

República Federativa do Brasil
Ministério do Desenvolvimento, Indústria
e do Comércio Exterior
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0804011-7 A2**



* B R P I 0 8 0 4 0 1 1 A 2 *

(22) Data de Depósito: 06/10/2008
(43) Data da Publicação: 22/06/2010
(RPI 2059)

(51) Int.Cl.:
C09K 11/06
B29C 47/00
C08L 101/00
A01B 71/04

(54) Título: **PROCESSO DE PRODUÇÃO DE
POLÍMEROS LUMINESCENTES, POLÍMEROS
OBTIDOS POR ESSE PROCESSO E COMPOSIÇÃO
COMPREENENDO TAIS POLÍMEROS**

(57) Resumo: A presente invenção descreve o processo de obtenção de polímeros luminescentes compreendendo compostos luminescentes e polímeros, polímeros luminescentes obtidos por esse método e composições compreendendo tais polímeros.

(73) Titular(es): Universidade Federal do Rio Grande do Sul - UFRGS

(72) Inventor(es): Fabiano Severo Rodembusch, Leandra Franciscato Campo, Ricardo Vinicius Bof de Oliveira, Valter Stefani



Relatório Descritivo de Patente de Invenção

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS LUMINESCENTES, POLÍMEROS
OBTIDOS POR ESSE PROCESSO E COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAIS
POLÍMEROS.

5

Campo da Invenção

A presente invenção descreve o processo de obtenção de polímeros
luminescentes compreendendo compostos luminescentes e polímeros,
polímeros luminescentes obtidos por esse método e composições
compreendendo tais polímeros. A presente invenção se situa principalmente no
campo da química e processamento de polímeros.

10

Antecedentes da Invenção

Marcadores poliméricos

15

A conformação de polímeros através de técnicas de processamento no
estado fundido é o processo mais utilizado industrialmente na fabricação de
artefatos poliméricos. Nesta metodologia, a fusão, transferência e conformação
dos polímeros ocorrem em equipamentos que permitem produção em larga
escala, como extrusoras mono e dupla-rosca, injetoras, calandras,
rotomoldadoras, entre outros. Independente do tipo de equipamento,
inicialmente ocorre o aquecimento do polímero (na faixa entre -10 e 400°C)
para permitir seu escoamento. Em uma segunda etapa, ocorre o cisalhamento
do polímero fundido para homogeneização e mistura, seguido das etapas de
conformação e resfriamento, onde o material polimérico retém sua forma final.

20

25

O aumento da quantidade de produtos poliméricos falsificados, tais
como, papel moeda, itens de vestuário, brinquedos, CD e DVD, faz com que o
desenvolvimento de novos materiais que permitam sua certificação,
rastreadabilidade e garantia de qualidade seja de grande interesse econômico.
Infelizmente, as tecnologias atualmente existentes de marcação de polímeros
têm pouco interesse industrial devido às dificuldades de obtenção, que

30

consistem na pouca quantidade de polímero que pode ser marcado ou quando este pode ser produzido em larga escala, não apresenta o marcador luminescente ligado covalentemente à matriz polimérica.

Atualmente polímeros luminescentes/inteligentes podem ser obtidos de duas formas distintas: a) mistura física entre corantes luminescentes e polímeros via extrusão, mas estes corantes não apresentam em sua estrutura molecular grupamentos reativos capazes de ligação covalente à matriz polimérica; b) marcação de polímeros com compostos luminescentes através da polimerização de monômeros em solução, na presença de corantes luminescentes reativos, entretanto o processo de obtenção dos polímeros marcados ocorre com a utilização de grandes quantidades de solvente.

No âmbito patentário, alguns documentos descrevem sobre polímeros e compostos luminescentes.

O documento US 6,103,006 descreve um pigmento luminescente covalentemente ligadas à monômeros compreendendo os grupos reativos carboxila e/ou amina, especialmente através de ligações do tipo poliamidas e poliésteres. A presente invenção difere desse documento por compreender exclusivamente o processo de extrusão reativa para a obtenção de polímeros luminescentes, não citado no referido documento.

O documento US 6,683,124 descreve uma composição compreendendo pigmentos luminescentes policíclicos adicionados à poliamidas diretamente pela mistura com o mesmo, formando uma composição com características específicas em relação à durabilidade da fluorescência. A presente invenção difere desse documento pela composição da presente invenção não compreender uma mistura entre pigmentos e poliamidas, mas, sim, uma ligação covalente entre os mesmos e por permitir o uso de outros monômeros e polímeros, além das poliamidas.

O documento US 6,964, 747 descreve um processo de produção de micropartículas de polímeros luminescentes compreendendo incubar micropartículas em solventes, adicionar o composto luminescente e incubar novamente com solventes e processar até obter uma suspensão de partículas

fluorescentes coloridas. A presente invenção difere desse documento por não compreender solventes para formar o polímero luminescente.

O documento US 2008/087189 descreve a obtenção de corantes a partir de pigmentos de terras raras e métodos para aplicação desses pigmentos em tintas, recobrimentos, adesivos, composições e artigos, como documentos. A presente invenção difere desse documento por compreender não somente corantes, mas, sim, compostos luminescentes parcialmente formados por corantes, nos quais os monômeros estarão covalentemente ligados.

O documento US 2007/0054067 descreve documentos como, por exemplo, cartões de crédito, compreendendo uma camada de material polimérico, uma camada de material luminescente e pelo menos uma cobertura reflexiva. Quando exposto à radiação eletromagnética, esse documento emite um comprimento de onda particular, como luz visível. A presente invenção difere desse documento pelos monômeros e materiais poliméricos aqui utilizados estar covalentemente ligado aos compostos luminescentes e, não, dispostos em camadas sobrepostas, como citado no referido documento.

Portanto, não foi encontrado nenhum documento antecipando e/ou sugerindo as particularidades da presente invenção.

20 **Sumário da Invenção**

É um objeto da presente invenção um processo de produção de um polímero luminescente compreendendo a etapa de extrusão reativa na presença de 10^{-18} a 50% em massa de um composto luminescente reativo.

É um objeto adicional da presente invenção, os polímeros obtidos por esse método.

É um objeto adicional da presente invenção uma composição compreendendo os polímeros obtidos por esse método.

Esses e outros objetos da invenção serão valorizados e melhor compreendidos a partir da descrição detalhada da invenção.

30

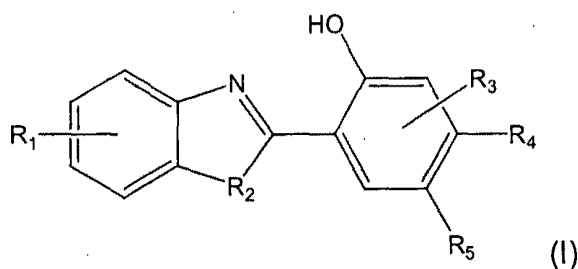
Descrição Detalhada da Invenção

Os exemplos aqui mostrados têm o intuito somente de exemplificar uma das inúmeras maneiras de se realizar a invenção, contudo sem limitar, o escopo da mesma.

5 Compostos luminescentes

Os "compostos luminescentes" da presente invenção compreendem quaisquer compostos com grupos reativos capazes de fazer ligação covalente *in situ*. Em especial, a presente invenção utiliza, mas não se limita a, corantes e complexos de terras raras e/ou a combinação dos mesmos. Os corantes são escolhidos do grupo que compreende corantes orgânicos e/ou inorgânicos em estado sólido que apresentam grupos reativos capazes de ligação covalente polímero-corante. Exemplos de corantes que podem ser utilizados na presente invenção compreendem, mas não se limitam a, os compostos de fórmula geral (I):

15



onde:

R_1 e R_3 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , entre outros;

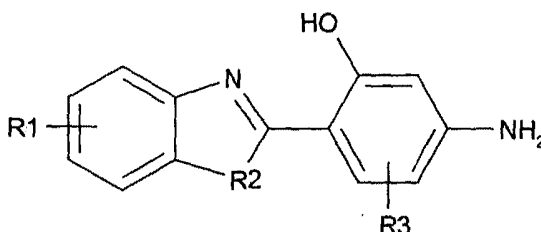
20 R_2 é independentemente escolhido do grupo que compreende O, S e NH;

R_4 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , NCS, C_6H_5 , $C_{10}H_7$, $NHCHC(CN)(COOEt)$, $NHCHC(COOEt)_2$, $NHC(SMe)C(CN)_2$,
 25 $NHC(SMe)C(CN)(COOMe)$, $NH(CH_2CHCH_2)_2$, $NHC(O)CHCH_2$,
 $NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$, substituintes aromáticos benzenóides mono e

policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas, entre outros.

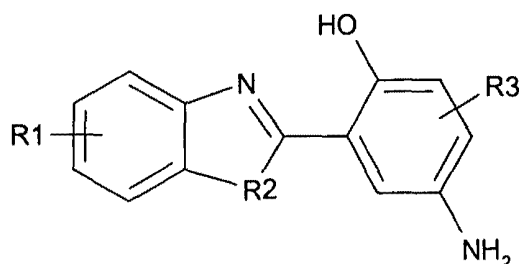
Os compostos luminescentes preferidos pela presente invenção estão descritos abaixo:

- 5 a) 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -$
 10 $NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



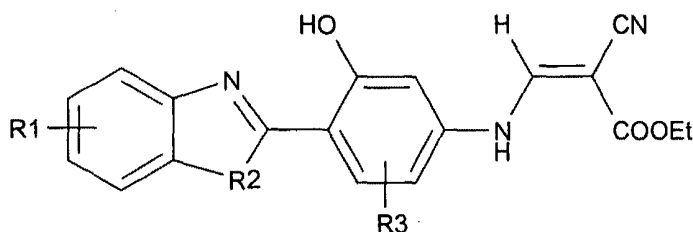
15

- b) 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -$
 20 $NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por
 25 exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



c) [4'-(N-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

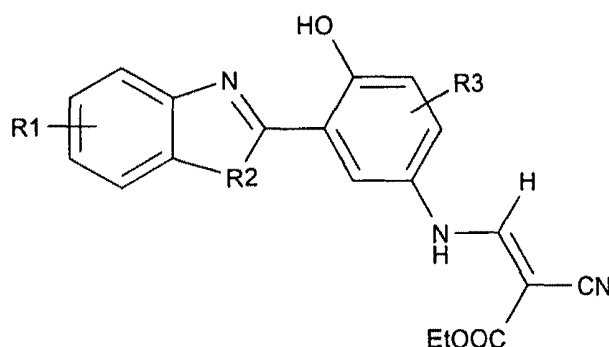
15



d) 2-[5'-(N-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por

20

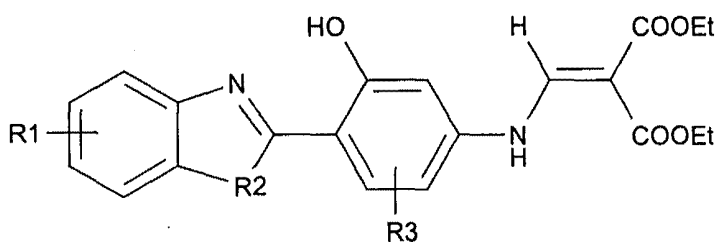
exemplo, $\text{-NHC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OEt)}_3$, cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



5

e) 2-[4'-(N-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = \text{O, S e NH}$; R_1 e $R_3 = \text{H, Cl, Br, I, NH}_2, \text{CN, COOH, OH, SH, CH}_3, \text{NO}_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $\text{-C}_6\text{H}_5, \text{-C}_{10}\text{H}_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $\text{-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)}_2, \text{-NHC(SMe)C(CN)}_2, \text{-NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -NHC(O)CHCH_2), sililados (por exemplo, $\text{-NHC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OEt)}_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

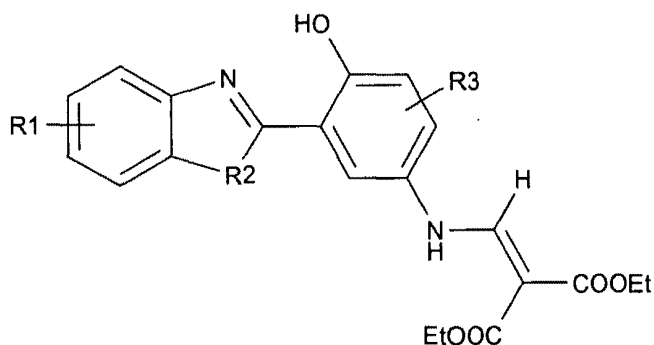
15



f) 2-[5'-(N-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = \text{O, S e NH}$; R_1 e $R_3 = \text{H, Cl, Br, I, NH}_2, \text{CN, COOH, OH, SH, CH}_3, \text{NO}_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $\text{-C}_6\text{H}_5, \text{-C}_{10}\text{H}_7$), substituintes

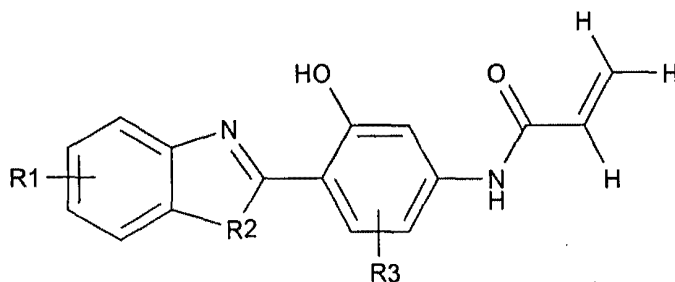
20

heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, -NHCHC(CN)(COOEt) , -NHCHC(COOEt)_2 , -NHC(SMe)C(CN)_2 , $\text{-NHC(SMe)C(CN)(COOMe)}$, $\text{-NH(CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -NHC(O)CHCH_2), sililados (por exemplo, $\text{-NHC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OEt)}_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

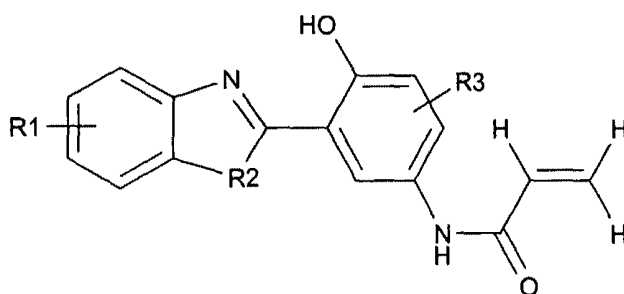


g) 2-[4'-(N-acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $\text{R}_2 = \text{O, S e NH}$; R_1 e $\text{R}_3 = \text{H, Cl, Br, I, NH}_2, \text{CN, COOH, OH, SH, CH}_3, \text{NO}_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $\text{-C}_6\text{H}_5, \text{-C}_{10}\text{H}_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, -NHCHC(CN)(COOEt) , -NHCHC(COOEt)_2 , -NHC(SMe)C(CN)_2 , $\text{-NHC(SMe)C(CN)(COOMe)}$, $\text{-NH(CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -NHC(O)CHCH_2), sililados (por exemplo, $\text{-NHC(O)NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si(OEt)}_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

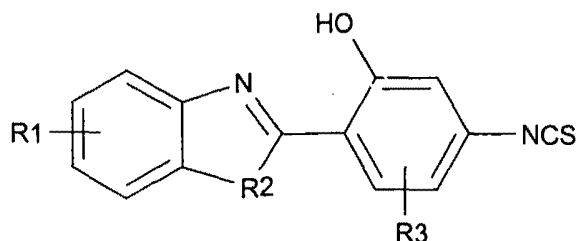
20



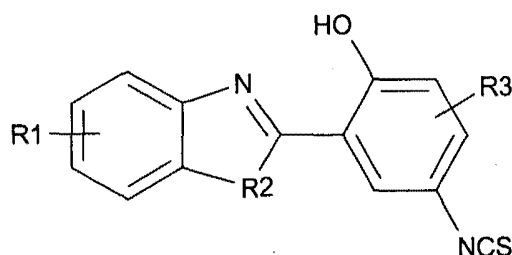
h) 2-[5'-(N-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



i) 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



j) 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e polícíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

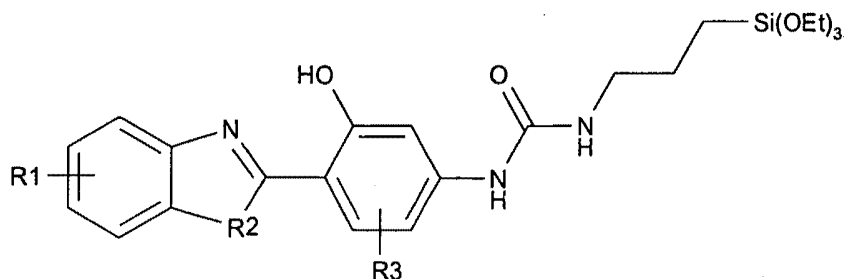


15

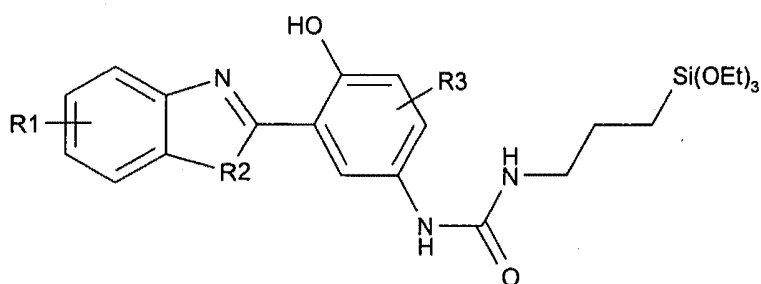
k) 2-(4'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e polícíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por

20

exemplo, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

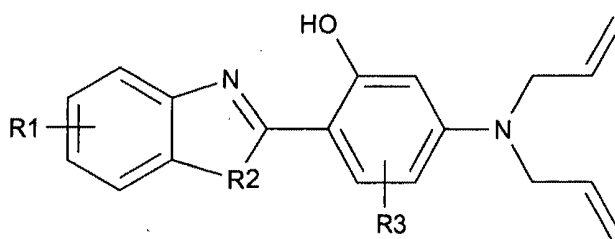


- 5 I) 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $\text{R}_2 = \text{O}, \text{S}$ e NH ; R_1 e $\text{R}_3 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NH}_2, \text{CN}, \text{COOH}, \text{OH}, \text{SH}, \text{CH}_3, \text{NO}_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_{10}\text{H}_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-\text{NHCHC}(\text{CN})(\text{COOEt}), -\text{NHCHC}(\text{COOEt})_2, -\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})_2, -\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})(\text{COOMe}), -\text{NH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acríloila (por exemplo, $-\text{NHC}(\text{O})\text{CHCH}_2$), sililados (por exemplo, $-\text{NHC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

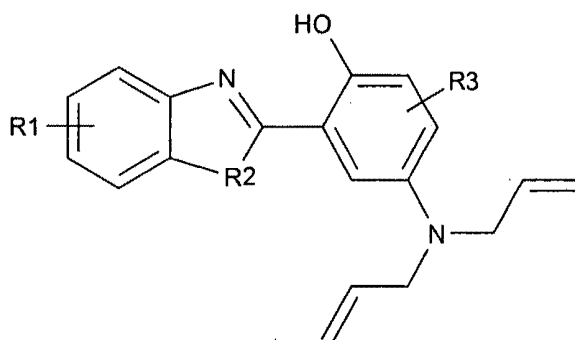


- m) 2-[4'-(N,N-Dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $\text{R}_2 = \text{O}, \text{S}$ e NH ; R_1 e $\text{R}_3 = \text{H}, \text{Cl}, \text{Br}, \text{I}, \text{NH}_2, \text{CN}, \text{COOH}, \text{OH}, \text{SH}, \text{CH}_3, \text{NO}_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-\text{C}_6\text{H}_5, -\text{C}_{10}\text{H}_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-\text{NHCHC}(\text{CN})(\text{COOEt}), -\text{NHCHC}(\text{COOEt})_2, -\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})_2, -\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})(\text{COOMe}), -$

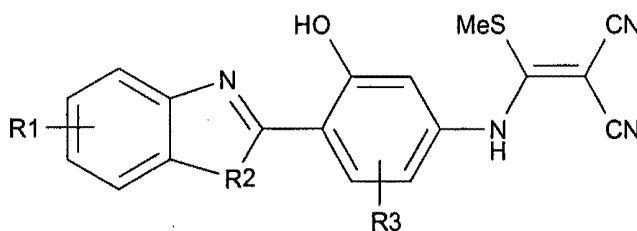
NH(CH₂CHCH₂)₂), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -NHC(O)CHCH₂), sililados (por exemplo, -NHC(O)NHCH₂CH₂CH₂Si(OEt)₃), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



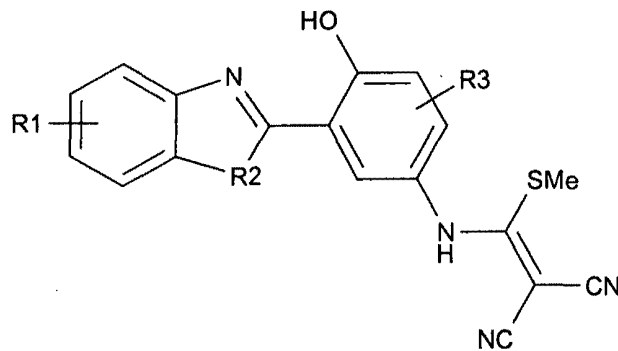
n) 2-[5'-(N,N-Dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: R₂ = O, S e NH; R₁ e R₃ = H, Cl, Br, I, NH₂, CN, COOH, OH, SH, CH₃, NO₂, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, -C₆H₅, -C₁₀H₇), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, -NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)₂, -NHC(SMe)C(CN)₂, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH₂CHCH₂)₂), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -NHC(O)CHCH₂), sililados (por exemplo, -NHC(O)NHCH₂CH₂CH₂Si(OEt)₃), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



o) 2-[(4'-N-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

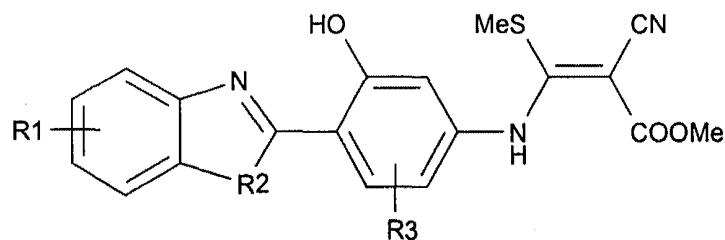


p) 2-[(5'-N-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: $R_2 = O, S$ e NH ; R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, $-C_6H_5, -C_{10}H_7$), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, $-NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)_2, -NHC(SMe)C(CN)_2, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH_2CHCH_2)_2$), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, $-NHC(O)CHCH_2$), sililados (por exemplo, $-NHC(O)NHCH_2CH_2CH_2Si(OEt)_3$), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



q) 2-[(4'-N-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: R₂= O, S e NH; R₁ e R₃ = H, Cl, Br, I, NH₂, CN, COOH, OH, SH, CH₃, NO₂, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, -C₆H₅, -C₁₀H₇), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, -NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)₂, -NHC(SMe)C(CN)₂, -NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH₂CHCH₂)₂), acrilatos (por exemplo, derivados do metilmetracrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -NHC(O)CHCH₂), sililados (por exemplo, -NHC(O)NHCH₂CH₂CH₂Si(OEt)₃), cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.

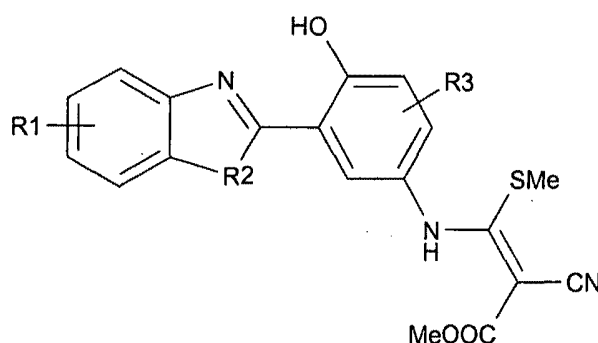
15



r) 2-[(5'-N-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzazóis e seus respectivos derivados substituídos com: R₂= O, S e NH; R₁ e R₃ = H, Cl, Br, I, NH₂, CN, COOH, OH, SH, CH₃, NO₂, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos (por exemplo, -C₆H₅, -C₁₀H₇), substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos (por exemplo, -

20

NHCHC(CN)(COOEt), -NHCHC(COOEt)₂, -NHC(SMe)C(CN)₂, -
 NHC(SMe)C(CN)(COOMe), -NH(CH₂CHCH₂)₂, acrilatos (por exemplo, -
 derivados do metilmetacrilato, hidroxietilmetacrilato), acrilóila (por exemplo, -
 NHC(O)CHCH₂), sililados (por exemplo, -NHC(O)NHCH₂CH₂CH₂Si(OEt)₃),
 5 cadeias alifáticas cíclicas (por exemplo, cicloexila, ciclopentila) e acíclicas (por
 exemplo, pentila, hexila, butila, dodecila), entre outros.



10

Os complexos de terras raras são escolhidos, mas não se limitam ao
 grupo que compreende Neodímio/Nd⁺³, Túlio/Tm⁺³, Tércbio/Tb⁺³ e Európio/Eu⁺³
 ou outras combinações que apresentam emissão de infravermelho e luz visível
 15 (azul, verde e vermelho, respectivamente) e que contenham grupos reativos
 capazes de ligação covalente polímero-corante.

Em especial, a presente invenção utiliza os compostos luminescentes
 em concentrações (em massa) que varia de 10⁻¹⁸ a 50% para a formação dos
 polímeros luminescentes. Em uma realização preferencial, a presente invenção
 20 utiliza 0,001% a 0,01% em massa.

Grupos Reativos e Polímeros

Os "grupos reativos" da presente invenção compreendem grupos
 reativos com capacidade para ligarem os compostos luminescentes aos
 25 polímeros, permitindo a formação dos polímeros luminescentes. Em especial,
 na presente invenção essa ligação ocorre durante o processamento do

polímero. Grupos reativos a serem utilizados na presente invenção compreendem, mas não se limitam, aos grupos amino, carbóxi, hidróxi, acrilóil, alceno, tiol, isotiocianato, siloxano, vinílicos, bases de schiff, azo compostos, cloretos cianúricos, maleimidil, succinimidil, entre outros e/ou a combinação dos mesmos.

Os "polímeros" da presente invenção são escolhidos do grupo que compreende, mas não se limita a polímeros amorfos, semicristalinos ou cristalinos. Esses polímeros podem ser agrupados de acordo com a sua composição, organização e tipo de ligação. Em relação à composição, os polímeros convenientes podem ser escolhidos do grupo que compreende, mas não se limita a, polímeros, copolímeros, terpolímeros e/ou a combinação dos mesmos. Em relação à organização, os polímeros convenientes podem ser escolhidos do grupo que compreende, mas não se limita a, polímeros organizados em bloco e/ou alternados e/ou a combinação dos mesmos. Em relação ao tipo de ligação, os polímeros convenientes podem ser escolhidos do grupo que compreende, mas não se limita a, ligações poliéster, poliamidas, poliimidas, polietileno, polipropileno, uretano, poliglicóis, entre outros. Exemplos de polímeros convenientes podem ser encontrados no grupo que compreende, mas não se limita a, policloreto de vinila, poliolefinas, poliolefinas cíclicas e lineares, politereftalato de etileno, politereftalato de butileno, polisulfonas, poliéteres-imidas, poliéteres-sulfonas, poliéteres-cetonas, poliéteres-éteres-cetonas, acrilonitrila-butadieno-estireno, resinas termofixas, epóxidos, fenólicas, siliconadas, vinílicas, poliestirenos hidrogenados, sindiotáticos, atáticos, copolímero estireno-acrilonitrila, copolímero estireno-anidrido maleico, poliestireno sulfonado, polibutadieno, poliacrilatos, polimetacrilato de metila, copolímero imida-metacrilato de metila, poli(hidróxi-etilmetacrilato de metila), poliacrilonitrila, poliacetais, policarbonatos, poliéteres de fenileno, copolímeros etileno-acetado de vinila, poliacetatos de vinila, polímeros líquidos-cristalinos, dentre outros e/ou a combinação dos mesmos.

Os polímeros aqui citados irão compor as matrizes poliméricas da presente invenção sendo, portanto, ambos os termos utilizados aqui de forma

intercambiável. Em uma realização preferencial, a presente invenção utiliza 10kg de poliamida 6 (PA6).

Polímeros luminescentes

5 Os “polímeros luminescentes” da presente invenção compreendem polímeros ligados covalentemente aos compostos luminescentes. Em especial, os polímeros luminescentes apresentam potencial aplicação como marcadores de segurança, pois são passíveis de identificação através do perfil fotofísico do corante luminescente utilizado, quando submetidos a radiações
10 eletromagnéticas na faixa de 200-1100 nm.

Extrusão reativa

A “extrusão reativa” da presente invenção compreende o uso de equipamentos que funcionarão como reatores, possibilitando a formação da
15 ligação química entre os compostos luminescentes e os polímeros durante o seu processamento no estado fundido. Em especial, os equipamentos podem ser escolhidos, mas não se limitam ao grupo que compreende diferentes classes de extrusoras, como extrusoras de rosca simples, extrusoras de rosca dupla co-rotantes ou contra-rotantes, extrusoras cônicas, misturadores
20 fechados do tipo Haake[®], Brabender[®] e Bambury[®] ou qualquer equipamento que possibilite a formação da ligação química entre o composto luminescente e o polímero durante o seu processamento no estado fundido. A presente inovação utiliza a extrusão reativa em temperaturas entre -10 e 400°C. Em uma realização preferencial, a presente invenção foi realizada na temperatura de
25 200°C.

Processo de Produção

O processamento reativo para obtenção de ligação covalente entre polímero-composto luminescente sem utilização de solvente permite que a
30 funcionalização de polímeros possa ser realizada em larga escala, com baixo custo e geração nula de resíduos a serem descartados (*Green Chemistry*).

Além disto, a ligação covalente do corante com esta matriz polimérica resolve problemas de lixiviação ou difusão destes dentro de matriz.

Neste processo utilizam-se compostos luminescentes que apresentam grupos reativos específicos para cada tipo de polímero, permitindo a formação de ligações covalentes entre polímero-corante durante o processamento. Desta forma, além de não ser observada a perda dos marcadores luminescentes por difusão, independente do meio em que será utilizado o polímero marcado, o processo ocorre com geração nula de resíduos a serem descartados e sem a utilização de solventes. Polímeros inteligentes podem ainda ser desenvolvidos a partir das diferentes funcionalidades inerentes aos compostos luminescentes para aplicações como embalagens inteligentes, sensores de gases, vapores orgânicos, solventes, pH, envelhecimento, rupturas, entre outras.

O diferencial da presente inovação se deve ao fato de que a reação de funcionalização de polímeros, embora também utilize corantes reativos, se processa na ausência de solventes e durante o processamento dos mesmos.

Embora o processamento reativo seja largamente empregado na funcionalização de polímeros, a presente inovação traz pela primeira vez a utilização de corantes luminescentes reativos que são ligados às cadeias poliméricas durante seu processamento.

20

Exemplo 1. Marcação de polipropileno (PP).

Foram utilizados 10kg de PP e 0.01% em massa do composto luminescente descrito em h , onde R_1 e $R_3 = H$ e $R_2 = O$. Os mesmos foram processados em uma extrusora de rosca dupla com temperaturas variando de 170-230 °C (funil para matriz) sob rotação de 90 rpm. Como composto ativador, utilizou-se o peróxido de dicumila. O sistema foi processado durante 10 minutos com posterior resfriamento em água. O sistema foi lavado em solventes com diferentes polaridades para eliminar os compostos luminescentes não-reagidos. O presente processo permitiu a obtenção de materiais poliméricos luminescentes com propriedades físicas similares dos polímeros puros.

30

Exemplo 2. Extrusão reativa de Poliamida 6 (PA6).

Foram utilizados 10kg de PA6 e 0.01% em massa do composto luminescente descrito em a, onde R_1 e $R_3 = H$ e $R_2 = S$. Os mesmos foram processados em uma extrusora de rosca dupla com temperaturas variando de 200-280 °C (funil para matriz) sob rotação de 60 rpm. O sistema foi processado durante 10 minutos com posterior resfriamento em água. O sistema foi lavado em solventes com diferentes polaridades para eliminar os compostos luminescentes não-reagidos. O presente processo permitiu a obtenção de materiais poliméricos luminescentes com propriedades físicas similares dos polímeros puros.

O técnico no assunto saberá avaliar que a presente invenção pode ser realizada de diferentes maneiras à luz das informações aqui descritas.

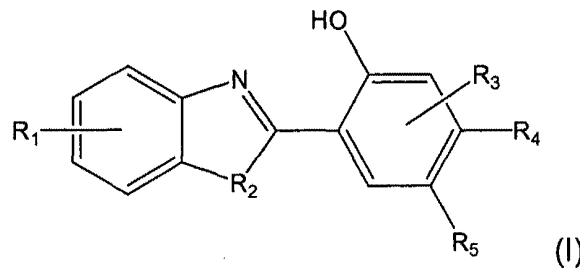
Reivindicações

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS LUMINESCENTES, POLÍMEROS
OBTIDOS POR ESSE PROCESSO E COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAIS
POLÍMEROS.

5

1. Processo de produção de polímero luminescente caracterizado por compreender a etapa de extrusão reativa, na presença de polímeros e de 10^{-18} a 50% em massa de um composto luminescente.

2. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1,
10 caracterizado pelo composto luminescente compreender os compostos de fórmula geral (I):



onde:

15 R_1 e R_3 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas;

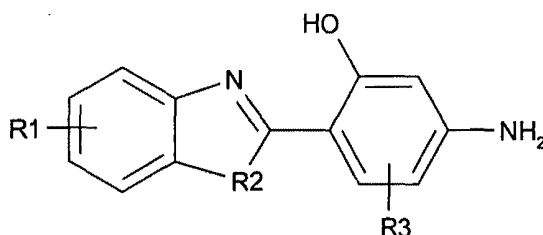
20 R_2 é independentemente escolhido do grupo que compreende O, S e NH;

R_4 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , NCS, C_6H_5 , C_{10}H_7 , $\text{NHCHC}(\text{CN})(\text{COOEt})$, $\text{NHCHC}(\text{COOEt})_2$, $\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})(\text{COOMe})$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{CHCH}_2$,
25 $\text{NHC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, substituintes aromáticos benzenóides mono e

policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acríloila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

3. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelos compostos luminescente serem selecionados do grupo que compreende:

a) 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula II:

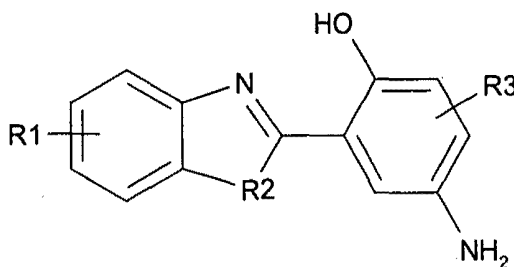


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

10 R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acríloila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

b) 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula III:



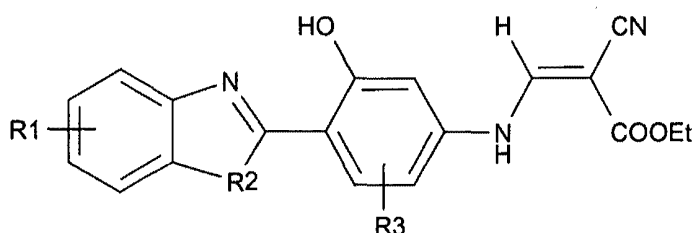
15

e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S \text{ e } NH;$

$R_1 \text{ e } R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2,$ substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

c) [4'-(N-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula IV:

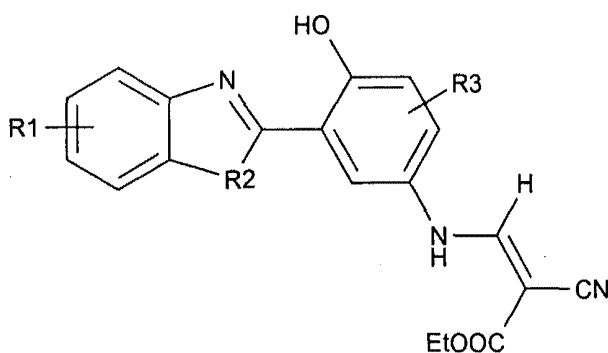


10 e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S \text{ e } NH;$

$R_1 \text{ e } R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2,$ substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

d) 2-[5'-(N-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula V:



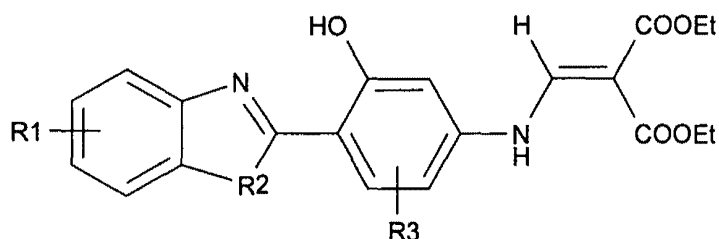
e seus respectivos derivados substituídos com:

20 $R_2 = O, S \text{ e } NH;$

$R_1 \text{ e } R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2,$ substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,

derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

e) 2-[4'-(N-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula VI:



5

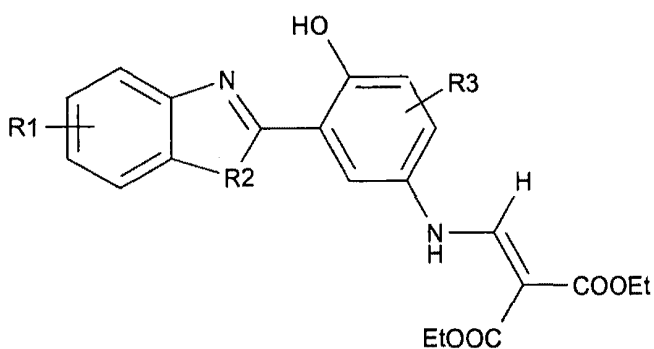
e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

10

f) 2-[5'-(N-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula VII:

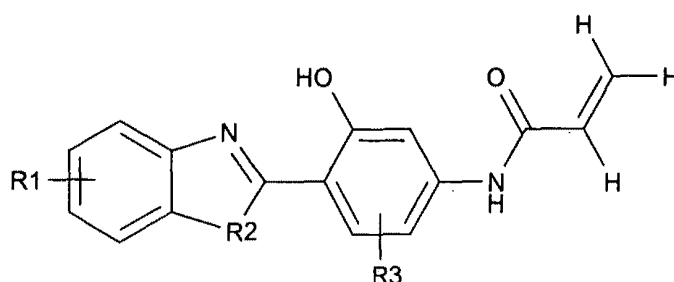


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

g) 2-[4'-(N-acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula VIII:

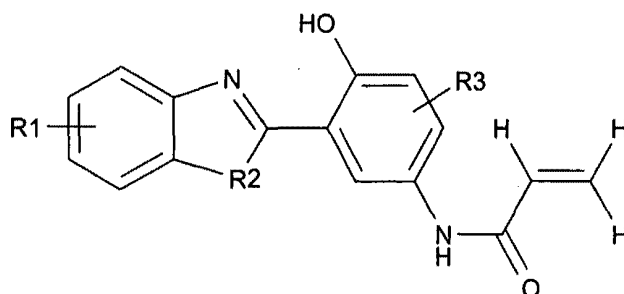


10 e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

15 h) 2-[5'-(N-acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula IX:



e seus respectivos derivados substituídos com:

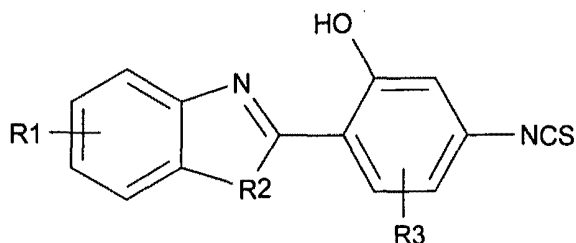
20 $R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,

derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

i) 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula

X:



5

e seus respectivos derivados substituídos com:

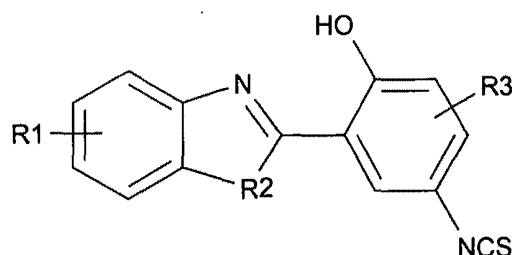
$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

10

j) 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula

XI:

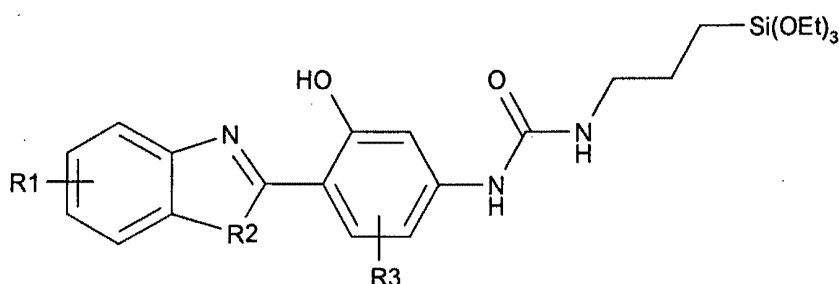


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

k) 2-(4'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula XII:

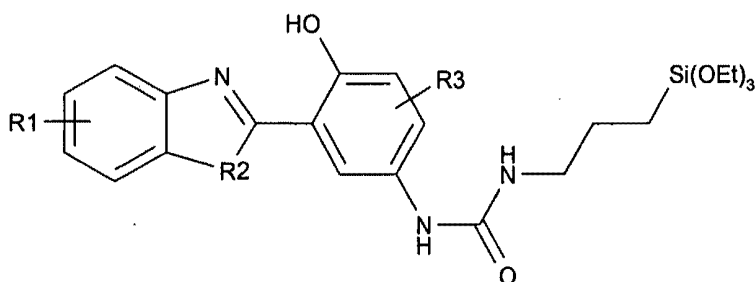


10 e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

15 l) 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula XIII:



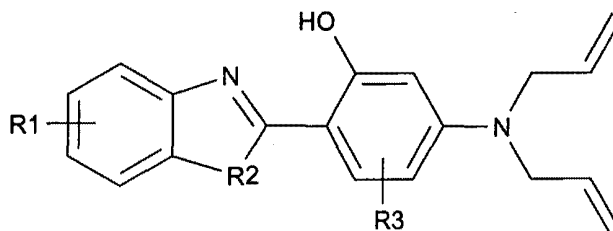
e seus respectivos derivados substituídos com:

20 $R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,

derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

m) 2-[4'-(N,N-Dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XIV:



5

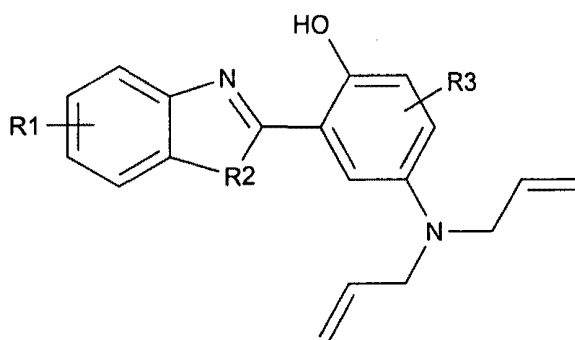
e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

10

n) 2-[5'-(N,N-Dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XV:



15

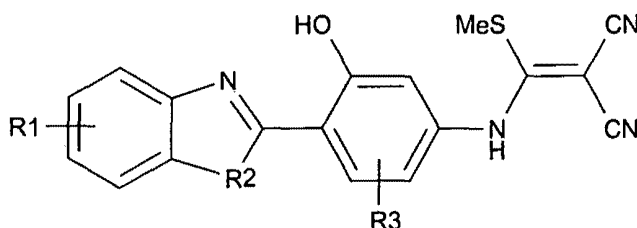
e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

20

o) 2-[(4'-N-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XVI:

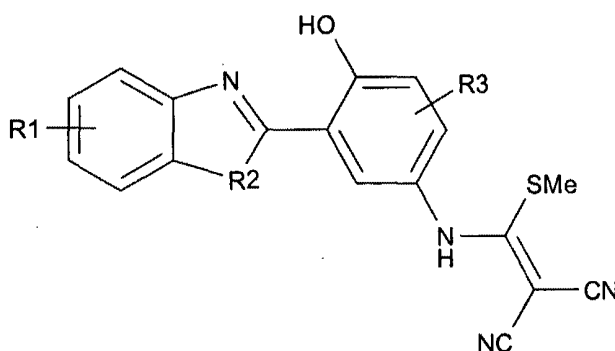


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

p) 2-[(5'-N-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XVII:

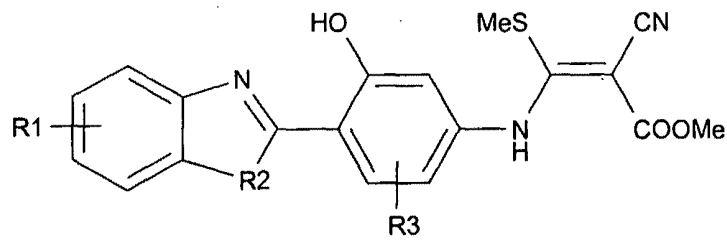


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

q) 2-[(4'-N-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XVIII:

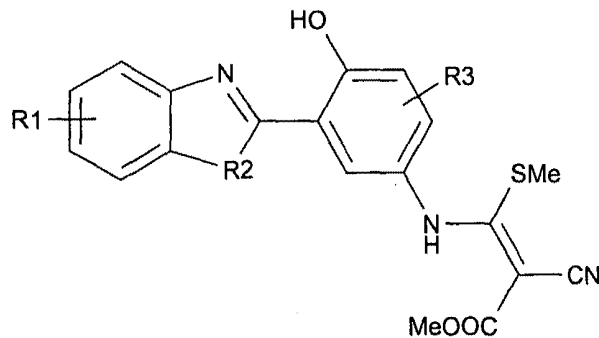


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas;

r) 2-[(5'-N-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XIX:



e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas; e

s) qualquer composto luminescente que contenha grupos reativos capazes de ligação covalente com o polímero; e

t) mistura dos itens acima.

4. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos compostos luminescente serem escolhidos do grupo que compreende complexos terras raras em combinações que apresentam emissão

de infravermelho e luz visível e que contenham grupos reativos capazes de ligação covalente polímero-composto.

5 5. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por utilizar de 0,001% à 0,01% em massa de compostos luminescente.

6. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 5, caracterizado por utilizar 0,01% em massa de compostos luminescente.

10 7. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos corantes luminescente serem passíveis de reação, compreendendo grupos reativos com capacidade para ligarem simultaneamente os compostos luminescente e os polímeros.

8. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por utilizar 10 kg do polímero.

15 9. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pela formação de poliamida luminescente.

10. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pela etapa de extrusão reativa ser realizada em temperaturas entre -10 e 400°C.

20 11. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por ser realizado na temperatura de 170° à 230°.

12. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado por ser realizado na temperatura de 200° à 280°.

25 13. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por adicionalmente compreender a etapa de rotação.

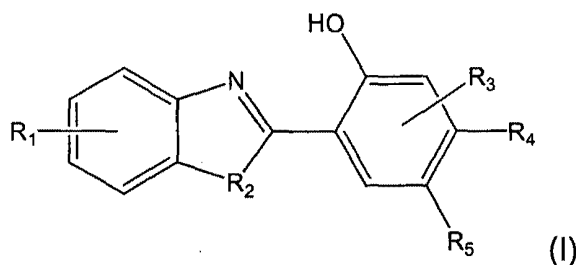
14. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pela rotação ser de 60 rpm.

15. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pela rotação ser de 90 rpm.

16. Processo de produção, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelos polímeros luminescentes serem passíveis de identificação quando submetidos a radiações eletromagnéticas na faixa de 200-1100 nm.

17. Polímeros luminescentes caracterizados por serem obtidos via extrusão reativa, na presença de polímeros e de 10^{-18} a 50% em massa de um composto luminescente.

18. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo composto luminescente compreender os compostos de fórmula geral (I):



10

onde:

R_1 e R_3 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas;

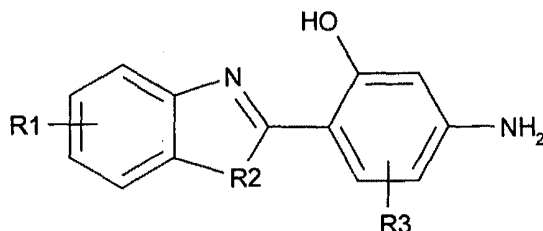
R_2 é independentemente escolhido do grupo que compreende O, S e NH;

R_4 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , NCS, C_6H_5 , C_{10}H_7 , $\text{NHCHC}(\text{CN})(\text{COOEt})$, $\text{NHCHC}(\text{COOEt})_2$, $\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})(\text{COOMe})$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{CHCH}_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

25

19. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 18, caracterizado pelos compostos luminescente serem escolhidos do grupo que compreende:

a) 2-(4'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula II:



5

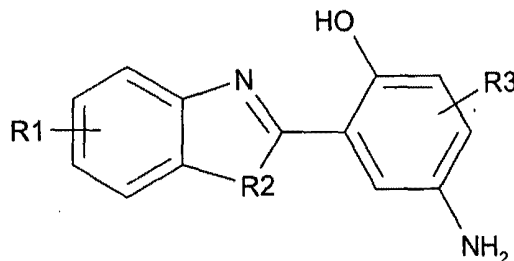
e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

10

b) 2-(5'-amino-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula III:



e seus respectivos derivados substituídos com:

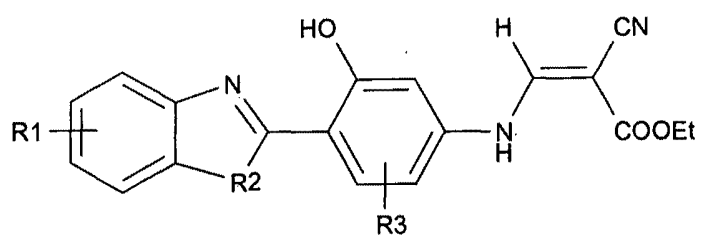
15

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

20

c) [4'-(N-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula IV:

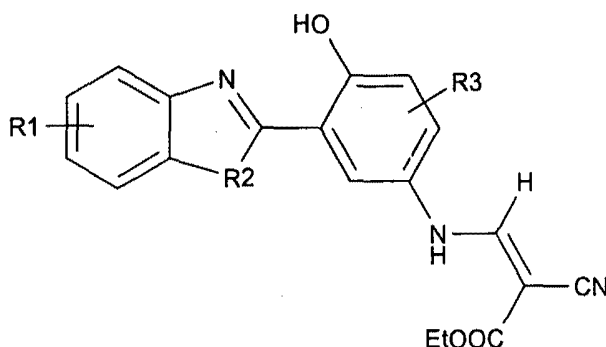


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

d) 2-[5'-(N-metileno cianoacetato de etila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula V:

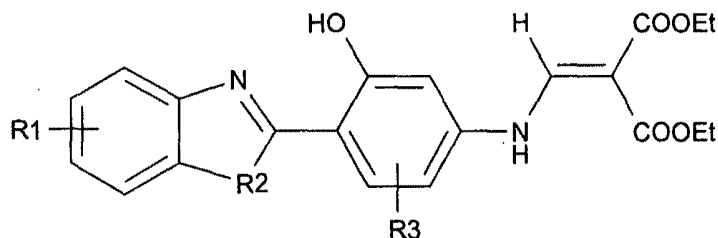


10 e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

e) 2-[4'-(N-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula VI:



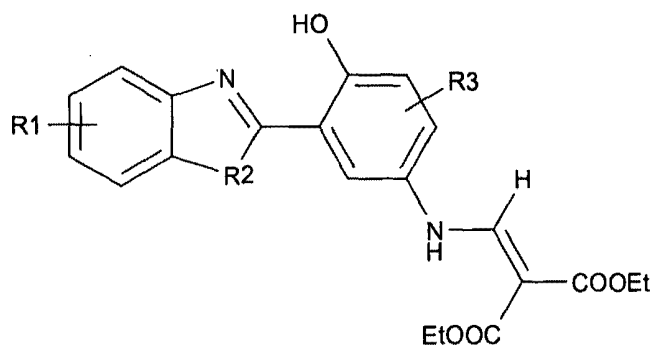
e seus respectivos derivados substituídos com:

20 $R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,

derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

f) 2-[5'-(N-metileno malonato de dietila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula VII:



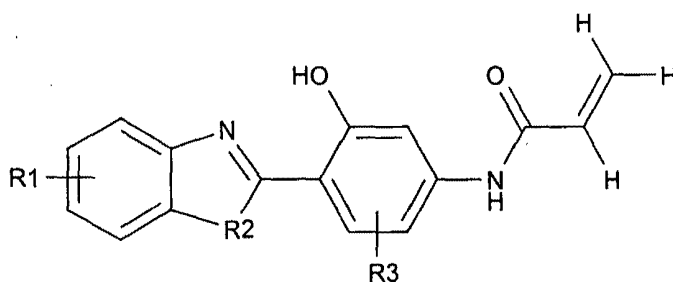
5

e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

g) 2-[4'-(N-acrilóilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula VIII:

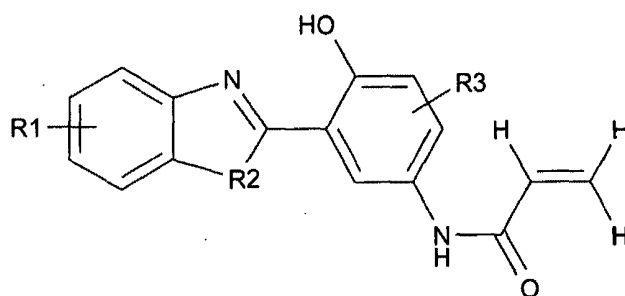


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S \text{ e } NH;$

$R_1 \text{ e } R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2,$ substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

h) 2-[5'-(N-acriloilamida)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula IX:

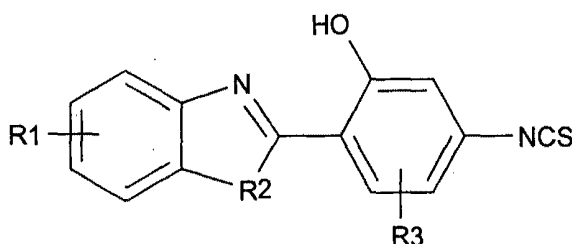


10 e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S \text{ e } NH;$

$R_1 \text{ e } R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2,$ substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

15 i) 2-(4'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula X:



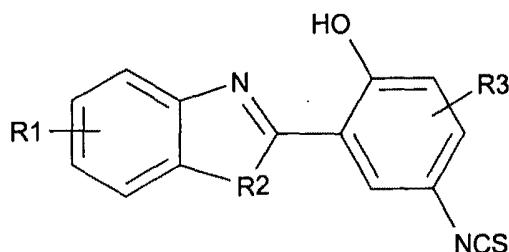
e seus respectivos derivados substituídos com:

20 $R_2 = O, S \text{ e } NH;$

$R_1 \text{ e } R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2,$ substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,

derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

j) 2-(5'-isotiocianato-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula XI:



5

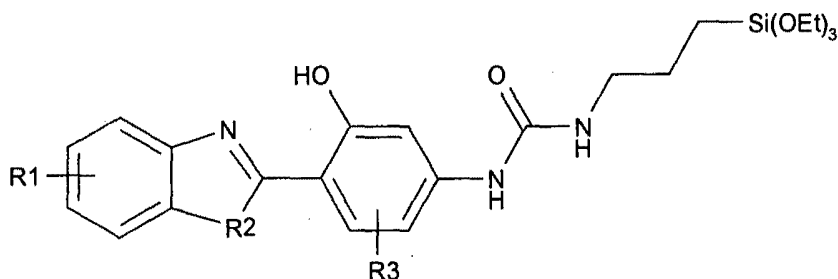
e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

10

k) 2-(4'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula XII:



15

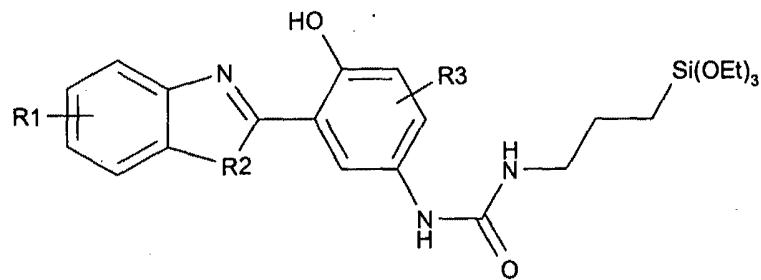
e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

20

l) 2-(5'-N-(3-trietoxisilil)propiluréia-2'-hidroxifenil)benzazóis, de acordo com a fórmula XIII:

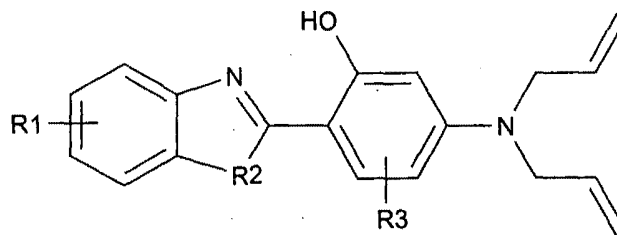


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes
 5 aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,
 derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e
 acíclicas.

m) 2-[4'-(N,N-Dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo
 com a fórmula XIV:



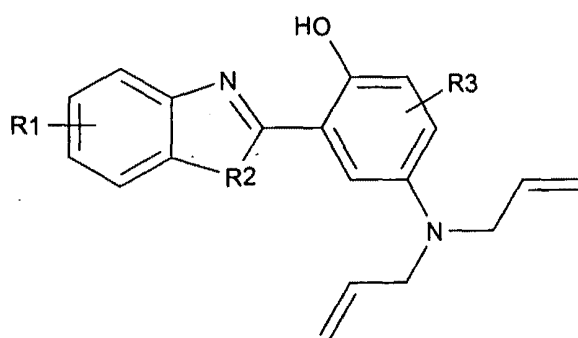
10

e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes
 15 aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos,
 derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e
 acíclicas.

n) 2-[5'-(N,N-Dipropilamin-2-eno)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo
 com a fórmula XV:

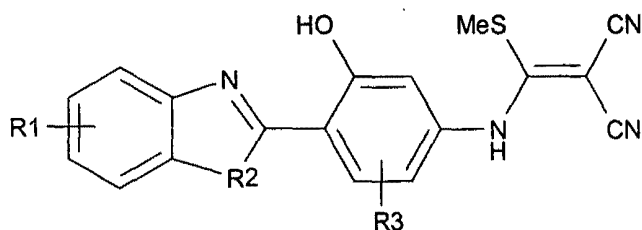


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

- 5 R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

o) 2-[(4'-N-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XVI:



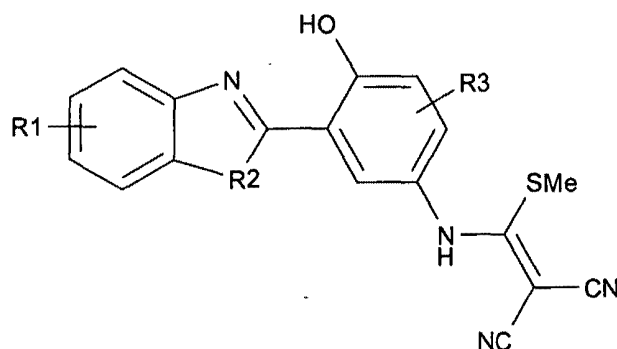
10

e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

- 15 R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

p) 2-[(5'-N-metiltiometileno malonitrila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XVII:

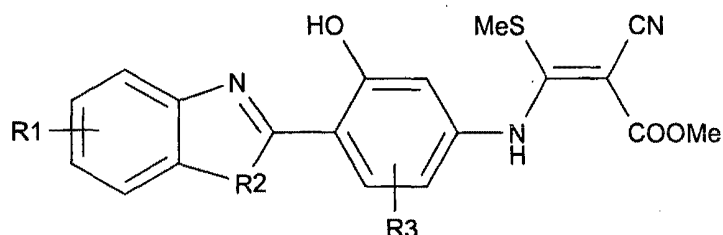


e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

- R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

q) 2-[(4'-N-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XVIII:



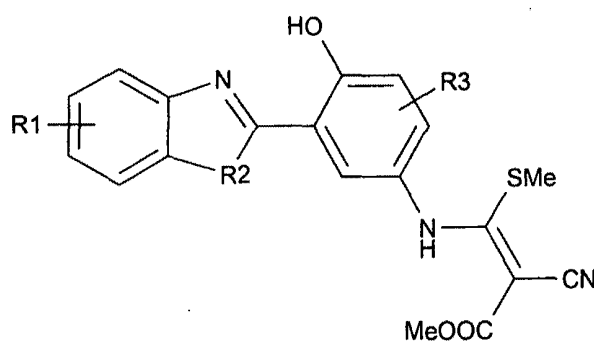
10

e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

- R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

r) 2-[(5'-N-metiltiometileno cianoacetato de metila)-2'-hidroxifenil]benzazóis, de acordo com a fórmula XIX:



e seus respectivos derivados substituídos com:

$R_2 = O, S$ e NH ;

R_1 e $R_3 = H, Cl, Br, I, NH_2, CN, COOH, OH, SH, CH_3, NO_2$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, siliados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas; e

s) qualquer composto luminescente que contenha grupos reativos capazes de ligação covalente com o polímero; e

t) mistura dos itens acima.

20. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelos compostos luminescente serem escolhidos do grupo que compreende complexos terras raras em combinações que apresentam emissão de infravermelho e luz visível e que contenham grupos reativos capazes de ligação covalente polímero-composto.

21. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizados por utilizar de 0,001% à 0,01% em massa de compostos luminescente.

22. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 21, caracterizados por utilizar 0,01% em massa de compostos luminescente.

23. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizados por compreenderem compostos luminescentes com grupos reativos com capacidade para ligarem simultaneamente os compostos luminescentes aos polímeros.

24. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 23, caracterizados por utilizar 10 kg do polímero reativo.

25. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 23, caracterizados por formar poliamida luminescente.

5 26. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizados pela etapa de extrusão reativa ser realizada em temperaturas entre -10 e 400°C.

27. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 26, caracterizados por ser realizado na temperatura de 170° à 230°.

10 28. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 26, caracterizados por ser realizado na temperatura de 200° à 280°.

29. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizados por adicionalmente compreender a etapa de rotação.

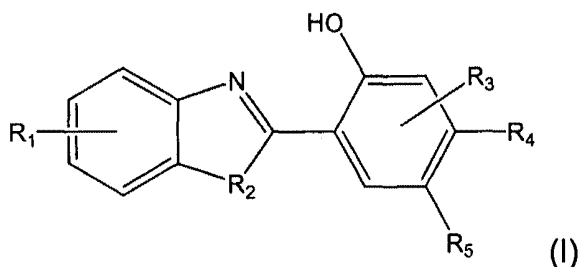
15 30. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 29, caracterizados pela rotação ser de 60 rpm.

31. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 29, caracterizados pela rotação ser de 90 rpm.

20 32. Polímeros luminescentes, de acordo com a reivindicação 17, caracterizados pelos polímeros luminescentes serem passíveis de identificação quando submetidos a radiações eletromagnéticas na faixa de 200-1100 nm.

33. Composição caracterizada por compreender polímeros luminescentes obtidos pelo processo de produção compreendendo a etapa de extrusão reativa, na presença de polímeros e de 10^{-18} a 50% em massa de um composto luminescente.

25 34. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelo composto luminescente compreender os compostos de fórmula geral (I):



onde:

R_1 e R_3 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas;

R_2 é independentemente escolhido do grupo que compreende O, S e NH;

R_4 e R_5 são independentemente escolhidos do grupo que compreende H, Cl, Br, I, F, NH_2 , CN, COOH, OH, CHO, SH, CH_3 , NO_2 , NCS, C_6H_5 , C_{10}H_7 , $\text{NHCHC}(\text{CN})(\text{COOEt})$, $\text{NHCHC}(\text{COOEt})_2$, $\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})_2$, $\text{NHC}(\text{SMe})\text{C}(\text{CN})(\text{COOMe})$, $\text{NH}(\text{CH}_2\text{CHCH}_2)_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{CHCH}_2$, $\text{NHC}(\text{O})\text{NHCH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{Si}(\text{OEt})_3$, substituintes aromáticos benzenóides mono e policíclicos, substituintes heteroaromáticos, derivados vinilênicos, acrilatos, acrilóila, sililados, cadeias alifáticas cíclicas e acíclicas.

35. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelos compostos luminescente serem escolhidos do grupo que compreende complexos terras raras em combinações que apresentam emissão de infravermelho e luz visível e que contenham grupos reativos capazes de ligação covalente polímero-composto.

36. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada por utilizar de 0,001% a 0,01% em massa de compostos luminescente.

37. Composição, de acordo com a reivindicação 36, caracterizada por utilizar 0,01% em massa de compostos luminescente.

37. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizados por compreenderem compostos luminescentes com grupos reativos com capacidade para ligarem simultaneamente os compostos luminescentes aos polímeros.

38. Composição, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada por utilizar 10 kg do polímero.

39. Composição, de acordo com a reivindicação 37, caracterizada por formar poliamida luminescente.

40. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pela etapa de extrusão reativa ser realizada em temperaturas entre -10 e 400°C.

5 41. Composição, de acordo com a reivindicação 40, caracterizada por ser realizada na temperatura de 170° à 230°.

42. Composição, de acordo com a reivindicação 40, caracterizada por ser realizada na temperatura de 200° à 280°.

10 43. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada por adicionalmente compreender a etapa de rotação.

44. Composição, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pela rotação ser de 60 rpm.

45. Composição, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pela rotação ser de 90 rpm.

15 46. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelos polímeros luminescentes serem passíveis de identificação quando submetidos a radiações eletromagnéticas na faixa de 200-1100 nm.

Resumo

PROCESSO DE PRODUÇÃO DE POLÍMEROS LUMINESCENTES, POLÍMEROS
OBTIDOS POR ESSE PROCESSO E COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO TAIS
POLÍMEROS.

5

A presente invenção descreve o processo de obtenção de polímeros luminescentes compreendendo compostos luminescentes e polímeros, polímeros luminescentes obtidos por esse método e composições compreendendo tais polímeros.

10