

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 717 139**

51 Int. Cl.:

C09K 11/06 (2006.01)

C09D 11/00 (2014.01)

B41M 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2008 PCT/US2008/008052**

87 Fecha y número de publicación internacional: **08.01.2009 WO09005733**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2008 E 08779844 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.01.2019 EP 2160448**

54 Título: **Complejos de metales de las tierras raras que se excitan el intervalo de longitud de onda del UV largo**

30 Prioridad:

28.06.2007 US 823734

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

19.06.2019

73 Titular/es:

**HONEYWELL INTERNATIONAL INC. (100.0%)
115 Tabor Road
Morris Plains, NJ 07950 , US**

72 Inventor/es:

**POTRAWA, THOMAS y
SCHULZ, JOACHIM**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 717 139 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

Complejos de metales de las tierras raras que se excitan el intervalo de longitud de onda del UV largo

5 Antecedentes de la invención

1. Campo de la Invención

La presente divulgación se refiere a complejos de metales de las tierras raras de 5,6-diaril-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinas y a un procedimiento para preparar los mismos. La presente divulgación se refiere a dipiridilnitratos de europio con impurificantes de dicetona y a un procedimiento para preparar los mismos. Los complejos de metales de las tierras raras de esta divulgación se pueden usar como pigmentos en composiciones de tinta para sistemas de impresión y para aplicaciones de seguridad.

2. Descripción de la técnica relacionada

Ciertos complejos de metales de las tierras raras que son invisibles bajo condiciones de iluminación normales, y sin embargo producen emisiones fuertes en la región visible cuando se irradian con luz ultravioleta (UV), son conocidos y se han usado en composiciones de tinta. Por ejemplo, el documento JP 8239607A describe complejos de dicetonato de europio con sal de butilaminio como el ion conjugado que se han usado en aplicaciones de inyección de tinta. La Publicación de Solicitud de Patente EE. UU. N° 2003/0089273 describe quelatos de europio-amonio que no son visibles bajo condiciones de luz normales, y sin embargo emiten fluorescencia cuando se exponen a ciertas longitudes de onda de luz UV, y que tienen una solubilidad incrementada en soluciones alcohólicas y alcohólicas/acuosas en comparación con complejos de europio conocidos. Complejos de europio conocidos incluyen Eu(AA)₃Phen, Na(Eu(AA)₄), HPip(Eu(AA)₄), Eu(BA)₃Phen y Na(Eu(BA)₄), donde Eu es europio, AA es acetilacetona, HPip es homopiperazina y Phen es 1,10-fenantrolina. La Patente de EE. UU. N° 5.837.042 describe composiciones para inyección de tinta, usadas en marcas de seguridad, que tienen un colorante de un metal de las tierras raras y ciertos ligandos quelantes que emiten luz cuando se irradian mediante luz UV. La Patente de EE. UU. N° 6.905.538 describe tintas que contienen ciertos complejos de metales de las tierras raras, usados en aplicaciones postales, que son invisibles a simple vista, y sin embargo emiten fluorescencia cuando se irradian con radiación UV de longitud de onda corta.

Actualmente, los complejos de metales de las tierras raras que emiten fluorescencia brillantemente cuando se irradian con luz UV están coordinados con ligandos orgánicos tales como dicetonas, ácido carbónico y coordinadores de piridilo o fenantrilo. Un complejo de dicetonato de metal de las tierras raras conocido de este tipo es tris-benzoiltrifluoro-acetona-dicetonato de europio. Véase R.G. Charles, J. Inorg. Chem. (1966), vol. 28, páginas 3005-3018.

El documento JP 2003/268272 divulga una tinta acuosa para impresión que comprende un compuesto de europio.

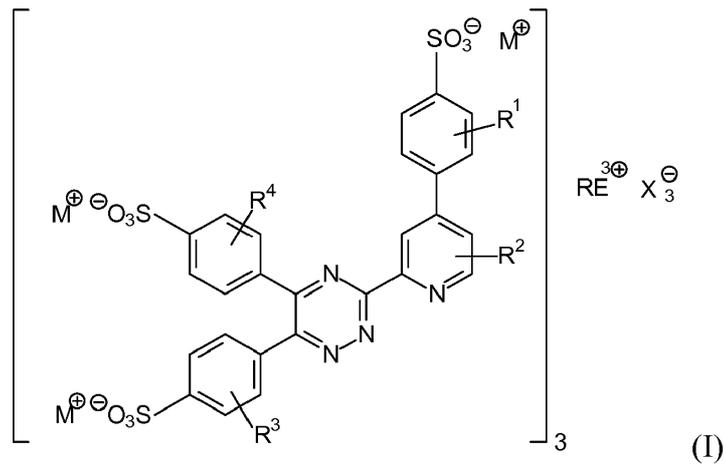
El documento US 6245711 divulga un papel térmico con una imagen derivada de una tinta de seguridad curable por luz visible UV o haz electrónico.

El documento WO 03/053980 divulga compuestos de metales de las tierras raras para marcar artículos pertinentes para la seguridad.

Las desventajas de los complejos de metales de las tierras raras conocidos incluyen: (1) escasa solubilidad en agua; (2) estabilidad insuficiente en agua para aplicaciones de inyección de tinta; y (3) un intervalo de excitación que está limitado al intervalo de longitudes de onda UV-C o UV corto (longitudes de onda menores de 220 a 300 nanómetros). Como tales, existe una necesidad de complejos de metales de las tierras raras que: (1) posean un alto grado de solubilidad en agua y/o disolventes orgánicos; (2) sean suficientemente estables en agua para permitir su uso en aplicaciones de inyección de tinta entre otras; y (3) exhiban excitación en el intervalo de longitud de onda UV largo (entre 350 y 390 nm).

50 Sumario de la invención

Aunque los ligandos de triazina, tales como la sal monosódica de 3-(2-piridil)-5,6-bis(ácido 4-fenilsulfónico)-1,2,4-triazina (disponible como FERROZINE™), se conocen generalmente en la técnica, no se conocen complejos de europio, gadolinio o terbio de ligandos de 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazina. En una realización, la presente divulgación proporciona complejos de metales de las tierras raras de sal de ácido trisulfónico de 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinas, representados por la fórmula (I):



en la que:

M es un catión;

RE es un metal de las tierras raras;

5 X es un anión conjugado; y

cada R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi.

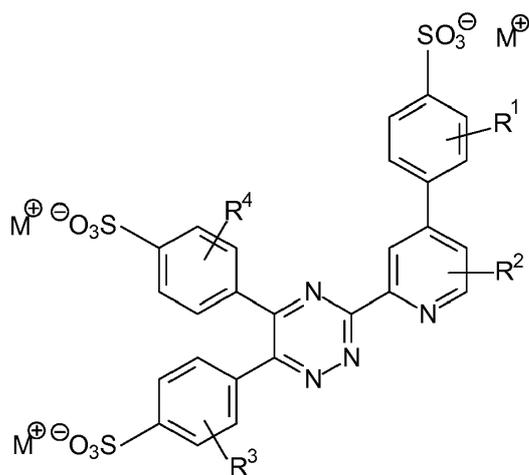
10 Se cree que los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) son solubles en agua y/o disolventes orgánicos, en parte debido a la presencia de los múltiples grupos sulfato. Los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) emiten fluorescencia brillantemente en la región visible cuando se irradian con longitudes de onda de luz del UV largo.

15 La presente divulgación también proporciona composiciones que comprenden los complejos de las tierras raras de fórmula (I) y al menos un vehículo. Las composiciones que contienen los complejos de fórmula (I) son solubles en soluciones acuosas y/o alcohólicas, y así son adecuadas para el uso como pigmentos (o tintes o colorantes) en tintas que se pueden usar en una variedad de sistemas de impresión, incluyendo impresión por inyección de tinta. Las composiciones de tinta que contienen los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) exhiben excitación en el intervalo de longitud de onda del UV largo, tienen espectros de emisión estrechos y muestran un alto grado de fotorresistencia, y así también son útiles como pigmentos o tintes para diversas aplicaciones de seguridad.

20 La presente divulgación también proporciona un procedimiento para preparar complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I):

al poner en contacto:

25 (i) una sal trialcalina de un derivado de ácido 5,6-diaril-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinotrисульфónico, representada por la fórmula formula (II):



(II)

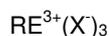
en la que:

M es un catión; y

5 cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi;

y

(ii) una sal de metal de las tierras raras representada por la fórmula:



10 en la que RE es un metal de las tierras raras; y

X es un anión conjugado;

15 en donde la etapa de poner en contacto los reaccionantes (i) y (ii) se lleva a cabo en presencia de un disolvente, y a una temperatura y espacio de tiempo suficientes para producir los complejos de las tierras raras de fórmula (I). El procedimiento puede incluir opcionalmente las etapas de evaporar el disolvente, enfriar la solución para precipitar el producto de reacción y/o recristalizar el producto de reacción para incrementar la pureza.

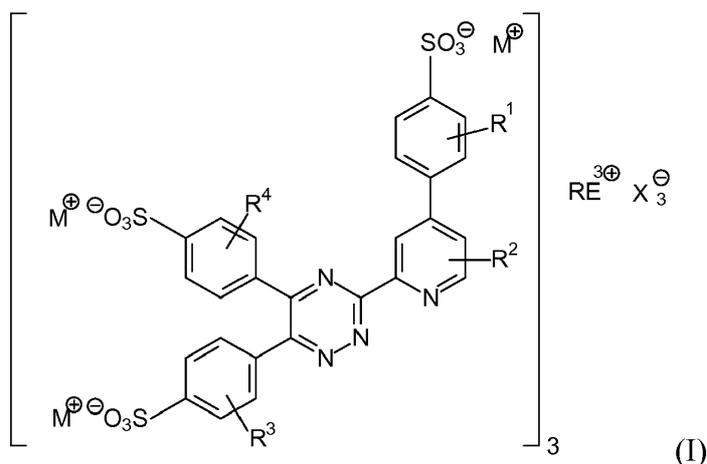
20 La presente divulgación también proporciona una marca que comprende un complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I). Los complejos de metales de las tierras raras de la marca exhiben un espectro de excitación en los intervalos de longitud de onda del UV largo, y son solubles en agua y disolventes orgánicos que son adecuados para sistemas de impresión de tintas al agua. Los complejos de metales de las tierras raras de la marca están libres de flúor y son ecológicos.

25 La divulgación también proporciona un método para aplicar la marca que tiene una formulación de los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) a un artículo comercial al imprimir, usando una impresora seleccionada del grupo que consiste en impresoras de inyección de tinta, térmicas, piezoeléctricas y láser.

Descripción detallada de la invención

Complejos de metales de las tierras raras de 5,6-diaril-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinas

En una realización, la presente divulgación proporciona complejos de metales de las tierras raras de sal de ácido trisulfónico de 5,6-diaril-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinas, representada por la fórmula (I):



en la que:

M es un catión;

RE es un metal de las tierras raras;

5 X es un anión conjugado; y

cada R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi.

10 "Cación", según se usa en la presente, significa un ion cargado positivamente. Ejemplos de cationes incluyen, pero no se limitan a, Na⁺, K⁺, NH₄⁺, H₃O⁺, H⁺, NO⁺, Ca²⁺, Cr²⁺, Cu²⁺, Fe²⁺, Mg²⁺, Pb²⁺, Sr²⁺, Sn²⁺, Zn²⁺, Al³⁺, Cr³⁺, Fe³⁺, Mn³⁺ y Sn⁴⁺. "Ion conjugado" (o "anión"), según se usa en la presente, significa un ion cargado negativamente. Ejemplos de aniones conjugados incluyen, pero no se limitan a, H⁻, F⁻, Cl⁻, Br⁻, I⁻, O²⁻, S²⁻, N³⁻, AsO₄³⁻, AsO₃³⁻, PO₄³⁻, HPO₄²⁻, H₂PO₄⁻, SO₄²⁻, HSO₄⁻, NO₃⁻, NO₂⁻, SO₃²⁻, ClO₄⁻, ClO₃⁻, ClO₂⁻, IO₃⁻, BrO₃⁻, CO₃²⁻, CrO₄²⁻, HCO₃⁻, Cr₂O₇²⁻, CH₃COO⁻, HCOO⁻, CN⁻, NH₂⁻, OH⁻, O₂⁻, C₂O₄²⁻, MnO₄⁻ y SCN⁻.

15 En una realización preferida de fórmula (I):

M es un catión de metal alcalino;

RE es un metal de las tierras raras seleccionado de europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb) y/o mezclas de los mismos;

X es un haluro tal como fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro; y

20 R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi.

Una realización más preferida de la presente divulgación es un complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I) en la que:

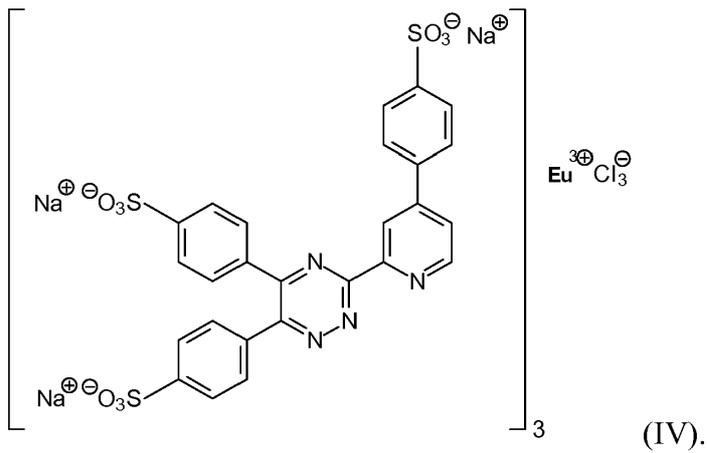
M se selecciona de sodio (Na⁺), potasio (K⁺) y/o mezclas de los mismos;

25 RE se selecciona de Eu, Gd, Tb y/o mezclas de los mismos, y más preferiblemente Eu;

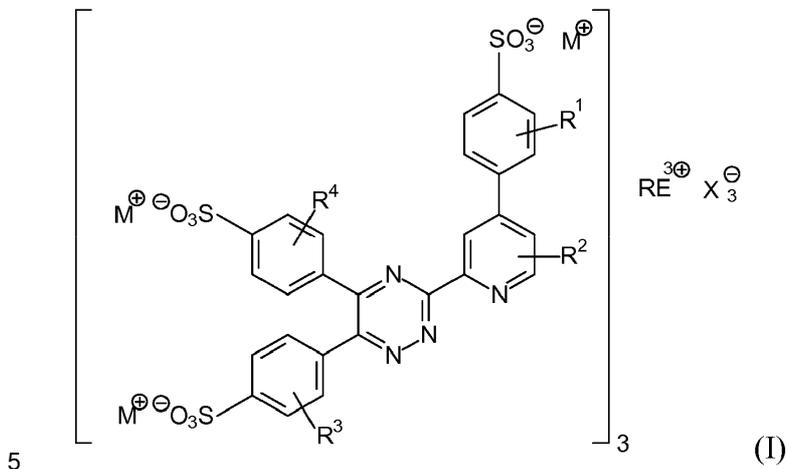
X es un haluro (fluoruro, cloruro, bromuro o yoduro), y más preferiblemente cloruro; y

R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi y, más preferiblemente, cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ es hidrógeno.

30 Así, un complejo de las tierras raras preferido es [ácido tris-4, 4'-[3-[4-(4-sulfofenil)-2-piridinil]-1,2,4-triazino-5,6-difenil]-bis-benzenosulfónico, trisodio]cloruro de europio, que se puede representar mediante la fórmula (IV):



La presente divulgación también proporciona un procedimiento para la preparación de complejos de las tierras raras representados por la fórmula (I):



5 en la que:

M es un catión;

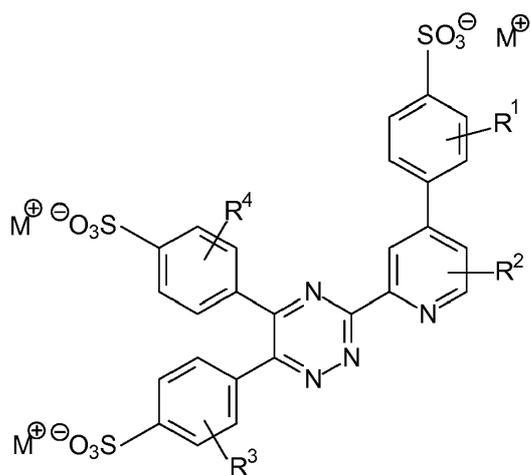
RE es un metal de las tierras raras;

X es un anión conjugado; y

10 cada uno de R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi;

en donde el procedimiento incluye la etapa de poner en contacto:

(i) una sal trialcalina de un derivado de ácido 5,6-diaril-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinotrисульфónico, representada por la fórmula (II):



(II)

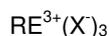
en la que:

M es un catión; y

R¹, R², R³, y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi;

y

(ii) una sal de metal de las tierras raras representada por la fórmula



en la que:

RE es un metal de las tierras raras; y

X es un anión conjugado;

en donde la etapa de puesta en contacto se lleva a cabo en presencia de un disolvente y a una temperatura y en un espacio de tiempo suficientes para producir un complejo de tierra rara de fórmula (I).

El procedimiento puede incluir además opcionalmente una o más de las siguientes etapas: evaporar parcialmente o totalmente el disolvente; enfriar la solución hasta una temperatura subambiente para precipitar el producto de reacción; recristalizar el producto de reacción para incrementar el nivel de pureza.

En el procedimiento de preparación, la etapa de contacto se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 10°C a aproximadamente 100°C, a una presión atmosférica de aproximadamente 0,1 atmósferas (atm) a aproximadamente 100 atm, y durante un espacio de tiempo de aproximadamente 0,01 segundos a aproximadamente 300 horas.

Más preferiblemente, la etapa de contacto se lleva a cabo: a una temperatura ambiente o superior a la ambiente, lo más preferiblemente entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 35°C; a una presión de aproximadamente 0,50 atm a aproximadamente 10 atm; y durante un espacio de tiempo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 5 horas, y lo más preferiblemente de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 30 minutos. Temperatura ambiente, según se usa en la presente, significa de aproximadamente 15°C a aproximadamente 35°C. Temperatura superior a la ambiente, según se usa en la presente, significa una temperatura de aproximadamente 35°C a aproximadamente 100°C.

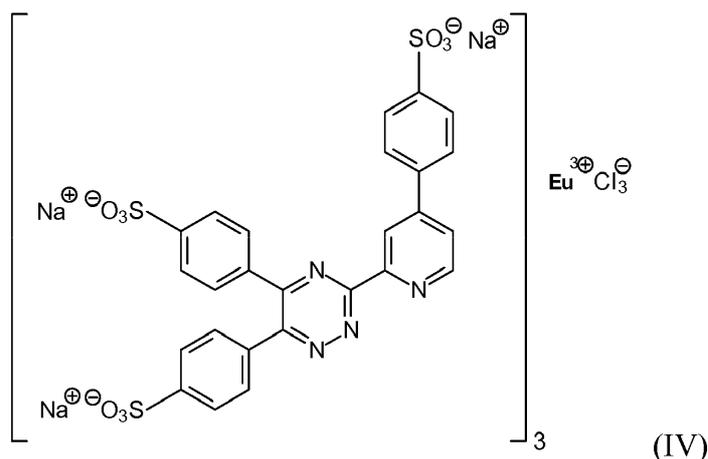
El procedimiento para preparar los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) se puede realizar bien como un procedimiento discontinuo o bien como un procedimiento continuo.

El reactor para el procedimiento puede incluir además un diluyente, que puede ser un disolvente o una mezcla de disolventes, tales como agua, etanol y/o cetonas alifáticas.

5 Preferiblemente, al menos 10% en peso de los reaccionantes se convierten en los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) mediante este procedimiento. Más preferiblemente, al menos 80% en peso de los reaccionantes se convierten en complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I), y lo más preferiblemente, al menos 90% de los reaccionantes se convierten en el complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I). Los rendimientos son prácticamente cuantitativos después de la extracción del agua disolvente.

10 Los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) son solubles en agua y en mezclas de agua-alcohol. Las soluciones resultantes contienen al menos 1 por ciento en peso (% en peso) y más preferiblemente al menos 5% en peso del complejo de metal de las tierras raras. La hidrosolubilidad es una ventaja de los complejos de tierras raras de fórmula (I), lo que permite su uso como pigmentos o tintes en composiciones de tinta que se pueden usar en diversos sistemas de impresión, incluyendo impresión por inyección de tinta. Además, los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) tienen espectros de emisión estrechos cuando se irradian con luz de longitud de onda del UV largo, lo que es una ventaja para el uso en composiciones de tinta usadas para aplicaciones de seguridad.

20 En una realización preferida, se puede combinar cloruro de europio con 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinas, sal trisódica de ácido 4,4'-[3-[4-(4-sulfofenil)-2-piridinil]-1,2,4-triazino-5,6-diil]bisbencenosulfónico mediante el procedimiento anterior para proporcionar una solución de [ácido tris-4,4'-[3-[4-(4-sulfofenil)-2-piridinil]-1,2,4-triazino-5,6-difenil]-bis-bencenosulfónico, trisodio]cloruro de europio que se puede representar mediante la fórmula (IV):



25 Después de la evaporación del agua, el complejo de metal de las tierras raras de fórmula (IV) resultante emite fluorescencia en la región visible al irradiar con luz de longitud de onda UV larga. Sin embargo, el sodio puede sustituirse por otro catión y el anión conjugado cloruro por otro haluro, para proporcionar soluciones estables mediante el procedimiento divulgado.

30 El complejo de metal de las tierras raras de fórmula (IV) muestra un alto grado de fotorresistencia en comparación con complejos de metales de las tierras raras conocidos. Según se usa en la presente, "fotorresistente", "fotorresistencia" y "fotoestable" se usan intercambiabilmente como medidas del grado de estabilidad de fluorescencia cuando un compuesto o una composición se irradia con energía lumínica. La fotorresistencia del complejo de europio de fórmula (IV), [ácido tris-4,4'-[3-[4-(4-sulfofenil)-2-piridinil]-1,2,4-triazino-5,6-difenil]-bis-bencenosulfónico, trisodio]cloruro de europio, se comparó con un complejo de dicetonato de europio conocido, europio-tris-benzoiltrifluoro-acetona, como sigue: se prepararon una solución al 5% que contiene la fórmula (IV) (en agua) y una solución de europio-tris-benzoiltrifluoro-acetona (en etanol). Una gota de cada solución se puso sobre un trozo de papel de filtro. Las gotas se secaron al aire. A continuación, las gotas secadas se irradiaron con equipo SOL2 (simulación de luz solar tras el cristal de una ventana). La intensidad de fluorescencia de partida bajo una longitud de onda de 366 nm para la gota que contiene europio-tris-benzoiltrifluoro-acetona era 19,4 cd/m², y la intensidad de fluorescencia de partida para la gota que contiene la fórmula (IV) era 11,5 cd/m². Después de 20 h de irradiación a 366 nm, la intensidad de fluorescencia para la gota que contiene europio-tris-benzoiltrifluoro-acetona había disminuido hasta solamente 3,2 cd/m², en comparación con una intensidad de fluorescencia para la gota que contiene la fórmula (IV) que era 10,7 cd/m².

45 Así, el complejo de europio de fórmula (IV) muestra un grado (intensidad) mayor de fotorresistencia y una pérdida menor de intensidad de fotorresistencia que europio-tris-benzoiltrifluoro-acetona. Esto ocurría aunque la

concentración molar de la solución que contenía la fórmula (IV) fuera inferior que la concentración molar de europio-tris-benzoiltrifluoro-acetona ($2,2 \times 10^{-4}$ mol frente a 6×10^{-4} mol, respectivamente).

5 Una ventaja adicional de los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) es que estos no necesitan contener grupos flúor para producir emisiones brillantes cuando se irradian bajo luz de longitud de onda del UV largo, aunque los complejos pueden contener grupos flúor. Se cree que los complejos de metales de las tierras raras sin grupos flúor son menos adversos para el medio ambiente que los complejos de metales de las tierras raras que tienen grupos flúor.

10 Cuando los complejos de metales de las tierras raras de la presente divulgación se irradian con una fuente de luz ultravioleta, los complejos emiten fluorescencia en el espectro visible, haciendo a estos complejos particularmente útiles como pigmentos, tintes y/o colorantes usados para aplicaciones de seguridad, tales como usos para tintas y fibras de seguridad.

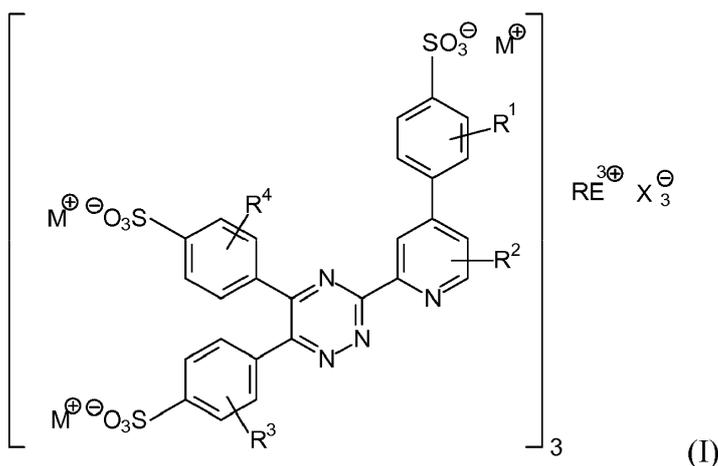
15 El intervalo de longitudes de onda de fluorescencia emitida para los presentes complejos de metales de las tierras raras varía de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 620 nm. Por ejemplo, los complejos de europio de fórmula (I) exhiben fluorescencia brillante a de aproximadamente 610 a aproximadamente 615 nm.

20 Los complejos de metales de las tierras raras de la presente divulgación muestran un alto grado de fotorresistencia que es particularmente útil como un revelador fluorescente de excitación de tipo ultravioleta para composiciones de tinta. La fotorresistencia hace a los presentes complejos de metales de las tierras raras útiles generalmente como pigmentos en aplicaciones de seguridad, y más particularmente para el uso en tintas y fibras de seguridad, tintas, tintas de inyección de tinta, tintas fluorescentes, pinturas coloreadas, pinturas incoloras, polímeros colorantes en masa, películas, revestimientos y dispersiones. Los presentes complejos de metales de las tierras raras también
25 tienen utilidad como pigmentos usados en soportes de datos, marcas de seguridad, papel, fibras hiladas, fibras teñidas, rastreadores bioquímicos y pantallas.

30 Por ejemplo, las composiciones de tinta que comprenden los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) se pueden aplicar como una señal a una variedad de sustratos, incluyendo, pero no limitados a, moneda, pasaportes, tarjetas con chip, cheques, tarjetas de cheque, tarjetas de débito, carnés de identidad, certificados, billetes de banco, para autenticación, en aplicaciones postales y de automatización, y similares.

La presente divulgación también proporciona composiciones que contienen los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I). Estas composiciones comprenden:

35 (1) al menos un complejo de metal de las tierras raras representado por la fórmula (I):



en la que:

M es un catión;

RE es un metal de las tierras raras seleccionado de Eu, Gd, Tb y mezclas de los mismos;

40 X es un anión conjugado; y

cada R¹, R², R³ y R⁴ se selecciona independientemente de hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi; y

(2) un vehículo.

5 Las composiciones de la presente divulgación se pueden obtener al disolver un complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I) en un medio líquido. Alternativamente, las composiciones se pueden obtener al añadir el complejo de metal de las tierras raras a un sólido, tal como mediante mezcladura o molienda.

10 Medios líquidos adecuados usados en las composiciones pueden ser un disolvente inorgánico y/o un disolvente orgánico. Un ejemplo de un disolvente inorgánico es agua. Ejemplos de vehículos orgánicos adecuados incluyen, pero no se limitan a, alcoholes, glicoles, eteralcoholes, sulfóxidos, amidas, aminas, heterociclos, cetonas, éteres, ésteres, nitritos e hidrocarburos. Un disolvente orgánico preferido es un alcohol alifático. Si los complejos de la presente divulgación no son suficientemente solubles en el disolvente de alcohol alifático, se puede usar una mezcla del disolvente de alcohol alifático y disolventes adicionales, tales como un éster (p. ej., acetato de etilo) o una cetona (p. ej., metiletilcetona).

15 Las composiciones de los complejos de metales de las tierras raras de la presente divulgación tienen al menos un vehículo. Vehículos preferidos son las sustancias en las que estos complejos de tierras raras son suficientemente solubles y estables. Estas composiciones se pueden usar como composiciones de tinta para impresión. El vehículo debe ser preferiblemente una sustancia que se evapore fácilmente de, o sea absorbida por, la sustancia sobre la que se aplica la composición.

20 Los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) están presentes en la composición en cualquier cantidad adecuada, generalmente en una cantidad de aproximadamente 0,001% en peso a aproximadamente 15% en peso, preferiblemente de aproximadamente 0,01% en peso a aproximadamente 3% en peso, basado en el peso total de la composición. La cantidad del complejo de tierra rara debe proporcionar una cantidad aceptable de emisión de luz suficiente para detectar la emisión, bien a simple vista o bien mediante un dispositivo electrónico de imagen que sea capaz de detectar dicha fluorescencia. Sin embargo, usar una cantidad muy grande del complejo de tierra rara en la composición puede provocar un tipo de autoabsorción que da como resultado una reducción de la intensidad de emisión y se debe evitar.

30 Para composiciones de tinta que requieren un incremento de la estabilidad, o para evitar que la tinta se seque prematuramente, las composiciones de tinta de la presente divulgación pueden incluir al menos un disolvente de alto punto de ebullición, tal como éteres (p. ej., éter monometílico de etilenglicol, éter monoetílico de etilenglicol, éter monometílico de propilenglicol), o polioles alifáticos (p. ej., 1,2-hexanodiol, 2,4,6-hexanotriol), y/o combinaciones de los mismos.

40 También se puede incluir una resina aglutinante en las composiciones para fijar apropiadamente los complejos de tierras raras de la presente divulgación. Preferiblemente, la resina aglutinante tiene buena solubilidad en el disolvente, y la viscosidad de la composición se puede ajustar adecuadamente cuando la resina aglutinante esté incluida en la composición. Ejemplos específicos de resinas aglutinantes preferidas incluyen, pero no se limitan a: resinas polivinílicas, tales como poli(alcohol vinílico), polivinilbutiral, polivinilpirrolidona, y copolímeros de vinilpirrolidona-acetato de vinilo; resinas de poliamina tales como polialilamina, polivinilamina y polietilenimina; resinas de poliacrilato tales como poli(acrilato de metilo), poli(acrilato de etileno), poli(metacrilato de metilo) y poli(metacrilato de vinilo); y aminorresinas, resinas alquídicas, resinas epoxídicas, resinas fenólicas, resinas de poliesterimida, resinas de poliamida, resinas de poliamidoimida, resinas de silicona, resinas fenólicas, resinas cetónicas, colofonia, fenoles de resina modificados con colofonia, ácido maleico, resina de ácido fumárico, y similares; resinas de petróleo, resinas de celulosa tales como etilcelulosa y nitrocelulosa; y resinas naturales tales como goma arábiga y gelatina.

50 Resinas aglutinantes particularmente preferidas incluyen resinas polivinílicas, resinas de poliacrilato y resinas de poliamina, que se pueden emplear para composiciones de tinta usadas para instrumentos de escritura, impresoras de inyección de tinta e impresión.

55 La presente divulgación también proporciona una marca que se puede usar en sistemas de impresión. La marca comprende un complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I). Los complejos de metales de las tierras raras de la marca exhiben un espectro de excitación en los intervalos de longitud de onda del UV largo, que están entre aproximadamente 350 nm y aproximadamente 390 nm. Los complejos de metales de las tierras raras de la marca son solubles en agua y en disolventes orgánicos, y así son adecuados para sistemas de impresión de tinta al agua. Los complejos de metales de las tierras raras de la marca están libres de flúor, y son ecológicos (es decir, menos adversos para el medio ambiente que los complejos que contienen flúor).

60

Una realización de una marca de la presente divulgación comprende una sal de europio, un grupo 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazino y agua. Una realización preferida tiene un grupo 5,6-difenil-3-(2-piridil)-1,2,4-triazino que es sal trisódica de ácido 4,4'-[3-[4-(4-sulfofenil)-2-piridinil]-1,2,4-triazino-5,6-diil]bis-bencenosulfónico.

5 La divulgación también proporciona un método para aplicar la marca a un artículo comercial, donde la marca comprende un complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I). La marca se puede aplicar al artículo comercial al imprimir directamente sobre el artículo, o aplicar de otro modo la marca a un sustrato que está adherido al artículo. La impresión se realiza mediante una impresora seleccionada del grupo que consiste en impresoras de inyección de tinta, térmicas, piezoeléctricas y láser. Ejemplos de artículos comerciales a los que se puede aplicar la marca
10 incluyen moneda, pasaportes, tarjetas con chip, cheques, tarjetas de cheque, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, carnés de identidad, certificados, billetes de banco y artículos postales.

"Tinta" (o "tintas"), según se usa en la presente, significa una sustancia líquida o un polvo seco que contiene pigmentos que se pueden usar en sistemas de impresión para aplicar una imagen sobre una superficie o sustrato. Según se usan en la presente divulgación, las tintas incluyen, pero no se limitan a, tintas líquidas (tales como las usadas por impresoras de inyección de tinta), así como tóneres (tales como los usados por impresoras láser). Tintas de inyección de tinta incluyen, pero no se limitan a, formulaciones al agua y al disolvente. Los complejos de tierra rara de fórmula (I) se pueden usar como pigmentos, tintes y/o colorantes en tintas y composiciones de tinta.

20 Los complejos de tierras raras de fórmula (I) también se pueden usar como pigmentos, tintes y/o colorantes en tóneres. Estos tóneres pueden contener otros materiales para permitir que el tóner se una a una superficie cuando se caliente. Los tóneres pueden usar resinas, cera o materiales similares como aglutinantes, y la formulación también puede incluir agentes de liberación, agentes de control de carga y otros aditivos. Estos tóneres se pueden elaborar mediante el método del tóner convencional o el tóner procesado químicamente (CPT). Las partículas del tóner pueden ser muy pequeñas (una micra o menos) de modo que el volumen real de una partícula de tóner puede ser mucho menor que el volumen de una tinta de inyección de tinta liberada durante el procedimiento de impresión de un solo punto. El menor tamaño del punto discernible con un tipo de impresora láser se puede ajustar para que sea menor o mayor, dependiendo del tipo de sistema de impresión usado.

30 Las composiciones de tinta que comprenden los presentes complejos de metales de las tierras raras se pueden usar en una variedad de sistemas de impresión. Las composiciones de tinta son adecuadas para sistemas de impresión por inyección de tinta, preferiblemente los sistemas que usan tecnología de inyección de tinta térmica, pero también se pueden emplear en sistemas de impresión por inyección de tinta que usan tecnologías no térmicas, tales como los sistemas que usan tecnología piezoeléctrica, y/u otros sistemas de aporte de tinta, tales como la tecnología de la matriz de puntos.

Las composiciones de tinta que comprenden los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) ofrecen las ventajas de un alto grado de fotorresistencia, invisibilidad en luz normal a simple vista o con dispositivos de detección electrónicos (tales como lectores de códigos de barras o lentes de cámaras digitales), y sin embargo emiten fluorescencia cuando se irradian con una fuente de luz de longitud de onda del UV largo, y también alta calidad y fiabilidad de impresión.

40 Las composiciones de tinta que comprenden los complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I) se pueden usar para imprimir imágenes sobre una amplia variedad de sustratos. Los sustratos que se pueden usar en la presente divulgación incluyen, pero no se limitan a, papel, tela, polímeros/películas plásticas (tales como resinas de poliéster, policarbonatos y polietilenos), metales y vidrio. Los sustratos de papel pueden estar revestidos o no revestidos, y las composiciones de tinta son particularmente útiles para documentos financieros y de seguridad (p. ej., cheques, moneda, valores, bonos, pasaportes, carnets de identidad y documentos de seguros).

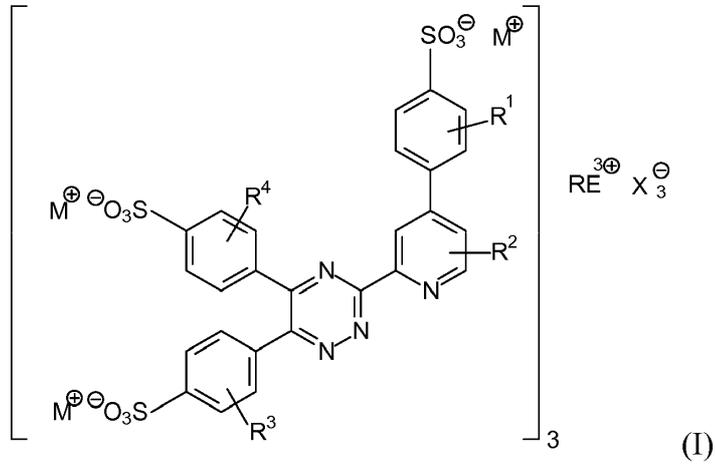
Ejemplo 1

50 Preparación de bis-(2,2'-bipiridino-N,N')-trinitrato de europio, combinado con uno o más impurificantes

Se disuelve bis-(2,2'-bipiridino-N,N')-trinitrato de europio (2,5 gramos) en una mezcla de 350 g de agua y 143,75 gramos de etanol (99,5%) bajo un calor ligero de 30 - 40°C ("Solución A"). Aplicando la Solución A a papel sin abrillantador óptico, una fluorescencia roja solo es visible mediante la excitación con luz UV de 254 nm. Bajo irradiación con luz UV de 366 nm, no es visible una señal. Un (1) gramo de compuesto de dicetonato de europio se disuelve en 100 ml de etanol ("Solución B"). Una parte alícuota de 6,25 gramos de Solución B se añade a la Solución A, con agitación, a temperatura ambiente. Después de dejar reposar a temperatura ambiente durante aproximadamente 24 horas, la mezcla se filtra. El filtrado resultante, cuando se aplica a papel sin abrillantador óptico, muestra una fluorescencia roja brillante bajo excitación con luz UV de 366 nm de longitud de onda.

REIVINDICACIONES

1. Un complejo de metal de las tierras raras representado por la fórmula (I):



5 en la que:

M es un catión;

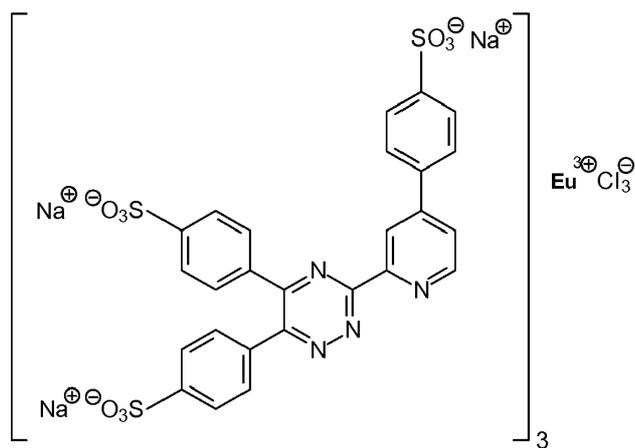
RE es un metal de las tierras raras;

X es un anión conjugado; y

10 R¹, R², R³, y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi.

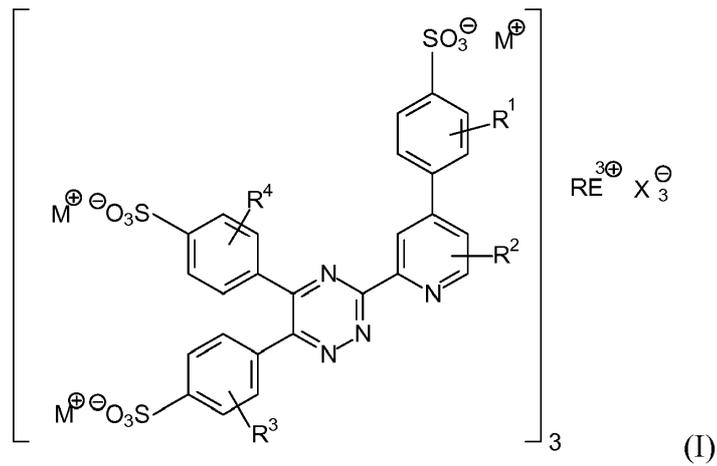
2. Un complejo de metal de las tierras raras según la reivindicación 1, en el que dicho metal de las tierras raras se selecciona del grupo que consiste en europio (Eu), gadolinio (Gd), terbio (Tb) y mezclas de los mismos.

3. Un complejo de metal de las tierras raras según la reivindicación 1, en el que dicho complejo de tierra rara está representado por la fórmula:



15

4. Un procedimiento para preparar complejos de metales de las tierras raras de fórmula (I)



en la que:

M es un catión;

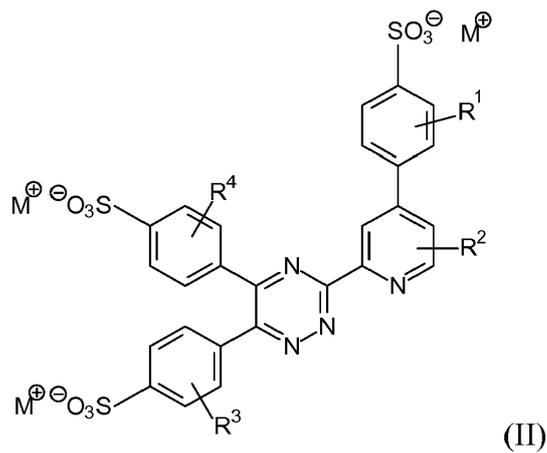
5 RE es un metal de las tierras raras;

X es un anión conjugado; y

R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi;

en donde dicho procedimiento comprende la etapa de poner en contacto:

10 (i) una sal trialcalina de un derivado de ácido 5,6-diaril-3-(2-piridil)-1,2,4-triazinotrisulfónico representado por la fórmula (II):



en la que:

M es un catión; y

15 R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan cada uno independientemente del grupo que consiste en hidrógeno, alquilo de 1 - 8 átomos de carbono, arilo, halo y alcoxi; y

(ii) una sal de metal de las tierras raras representada por la fórmula:



en la que:

RE es un metal de las tierras raras; y

X es un anión conjugado;

5 en donde dicha etapa de poner en contacto los reaccionantes (i) y (ii) se lleva a cabo en presencia de un disolvente, y a una temperatura y en un espacio de tiempo suficientes para producir dicho complejo de metal de las tierras raras de fórmula (I).

5. Una composición que comprende:

10 al menos un complejo de metal de las tierras raras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3; y

al menos un vehículo,

en donde dicho vehículo comprende un disolvente.

15 6. Un método para usar un complejo de metal de las tierras raras según se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende imprimir dicho complejo de metal de las tierras raras sobre un artículo.

20 7. Un método según la reivindicación 6, en el que dicho artículo se selecciona del grupo que consiste en moneda, pasaportes, tarjetas con chip, cheques, tarjetas de cheque, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, carnés de identidad, certificados, billetes de banco y artículos postales.

8. Una marca comprendida por un complejo de metal de las tierras raras según la reivindicación 1 y agua, en donde dicha marca es excitable con una longitud de onda del UV largo, y es soluble en sistemas de inyección de tinta al agua, y en donde el grupo $\text{RE}^{3+}\text{X}_3^-$ es una sal de europio.

25 9. Un artículo comercial que comprende una marca, en donde dicha marca comprende un complejo de metal de las tierras raras según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.

30 10. Un artículo comercial según la reivindicación 9, que se selecciona de moneda, pasaportes, tarjetas con chip, cheques, tarjetas de cheque, tarjetas de crédito, tarjetas de débito, carnés de identidad, certificados, billetes de banco y artículos postales.