mezclas de los mismos y está presente para neutralizar la carga del complejo;

en la que Ln se elige de los cationes de las tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb y mezclas de los mismos;

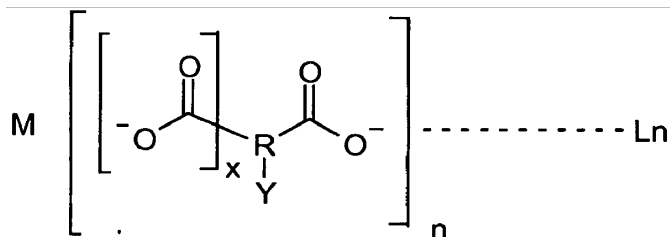
en la que R es un heteroarilo C₅ a C₆:

en la que Y es un resto heterocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido conectado a R mediante un átomo de N;

en la que n es un número entero de 3 o 5; y

en la que x es un número entero de 0 o 1.

- 5 Por otra parte, se proporciona una composición acuosa para inyección de tinta que comprende al menos un complejo luminiscente de lantánido de la fórmula:



en la que M se elige de los cationes alcalinos Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ y Cs⁺ y mezclas de los mismos y está presente para neutralizar la carga del complejo;

- 10 en la que Ln se elige de los cationes de las tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb y mezclas de los mismos;

en la que R es un heteroarilo C₅ a C₆;

en la que Y es un heterocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido conectado a R mediante un átomo de N;

en la que n es un número entero de 3 o 5; y

- 15 en la que x es un número entero de 0 o 1.

R es preferiblemente piridina, imidazol, triazol, pirazol o piracina. Por ejemplo, R tomado junto con el al menos un grupo ácido carboxílico unido al mismo puede ser, por ejemplo, ácido dipicolínico, ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-amino-piridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-etoxipiridin-2,6-dicarboxílico, ácido 4-isopropoxipiridin-2,6-dicarboxílico y/o ácido 4-metoxipiridin-2,6-dicarboxílico, preferiblemente ácido dipicolínico y/o ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico.

20

Y es preferiblemente un resto de aziridina, azetidina, imidazolidina, pirrolidina, pirrolidinona, pirrolidino-2-tiona, tiomorfolina, morfolina, hexahidropirimidina, piperazina, azepano o azocano. Preferiblemente, Y puede estar sustituido con un alquilo C₁-C₆, tal como un metilo, etilo, isopropilo, etc., o alcoxi C₁-C₆, tal como metoxi, etoxi, isopropoxi, etc.

- 25 Preferiblemente, el ion de lantánido es europio (Eu³⁺) y/o terbio (Tb³⁺). Preferiblemente, se usan ácido dipolínico o ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico en combinación con europio (Eu³⁺).

El al menos un complejo luminiscente de lantánido es preferiblemente un producto recristalizado.

Preferiblemente, m es 1 y/o x es 1.

- 30 El resto heterocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido puede incluir al menos un átomo de N además del átomo de N a través del cual Y está conectado a R. Por otra parte, el resto heterocicloalquilo C₃-C₈ opcionalmente sustituido incluye al menos un átomo de O.

También se proporcionan procedimientos para obtener el al menos un complejo luminiscente de lantánido. El procedimiento puede incluir hacer reaccionar un equivalente de compuesto precursor de un ion de lantánido trivalente o pentavalente con 3 o 5 equivalentes del componente R en presencia del catión alcalino M para neutralizar el complejo.

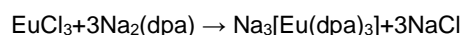
35

El compuesto precursor del ion de lantánido Ln se puede seleccionar del grupo que consiste en óxidos, cloruros, carbonatos y acetatos, tales como Ln_2O_3 , LnCl_3 , $\text{Ln}_2(\text{CO}_3)_3$ y $\text{Ln}(\text{CH}_3\text{COO})_3$

El componente R se puede emplear como un ácido libre H_2A junto con una cantidad requerida de base, o como una sal monoalcalina HMA o como una sal dialcalina M_2A .

- 5 Los componentes del complejo se pueden combinar en solución acuosa, y el complejo resultante se puede recrystalizar a fin de separarlo de subproductos de la reacción.

Por ejemplo, los componentes de la sal compleja se combinan en solución acuosa, p. ej.,



- 10 y la sal compleja resultante preferiblemente se recrystaliza, a fin de separarla de subproductos de la reacción, tales como NaCl , que no son deseables para alcanzar el objetivo de la invención, es decir, una tinta con el contenido de sólidos más bajo posible.

- 15 El complejo de lantánido en el que Y es un resto heterocicloalquilo $\text{C}_3\text{-C}_8$ opcionalmente sustituido conectado a R mediante un átomo de N es particularmente ventajoso. Este complejo de lantánido puede tener múltiples bandas de emisión, tal como dos bandas de emisión, tal como una banda de emisión a una longitud de onda de alrededor de 230 nm a 275 nm, por ejemplo 254 nm, y otra banda de emisión a una longitud de onda de alrededor de 340 a 375 nm, por ejemplo, 366 nm. Los complejos de lantánido que son capaces de tener dos bandas de emisión o dos o más bandas de emisión proporcionan la capacidad para mejores técnicas contra la falsificación al tener medidas de emisión más complicadas asociadas con los complejos de lantánido.

- 20 La ventaja del procedimiento de recrystalización es proporcionar un complejo luminiscente de lantánido con un contenido de subproductos mínimo. Esto tiene un impacto sobre la solubilidad del complejo y sobre los fenómenos de secado o cogación. En una realización preferida, la concentración de Cl^- presente con el complejo luminiscente de lantánido está por debajo de 0,1% de Cl^- del peso total de la sal compleja o 0,17% de NaCl , respectivamente. Para obtener una alta calidad de impresión, el contenido de cloruro final del complejo luminiscente de lantánido no debe superar 0,1% en peso. En el caso de una calidad de impresión aceptable, el contenido de cloruro de la sal compleja puede estar entre 0,1% en peso y 0,25% en peso del complejo luminiscente de lantánido.

- 25 El al menos un complejo luminiscente de lantánido preferiblemente puede ser un producto recrystalizado que tiene una estequiometría exacta de 1:3 o que tiene una estequiometría exacta de 1:5.

- 30 El al menos un complejo luminiscente de lantánido se incluye preferiblemente en una composición acuosa de tinta. La composición acuosa de tinta contiene preferiblemente 1-15% en peso del al menos un complejo luminiscente de lantánido, basado en el peso total de la composición, más preferiblemente de 1 a 8% en peso, y aún más preferiblemente de 1 a 3% en peso.

Preferiblemente, no está presente en la tinta componente R en forma libre excesivo.

- 35 A fin de evitar el secado prematuro de la composición acuosa de tinta según la presente invención durante el procedimiento de impresión, la tinta para inyección de tinta acuosa de la invención puede comprender además al menos una sustancia higroscópica. La al menos una sustancia higroscópica está presente preferiblemente en una concentración de 5 a 45% en peso de la al menos una sustancia higroscópica, basado en el peso total de la composición, más preferiblemente de 10 a 45% en peso y aún más preferiblemente de 20 a 45% en peso. La al menos una sustancia higroscópica se puede seleccionar de un alcohol primario, secundario o terciario, lactamas, un glicol polimérico, un glicol y una sulfona cíclica, y mezclas de los mismos. Por ejemplo, la al menos una sustancia higroscópica se puede seleccionar preferiblemente de DL-hexano-1,2-diol, 2-pirrolidona, sulfolano, tetrametilensulfóxido, γ -butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 2-propanodiol, pentanodiol, 1,2-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, etanol, propanol y butanol, y mezclas de los mismos.

- 45 La composición acuosa de tinta también puede incluir preferiblemente al menos un tinte o pigmento visible, tal como de 1 a 15% en peso del al menos un tinte o pigmento visible, basado en el peso total de la composición. El al menos un tinte o pigmento visible se puede seleccionar de colorantes monoazoicos y/o disazoicos, colorantes de complejos de Cu monoazoicos. Ejemplos de este tinte pueden ser los producidos por la compañía CIBA bajo el nombre de IRGASPERSE Jet®.

- 50 Dependiendo de la naturaleza de los documentos de seguridad que se vayan a imprimir, la tinta de impresión según la presente invención puede comprender además aditivos habituales, tales como, por ejemplo, fungicidas, biocidas,

tensioactivos, agentes secuestradores, ajustadores del pH, codisolventes o aglutinantes, tales como, por ejemplo, aglutinantes de acrilato, en las cantidades habituales para estos aditivos.

5 También se proporcionan artículos que comprenden las composiciones acuosas de tinta bien directamente sobre el artículo o bien sobre un sustrato, tal como una etiqueta y/o un envase asociados con el artículo. Por ejemplo, la tinta acuosa según la presente invención se puede usar para autenticar un artículo, tal como un billete de banco, un pasaporte, un documento de seguridad, un documento de valor, un tique, una hoja, un hilo, una etiqueta, una tarjeta, un diploma, un documento fiduciario, un envase o un artículo comercial. Por ejemplo, se puede proporcionar un documento de seguridad que comprende al menos una capa elaborada con una tinta según la invención.

10 La tinta según la presente invención es particularmente útil para imprimir sobre papel, tal como una artículo de papel o una etiqueta de papel.

La tinta acuosa según la presente invención es particularmente adecuada para impresión por inyección de tinta térmica que es una técnica de impresión por inyección de tinta eficaz para la codificación y el marcado de productos, envases o documentos de valor. Según esto, la composición de tinta es preferiblemente una formulación para el uso en impresión por inyección de tinta térmica.

15 La invención se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos no limitativos. Los porcentajes son en peso. Los expertos en la técnica apreciarán que son posibles muchas variaciones dentro del espíritu y el alcance de estos ejemplos, que no pretenden ser definidos por las siguientes reivindicaciones y sus equivalentes en los que todos los términos se entienden en su sentido razonable más amplio a menos que se indique otra cosa.

Ejemplos

20 Ejemplo de referencia 1

Síntesis de ácido 4-cloropiridin-2,6-dicarboxílico (ClDpa)

25 Añádase lentamente bajo agitación ácido quelidámico (0,373 mol, 75,0 g) a una solución de óxido de diclorofenilfosfina (1,492 mol, 290,8 g) a 120°C. Caliéntese la mezcla de reacción a 120°C durante 2 h bajo una atmósfera inerte. Téngase cuidado de evitar una formación demasiado rápida de espuma. Después de enfriar a 80°C, la mezcla de reacción se vierte en H₂O (1 l). Al verter gradualmente, la mezcla de reacción se puede volver sólida. El sólido se filtra, se lava dos veces con H₂O y se seca durante al noche a 70°C (97%).

¹H NMR [(CD₃)₂SO]: δ 8,24 (s, 2H)

Ejemplo 2

Síntesis de ácido 4-pirrolidinopiridin-2,6-dicarboxílico (Pirrodpa)

30 Se añade lentamente bajo agitación ácido 4-cloropiridin-2,6-dicarboxílico (0,238 mol, 48,0 g) a una solución de pirrolidina (0,952 mol, 67,8 g) a temperatura ambiente. Téngase cuidado de evitar una adición demasiado rápida que conduzca a un incremento local de temperatura. Obsérvese la precipitación de un sólido. La mezcla de reacción se calienta a 120°C durante 2 h. Al calentar gradualmente, la mezcla de reacción se vuelve sólida. Después de enfriar a 60°C, se añade H₂O (80 ml) y la mezcla se agita durante 30 min. hasta que el sólido se disuelve completamente. A 35 continuación, la solución se acidifica con HCl (2 M) hasta pH = 1. El precipitado formado se filtra, se lava dos veces con H₂O y se seca durante la noche a 70°C (93%).

¹H NMR [(CD₃)₂SO]: δ 7,25 (s, 2H), 3,44 (t, 4H), 2,01 (t, 4H)

Ejemplo 3

Síntesis de ácido 4-morfolino-piridin-2,6-dicarboxílico (Morphodpa)

40 Se añade lentamente bajo agitación ácido 4-cloro-piridin-2,6-dicarboxílico (0,025 mol, 5,0 g) a una solución de morfolina (0,250 mol, 21,6 g) a temperatura ambiente. Se tiene cuidado de evitar una adición demasiado rápida que conduzca a un incremento local de temperatura. Se observa la precipitación de un sólido. La mezcla de reacción se calienta a 120°C durante 2 h. Al calentar gradualmente la mezcla de reacción se vuelve sólida. Después de enfriar a 60°C, se añade H₂O (80 ml) y la mezcla se agita durante 30 min. hasta que el sólido se disuelve completamente. A 45 continuación, la solución se acidifica con HCl 2 M hasta pH=1. El precipitado formado se filtra, se lava dos veces con H₂O y se seca durante la noche a 70°C (70%)

$^1\text{H NMR}$ $[(\text{CD}_3)_2\text{SO}]$ δ : 7,59 (s, 2H), 3,72 (t, 4H), 3,44 (t, 4H)

Ejemplo 4

Síntesis de $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{Pirrodp}_3)]_n\text{H}_2\text{O}$

- 5 Una solución de NaOH 2 M se añade a una suspensión de ácido 4-pirrolidinopiridin-2,6-dicarboxílico (0,042 mol, 10,0 g) en 85 ml de agua destilada para ajustar el pH (pH~8), lo que da como resultado la disolución completa de la mezcla de reacción. A continuación, se añade una solución de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,014 mol, 5,2 g) en 10 ml de H_2O y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min. Después de agitar, la mezcla se neutraliza en primer lugar con NaOH 2 M (pH~8) y a continuación se calienta hasta 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura,
- 10 se añade H_2O hasta que se obtiene una solución transparente. Se añade sucesivamente acetona (~2* VH_2O) para precipitar el complejo y la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Finalmente, el precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca durante la noche a 70°C.

Ejemplo 5

Síntesis de $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{Pirrodp}_3)]_n\text{H}_2\text{O}$

- 15 Una solución de NaOH 2 M se añade a una suspensión de ácido 4-pirrolidinopiridin-2,6-dicarboxílico (0,042 mol, 10,0 g) en 85 ml de agua destilada para ajustar el pH (pH~8), lo que da como resultado la disolución completa de la mezcla de reacción. A continuación, se añade una solución de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,014 mol, 5,3 g) en 10 ml de H_2O y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min. Después de agitar, la mezcla se neutraliza en primer lugar con NaOH 2 M (pH~8) y a continuación se calienta hasta 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura,
- 20 se añade H_2O hasta que se obtiene una solución transparente. Se añade sucesivamente acetona (~2* VH_2O) para precipitar el complejo y la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Finalmente, el precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca durante la noche a 70°C.

Ejemplo 6

Síntesis de $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{Morphodp}_3)]_n\text{H}_2\text{O}$

- 25 Una solución de NaOH 2 M se añade a una suspensión de ácido 4-morfolinopiridin-2,6-dicarboxílico (0,040 mol, 10,0 g) en 85 ml de agua destilada para ajustar el pH (pH~8), lo que da como resultado la disolución completa de la mezcla de reacción. A continuación, se añade una solución de $\text{EuCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,013 mol, 4,8 g) en 10 ml de H_2O y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min. Después de agitar, la mezcla se neutraliza en primer lugar con NaOH 2 M (pH~8) y a continuación se calienta hasta 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura,
- 30 se añade H_2O hasta que se obtiene una solución transparente. Se añade sucesivamente acetona (~2* VH_2O) para precipitar el complejo y la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Finalmente, el precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca durante la noche a 70°C.

Ejemplo 7

Síntesis de $\text{Na}_3[\text{Tb}(\text{Morphodp}_3)]_n\text{H}_2\text{O}$

- 35 Una solución de NaOH 2 M se añade a una suspensión de ácido 4-morfolinopiridin-2,6-dicarboxílico (0,040 mol, 10,0 g) en 85 ml de agua destilada para ajustar el pH (pH~8), lo que da como resultado la disolución completa de la mezcla de reacción. A continuación, se añade una solución de $\text{TbCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (0,013 mol, 4,9 g) en 10 ml de H_2O y la mezcla de reacción se agita a temperatura ambiente durante 30 min. Después de agitar, la mezcla se neutraliza en primer lugar con NaOH 2 M (pH~8) y a continuación se calienta hasta 50°C. Una vez que se alcanza la temperatura,
- 40 se añade H_2O hasta que se obtiene una solución transparente. Se añade sucesivamente acetona (~2* VH_2O) para precipitar el complejo y la mezcla se enfría hasta temperatura ambiente. Finalmente, el precipitado se filtra, se lava con acetona y se seca durante la noche a 70°C.

Ejemplo 8

Ejemplo de formulación de una tinta que contiene un complejo según la invención:

- 45 Negro con rojo fluorescente (excitación a 254 y 366 nm):

5 Se añaden 2-pirrolidona (5 g) y 1,2-hexanodiol (2,5 g) a una solución de agua desionizada (40,5 g). La solución se agita a 500-600 rpm a fin de obtener una solución homogeneizada. Se añaden a la solución 2 g de $\text{Na}_3[\text{Eu}(\text{Pirrodpa})_3] \cdot n\text{H}_2\text{O}$, a continuación se calientan a 40°C hasta que el complejo se solubiliza totalmente. La solución se enfría hasta temperatura ambiente y a continuación se añaden 18 g de Irgasperse® Jet Cyan RL, 13,65 g de Irgasperse® Jet yellow RL y 4,35 g de Irgasperse® Jet Magenta B, la mezcla se agita a 500-600 rpm alrededor de 20 minutos. Después de agitar, la solución se filtra para retirar todos los compuestos insolubles y productos sin reaccionar.

10 La tinta negra con rojo fluorescente obtenida se envasa en un cartucho HP45 y se usa con una impresora Deskjet de las series 960Cxi, 970Cxi, 980Cxi o 990Cxi. La fluorescencia se comprueba usando un Fisher Bioblock Scientific VL-4. La lámpara LC es bien visible. A fin de determinar la estabilidad de la tinta, se realizan dos pruebas:

Impresión de 200 páginas en una línea seguida por de 2 a 4 días de interrupción y reanudación para otras 400 páginas.

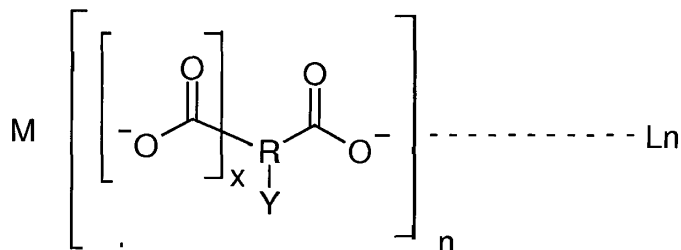
Se realizan pruebas de impresión cortas después de 1 semana, 2 semanas, 3 semanas, 4 semanas y a continuación cada 4 semanas a lo largo de un período de 6 meses.

15 No se esperan problemas de impresión con la tinta según la presente invención durante la prueba de estabilidad. En todos los casos, se esperaría que la intensidad de fluorescencia para los compuestos de la invención permaneciera inalterada a un nivel muy satisfactorio.

20 Los ejemplos precedentes son meramente ilustrativos de algunas de las características de la invención. Las reivindicaciones adjuntas están destinadas a reivindicar la invención tan ampliamente como se ha concebido y los ejemplos de la presente invención presentados son ilustrativos de realizaciones seleccionadas a partir de una pluralidad de todas las realizaciones posibles. Según esto, la intención de los solicitantes es que las reivindicaciones adjuntas no estén limitadas por la elección de los ejemplos utilizados para ilustrar características de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de lantánido según la siguiente fórmula:



- 5 en la que M se elige de los cationes alcalinos Li^+ , Na^+ , K^+ , Rb^+ y Cs^+ y mezclas de los mismos y está presente para neutralizar la carga del complejo;
- en la que Ln se elige de los cationes de las tierras raras trivalentes de Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm e Yb y mezclas de los mismos;
- en la que R es un heteroarilo C_5 a C_6 ;
- 10 en la que Y es un resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido conectado a R mediante un átomo de N;
- en la que n es un número entero de 3 o 5; y
- en la que x es un número entero de 0 o 1.
2. El complejo de lantánido según la reivindicación 1, en el que R es piridina, imidazol, triazol, pirazol o piracina.
- 15 3. El complejo de lantánido según las reivindicaciones 1 o 2, en el que R tomado junto con el al menos un grupo ácido carboxílico unido al mismo es ácido dipicolínico y/o ácido 4-hidroxipiridin-2,6-dicarboxílico y en el que Ln se elige de los iones trivalentes de europio (Eu^{3+}) y/o terbio (Tb^{3+}).
4. El complejo de lantánido según las reivindicaciones 1 a 3, en el que el grupo Y es un resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido que tiene al menos un átomo de nitrógeno en el ciclo, estando dicho átomo de nitrógeno conectado a R.
- 20 5. El complejo de lantánido según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 4, en el que el heterocicloalquilo C_3 - C_8 está sustituido con un alquilo C_1 - C_6 o alcoxi C_1 - C_6 .
6. El complejo de lantánido según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que $x=1$.
7. El complejo de lantánido según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde el complejo de lantánido es un producto recristalizado.
- 25 8. El complejo de lantánido según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 7, en el que $m = 3$.
9. El complejo de lantánido según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido incluye al menos un átomo de N además del átomo de N a través del cual Y está conectado a R.
- 30 10. El complejo de lantánido según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que el resto heterocicloalquilo C_3 - C_8 opcionalmente sustituido incluye al menos un átomo de O.
11. Composición acuosa de tinta para inyección de tinta que comprende al menos un complejo luminiscente de lantánido según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.
12. La composición acuosa de tinta según la reivindicación 11, en la que el al menos un complejo luminiscente de lantánido es un producto recristalizado que tiene una estequiometría exacta de 1:3.

13. La composición acuosa de tinta según la reivindicación 11 o 12, en la que el al menos un complejo luminiscente de lantánido es un producto recristalizado que tiene una estequiometría exacta de 1:5.
- 5 14. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en la que no está presente en la tinta componente de ligando R en forma libre excesivo.
15. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en la que la cantidad de Cl⁻ del complejo no supera 0,1% en peso basado en el peso total del complejo.
16. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 15, en la que la cantidad de Cl⁻ del complejo está entre 0,1% en peso y 0,25% en peso basado en el peso total del complejo.
- 10 17. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 16, que incluye además al menos una sustancia higroscópica.
18. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 17, que incluye además al menos un tinte o pigmento visible.
- 15 19. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, que contiene 1-15% en peso del al menos un complejo luminiscente de lantánido, basado en el peso total de la composición.
20. La composición acuosa de tinta según la reivindicación 17, que contiene de 5 a 45% en peso de la al menos una sustancia higroscópica, basado en el peso total de la composición.
21. La composición acuosa de tinta según la reivindicación 18, que contiene de 1 a 15% en peso del al menos un tinte o pigmento visible, basado en el peso total de la composición.
- 20 22. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 21, en la que la al menos una sustancia higroscópica se selecciona de un alcohol primario, secundario o terciario, lactamas, un glicol polimérico, un glicol y una sulfona cíclica, y mezclas de los mismos.
- 25 23. La composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 21, en la que la al menos una sustancia higroscópica se selecciona de DL-hexano-1,2-diol, 2-pirrolidona, sulfolano, tetrametilensulfóxido, γ -butirolactona, 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 2-propanodiol, pentanodiol, 1,2-hexanodiol, trimetilolpropano, glicerol, etilenglicol, dietilenglicol, polipropilenglicol, polietilenglicol, etanol, propanol y butanol, y mezclas de los mismos.
24. La composición acuosa de tinta según la reivindicación 18, en la que el al menos un tinte o pigmento visible se selecciona de colorantes monoazoicos y/o disazoicos, colorantes de complejos de Cu monoazoicos.
25. Un artículo que comprende la composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 24.
- 30 26. El artículo según la reivindicación 25, en donde el artículo es un billete de banco, un pasaporte, un documento de seguridad, un documento de valor, un diploma, un documento fiduciario, un envase, un tique, una hoja, un hilo, una etiqueta o un artículo comercial.
27. Un documento de seguridad que comprende al menos una capa elaborada con la composición acuosa de tinta según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 24.