

(12) NACH DEM VERTRAG ÜBER DIE INTERNATIONALE ZUSAMMENARBEIT AUF DEM GEBIET DES  
PATENTWESENS (PCT) VERÖFFENTLICHTE INTERNATIONALE ANMELDUNG

(19) Weltorganisation für geistiges  
Eigentum

Internationales Büro

(43) Internationales  
Veröffentlichungsdatum  
27. März 2014 (27.03.2014)



(10) Internationale Veröffentlichungsnummer  
**WO 2014/044462 AI**

- (51) **Internationale Patentklassifikation:**  
*C09K 9/02* (2006.01) *G01K 11/12* (2006.01)
- (21) **Internationales Aktenzeichen:** PCT/EP20 13/066604
- (22) **Internationales Anmeldedatum:**  
8. August 2013 (08.08.2013)
- (25) **Einreichungssprache:** Deutsch
- (26) **Veröffentlichungssprache:** Deutsch
- (30) **Angaben zur Priorität:**  
10 2012 018 813.7  
24. September 2012 (24.09.2012) DE
- (71) **Anmelder: FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN FORSCHUNG E.V.** [DE/DE]; Hansastraße 27c, 80686 Munich (DE).
- (72) **Erfinder: LÖTZSCH, Detlef;** Horstweg 29, 14059 Berlin (DE). **RUHMANN, Ralf;** Krummenseer Straße 20, 12685 Berlin (DE). **SEEBOTH, Arno;** Segewaldweg 66, 12557 Berlin (DE).
- (74) **Anwalt: PFENNING, MEINIG & PARTNER GBR;** Theresienhöhe 13, 80339 München (DE).
- (81) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare nationale Schutzrechtsart*): AE, AG, AL,

AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

- (84) **Bestimmungsstaaten** (*soweit nicht anders angegeben, für jede verfügbare regionale Schutzrechtsart*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), eurasisches (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europäisches (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Veröffentlicht:**

— mit internationalem Recherchenbericht (Artikel 21 Absatz V)

(54) **Title:** THERMOCHROMIC MATERIAL, MOLDED ARTICLE COMPRISING SAID MATERIAL AND USE THEREOF

(54) **Bezeichnung** : THERMOCHROMES MATERIAL, DIESES ENTHALTENDE FORMKÖRPER UND DEREN VERWENDUNG

(57) **Abstract:** The invention relates to a thermochromic material comprising at least one biopolymer, at least one natural dye and at least one reaction medium, selected from the group of fatty acids and derivatives thereof, gallic acid and derivatives thereof and mixtures thereof. The thermochromic material according to the invention is completely based on non-toxic, natural products. Processing into materials or molded articles can occur, according to the invention, by means of conventional extrusion technology in the form of flat film, blown film or sheets or multi-wall sheets. The thermochromic material can be used in particular in the food industry and medical technology.

(57) **Zusammenfassung:** Die Erfindung betrifft ein thermochromes Material enthaltend mindestens ein Biopolymer, mindestens einen Naturfarbstoff sowie mindestens ein Reaktionsmedium, ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäuren und deren Derivate, Gallussäure und deren Derivate sowie Mischungen hiervon. Das erfindungsgemäße thermochrome Material basiert dabei vollständig auf toxisitätsfreien Naturprodukten. Die Verarbeitung zu Werkstoffen oder Formkörpern kann mittels konventioneller Extrusionstechnik in Form von Flachfolien, Blasfolien oder Platten bzw. Stegplatten erfolgen. Verwendung findet das thermochrome Material insbesondere in der Lebensmittelindustrie und der Medizintechnik.

WO 2014/044462 A1

### **Thermochromes Material, dieses enthaltende Formkörper und deren Verwendung**

Die Erfindung betrifft ein thermochromes Material enthaltend mindestens ein  
5 Biopolymer, mindestens einen Naturfarbstoff sowie mindestens ein Reakti-  
onsmedium, ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäuren und deren Derivate,  
Gallussäure und deren Derivate sowie Mischungen hiervon. Das erfindungs-  
gemäße thermochrome Material basiert dabei vollständig auf toxisitätsfreien  
Naturprodukten. Die Verarbeitung zu Werkstoffen oder Formkörpern kann  
10 mittels konventioneller Extrusionstechnik in Form von Flachfolien, Blasfolien  
oder Platten bzw. Stegplatten erfolgen. Verwendung findet das thermochro-  
me Material insbesondere in der Lebensmittelindustrie und der Medizintechni-  
k.

15 Thermochromie beinhaltet die Eigenschaft eines Materials, in Abhängigkeit  
der Temperatur reversibel oder irreversibel seine Farbe zu ändern. Dies kann  
sowohl durch Änderung der Intensität und/oder des Wellenlängenmaximums

erfolgen. Repräsentativ werden Beispiele und theoretische Hintergründe zum Mechanismus der temperaturgesteuerten Farbe beschrieben in Chromic Phenomena von P. Bamfield and M.I Hutchings (The Royal Society of Chemistry, 2010) und in Thermochromic Phenomena in Polymers von A. Seeboth and D. Löttsch (Smithers Rapra Technology, 2008).

5

Materialien in unterschiedlichster Werkstoffform, darunter auch Polymerfolien mit thermochromen Eigenschaften, sind in der Vergangenheit vielfältig patentiert worden. Unabhängig, ob der thermochrome Effekt reversibler oder irreversibler Natur ist, anorganische oder organische Farbstoffe zum Einsatz kommen, letztere auch in Form von Kompositen mit Schmelzmitteln und/oder Entwicklern, ist allen Systemen gemeinsam, dass sie in irgendeiner Form immer toxische Ausgangsmaterialien enthalten. Klassisch hierfür ist beinahe in allen bestehenden organischen thermochromen Kompositen der Einsatz von Bisphenol als Entwickler. Als Farbstoffe gelangen Grundstrukturen von Triphenylmethanfarbstoffen, Pyridiniumphenolatbetaine, Sulfophthaleinstrukturen, Thyranine, Azofarbstoffe oder Fluranfarbstoffe zum Einsatz.

10

15

20

Anorganische thermochrome Pigmente, deren Farbwechsel auf eine temperaturgesteuerte Änderung der Modifikation beruht, basieren im Allgemeinen auf Salzen von Schwermetallen. Ein bekanntes Beispiel ist der Einsatz thermochromer anorganischer Pigmente als hotspot-Warnung für Pfannen oder als Siebdruck für Barcode. Das Kapseln von Schwermetallsalzen oder organischen thermochromen Kompositen bietet hier ebenfalls keine Alternative; Migrationseffekte können dauerhaft nicht unterbunden werden. Die zu meist verwendeten Melaminharze als Hülle für thermochrome Kapseln sind definitiv als Schutzschicht ungeeignet und zudem nicht für die Extrusionstechnologie geeignet.

25

30

So wird in EP 1 084 860 die Schaltung eines Farbeffektes, basierend auf einem Donator-Akzeptor-System beschrieben, das auch in Form von Mikrokapseln mit einem Durchmesser von ca. 50  $\mu\text{m}$  vorliegen kann. In EP 1 323 540 A2 wird ein thermochromes Material bestehend aus drei Komponenten beschrieben, welches ebenfalls mikroverkapselt ist. Mangelnde Lichtstabilität der thermochromen Komplexe soll entsprechend US 5,527,385 durch Zusätze

35

wie Hydrazid-, Schwefel- oder Phosphorverbindungen entgegengewirkt werden. Dies bedeutet den Zusatz weiterer toxischer Verbindungen.

5 Die Herstellung polymerer thermochromer Werkstoffe mit Hilfe von Aufdrucken (Kaschieren) einer thermochromen Farbe ist eine praxisnahe Lösung für einige Anforderungen und Wünsche der Verpackungsindustrie, wo Toxizität eine untergeordnete Rolle spielt. So werden gemäß US 2002037421 Gläser mit einer Farbe zur Nutzung für den Sonnenschutz bedruckt oder entsprechend US 4,121,010 Polymere mit einer thermochromen Farbe, bestehend  
10 aus Sulfaten, Sulfiden, Arsen, Wismut, Zink und anderen Materialien, und deren Oxide, überzogen. Hierdurch wird sowohl das Einsatzgebiet stark beschränkt als auch durch das erforderliche zusätzliche Coating (Printtechnik) eine preisreduzierende kontinuierliche Technologie verhindert.

15 In DE 103 39 442 B4 und US 7,662,466 B2 werden thermochrome Flachfolien beschrieben, die ebenfalls auf den Einsatz der oben genannten organischen Farbstoffe basieren.

20 Dies gilt auch für die in EP 1 157 802 beschriebene Erfindung. Hier werden beim Extrusionsblasformen nur in Teilbereichen der Wandstärke eines Kunststoffbehältnisses thermochrome Pigmente beigemischt. Dies geschieht durch Zusatz eines reversiblen thermochromen Pigmentes in Form von streifenförmigen Einlagerungen. Die thermochromen Pigmente erfordern zudem zusätzliche thermostabile Pigmente und werden dem Extrudat vor Austritt aus dem  
25 Extrusionskopf zugegeben oder aufgegeben.

Bis heute haben thermochrome Tinten, Siebdruckfarben, Coatings oder Folien keinen Einsatz in sensiblen Bereichen wie der Nahrungsmittelbranche oder Medizintechnik gefunden. Ein wesentlicher Grund ist mit Bestimmtheit der  
30 Einsatz von toxischen Verbindungen. Auch neueste thermochrome Farbstoffe mit Diazapentalenstruktur (G. Qian and Z. Y. Wang, Adv. Mater. 24, 2012, Seite 1582) bieten hier keinen Lösungsansatz,

35 Ausgehend hiervon war es Aufgabe der vorliegenden Erfindung, ein thermochromes Material bereitzustellen, dass sich in vielen Bereichen des täglichen Lebens, z.B. im Lebensmittelbereich, einsetzen lässt. Ebenso soll das thermo-

chrome Material so beschaffen sein, dass die Weiterverarbeitung mittels Extrusionstechnik möglich ist.

5 Diese Aufgabe wird durch das thermochrome Material mit den Merkmalen des Anspruchs 1 und die extrudierten Formkörper mit den Merkmalen des Anspruchs 11 gelöst. In Anspruch 13 werden erfindungsgemäße Verwendungen angegeben. Die weiteren abhängigen Ansprüche zeigen vorteilhafte Weiterbildungen auf.

10 Erfindungsgemäß wird ein thermochromes Material bereitgestellt, das mindestens ein Biopolymer, mindestens einen Naturfarbstoff sowie mindestens ein Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäuren und deren Derivate, Gallussäure und deren Derivate sowie Mischungen hiervon enthält. Dabei handelt es sich bei allen im thermochromen Material enthaltenen  
15 Komponenten um für Lebensmittel zugelassene Bestandteile oder Zusatzstoffe, d.h. sämtliche Komponenten sind in der verwendeten Dosierung nicht toxisch.

Vorzugsweise sind alle Komponenten des thermochromen Materials gemäß  
20 EU-Verordnung Nr. 1333/2008 und entsprechenden aktualisierten Anhängen für Lebensmittel zugelassen sind und besitzen eine E-Nummer.

Es ist bevorzugt, dass als Naturfarbstoffe solche mit einer Anthocyanidinstruktur verwendet werden. Diese unterteilen sich in zuckerfreie Aglykone  
25 und Glykoside, wobei beide Unterstrukturen eingesetzt werden können. Als Lebensmittelzusatzstoffe sind Anthocyanidine unter der E-Nummer 163 zugelassen. Die vom pH-Wert abhängige Farbe von Anthocyanidinen in wässriger Lösung ist dabei bekannt, während die thermochromen Eigenschaften von Anthocyanidinen bislang nicht bekannt waren.

30 Bevorzugte Anthocyanidine sind Cyanidin, Delphinidin, Aurantinidin, Petunidin, Peonidin, Malvidin, Pelargonidin, Rosinidin, Europinidin und Luteolinidin. Die Grundstruktur ist in der Fig. 1 dargestellt. Durch Variation der Reste  $R^3$  bis  $R^7$  ( $R$  mit  $-H$ ,  $-OH$ ,  $-OCH_3$ ) können die Eigenschaften breit variiert  
35 werden. Die Bildung von Dimeren, Aggregaten/Chelaten sowohl untereinander als auch mit dem Biopolymer oder dem Reaktionsmedium wird ermög-

licht. Wird in der Position R<sup>3</sup> ein Zuckerrest eingeführt, gelangt man zu Glykosidstrukturen (Fig. 2).

Als Reaktionsmedium sind Gallussäure und deren Derivate, insbesondere Gallate, gesättigte, einfach ungesättigte oder mehrfach ungesättigte Fettsäuren und deren Derivate, insbesondere Ester, sowie verzweigte Carbonsäuren bevorzugt. Ein wesentliches Eigenschaftsmerkmal der Carbonsäuren ist deren Selbstorganisation zu Dimeren.

5  
10 Eine Vielzahl von Fettsäuren kann zur Ausbildung der Thermochromie genutzt werden. Vorteilhafterweise lassen sich thermochrome Eigenschaften in einem breiten Arbeitsbereich herstellen; dieser ist u.a. mit dem Schmelzpunkt der Fettsäuren gekoppelt und lässt sich zwischen -55 °C und + 81 °C durch die spezifischen Fettsäuren steuern. Bei Bedarf kann der Arbeitsbereich noch aus-  
15 geweitet werden.

Als Fettsäuren können sowohl ungesättigte wie gesättigte Fettsäuren sowie Mischungen hiervon Anwendung finden.

20 Die ungesättigten Fettsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Petroselinensäure, Palmitoleinsäure, Myristoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Gedoleinsäure, Undecylensäure, Icosensäure, Vaccensäure, Cetoletnsäure, Erucasäure, Nervonsäure, Cervonsäure, Clupanodonsäure, Timnodonsäure, Linolsäure, Calendulasäure, Punicinsäure, Elaeostearinsäure ,  
25 Arachidonsäure und Mischungen hiervon.

Die gesättigten Fettsäuren sind vorzugsweise ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Ameisensäure, Essigsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Larinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margaringsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure,  
30 Capronsäure, Onanthsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure, Melissinsäure und Mischungen hiervon.

Für den Fachmann ist leicht erkennbar, dass hier auch eine Vielzahl von Strukturderivaten wie Alpha-, Gamma- oder Beta-Strukturen genutzt werden können oder auch Ester-, Amin- oder Amidstrukturen. Es ist offensichtlich, dass  
35

die Fettsäuren oder ihre Derivate auch in Form von Gemischen verwendet werden können. So erweisen sich u.a. Ester der Stearinsäure, Palmitinsäure, Linolsäure, Erucasäure als besonders komplexstabilisierend. Fettsäuren und Fettsäureester werden in der Lebensmittelbranche unter den Nummern E 570  
5 bzw. E 304 geführt.

Neben Fettsäuren sind Gallussäure und deren Derivate, besonders Esterverbindungen (Gallate), für den Einsatz als Reaktionsmedium bevorzugt. Mischungen aus Fettsäuren und Galiaten sind ebenfalls einsetzbar. Gallate  
10 sind auch wie die Fettsäuren für Lebensmittel zugelassen. Beispielhaft sollen E 312 - Dodecylgallat, E 311 - Octylgallat und E 310 - Propylgallat genannt werden.

Als verzweigte Carbonsäuren sind Phytansäure, Isovalerinsäure oder ätherische Öle bevorzugt.  
15

Erfindungsgemäß wird das toxisitätsfreie thermochrome Material durch die physikochemische Wechselwirkung zwischen Anthocyanidin, Biopolymer und Fettsäure ermöglicht. Ein temperaturgesteuerter Protonentransfer in der Anthocyanidinstruktur löst die Änderung der Farbe aus. Hierbei kann sowohl  
20 die Intensität als auch das Wellenlängenmaximum geschaltet werden. So können über i) der Ausbildung oder Auflösung von Wasserstoffbrücken im System, ii) der Bildung von Domänen/Aggregaten/Chelaten, gesteuert vorzugsweise durch die Wechselwirkung der Fettsäure oder Gallate mit der polaren  
25 Polymerkette, z.B. mit CA/CTA, PHB oder PLA, iii) der Ausbildung geordneter Strukturen zwischen Biopolymer - Naturfarbstoff - Fettsäure und/oder Gallat, wie diese als selbstorientierende Systeme in Biomaterialien gut bekannt sind (siehe H. Ringsdorf, Angew. Chem. 104, 1990, 1310) oder auch iv) durch das  
30 Zusammenwirken der oben genannten drei Effekte i, ii und iii ein thermochromer Schalteffekt realisiert werden. Der Prozess kann reversibel oder irreversibel gestaltet werden. In Abhängigkeit der Temperatur erfolgen Umorientierungen auf molekularer Ebene, Bindungen werden verstärkt oder gelockert und ein Konzentrationsgradient des Naturfarbstoffes oder der Fettsäure und/oder Galiat im Polymervolumen, reversibel oder irreversibel, werden ermöglicht. So ändert sich die Wechselwirkung zwischen der Fettsäure  
35 und dem Anthocyanidin in Abhängigkeit der Temperatur, während gleichzeitig

5 beide Verbindungen entweder jeweils einzeln oder als agierender Komplex mit der Polymerkette ihre Wechselwirkung ändern. Im Einzelfall werden alle Verbindungen in die Polymerstruktur über physikochemische Wechselwirkungen integriert, wobei diese sich dabei natürlich verändert. In diesem Fall bildet sich eine neue übergeordnete Polymerstruktur, die sich nicht weiter  
10 herunterbrechen lässt. Die Wechselwirkungen zwischen den unterschiedlichen Molekülen können sowohl über die polaren als auch dispersiven Struktureinheiten ausgelöst werden. Das System erhält dadurch eine außerordentliche thermodynamische Stabilität. Im Resultat ändern sich die optischen makroskopischen Eigenschaften. Bei der Differential Scanning Calorimetry (DSC) ist in diesem Falle nur noch ein Peak sichtbar, der sich vom Peak des reinen Polymers unterscheidet, insbesondere für die Ausbildung übergeordneter Strukturen sind Glykoside geeignet. Durch die Zuckereinheit in R<sup>3</sup>-Position (Cyanidin-3-glucosid) kann eine Aggregatstruktur (Chelatkomplex)  
15 erzielt werden. Dieser Mechanismus wird in der Natur genutzt, um beispielsweise auch die Lichtstabilität der Naturfarbstoffe zu steigern. Die Zuckerreste sind in Schichten angeordnet, die durch die Sesselform zusätzlich stabilisiert werden. Es ist offensichtlich, dass die Zuckerstruktur zur weiteren Wechselwirkung mit Fettsäuren und/oder Gallaten befähigt ist.

20 Das molare Verhältnis zwischen den Ausgangsverbindungen Anthocyanidin und Fettsäure und/oder Gallat, einschließlich deren Derivaten und Mischungen, steuert maßgeblich den Protonentransfer im Naturfarbstoff und somit das thermochrome Verhalten. Im Folgenden werden hinsichtlich der Verarbeitung Massenverhältnisse angegeben. Bei Verwendung von Mischungen aus Fettsäuren und Gallaten können Verhältnisse von 1:99 oder 99:1 eingesetzt werden. Fettsäure oder Gallat oder deren Mischung werden in Bezug zum Anthocyanidinfarbstoff im 10-fachen bis 50-fachen Überschuss eingesetzt, vorzugsweise mit 15- bis 35-fachem Überschuss. Der Anthocyanidin-  
25 Fettsäure(und/oder Gallat)-Komplex befindet sich mit 2 - 38 % im Biopolymer, vorzugsweise mit 7 - 15 %.

30 Weitere Einflussgrößen auf das makroskopische optische Verhalten sind die Molmasse, der MFR-Wert und die kristalline/amorphe Struktur der eingesetzten Biopolymere.  
35



Für den Fachmann der Extrusionstechnik ist deutlich, dass die verwendeten Technologieparameter wie die Temperaturen der jeweiligen Heizzonen, der Breitschlitzdüse oder Chili-Rolle, die Abzugsgeschwindigkeit, die Schnecken-  
geometrie, Drehzahl und Massedruck oder Verweilzeit einen zusätzlichen Ein-  
fluss auf das resultierende thermochrome Verhalten der toxisitätsfreien  
Polymermaterialien besitzen.

5

Wesentliche Bestandteile der Erfindung sind dementsprechend einerseits die Herstellung von Thermochromie durch Wechselwirkung der Einsatzkompo-  
nenten einschließlich deren Langzeitstabilität und andererseits die Entwick-  
lung einer Technologie zur Herstellung thermochromer Compounds bzw.  
Batches/Masterbatches. Das Compound bzw. Batch/Masterbatch kann im  
Extrusionsverfahren zu Folien, Platten, Stegplatten weiterverarbeitet werden.  
Die Schichtdicke der Folien liegt zwischen 50 und 300  $\mu\text{m}$ . Platten können bis  
zu 5 mm dick sein. Die thermochromen Folien und Platten können mit weite-  
ren Schichten coextrudiert werden. Diese zusätzlichen Schichten können wei-  
tere Funktionen in den Werkstoff oder das Bauteil wie Lichtstabilität, perma-  
nente Farben und somit ein resultierendes subtraktives Farbsystem oder er-  
höhte mechanische Stabilität in das Material einbringen.

10

15

20

Anhand der nachfolgenden Figuren und des Beispiels soll der erfindungsgemäße Gegenstand näher erläutert werden, ohne diesen auf die hier gezeigte spezifische Ausführungsform einschränken zu wollen.

25

Fig. 1 zeigt anhand einer chemischen Formel die Grundstruktur von Anthocyanid<sup>n</sup>en.

Fig 2. zeigt die chemische Formel der Grundstruktur eines Glykosins.

30

Beispiel

Erfindungsgemäß kann eine toxisitätsfreie thermochrome BiopolymerfoUe wie folgt hergestellt werden. In einem ersten Schritt wird ein Komplex bestehend aus Palmitinsäure, Laurylgallat und Cyanidinchlorid im Verhältnis 1:1,5:0,02 präpariert bei einer Temperatur oberhalb 115 °C und einer Reaktionsdauer von 15 min. In einem Zweischncken-Compounder werden 8,5 Gew.-% des

35

5 Komplexes mit 91,5 Gew.-% PLA 4060 zu einem Compound verarbeitet bei einer Schneckendrehzahl von 20 U/min. Die Temperaturen der Heizzonen 1 bis 5 betragen 175 °C/ 185 °C/ 185 °C/ 180 °C/ 160 °C. Im Ergebnis wird bei Raumtemperatur ein farbloses Compound erhalten, welches bei Erwärmung auf ca. 65 °C in den blauen Zustand wechselt. Der Effekt ist reversibel. In einem Einschneckenextruder wird das Compound nach bekanntem Verfahren in eine thermochrome Mono-PLA-Biopolymerfolie verarbeitet, wobei die Temperatur der Chili-Rolle 45 °C beträgt. Der reversible Farbwechsel der Folie ist wie beim Compound bei ca. 65 °C.

10

### Patentansprüche

5

1. Thermochromes Material enthaltend mindestens ein Biopolymer, mindestens einen Naturfarbstoff sowie mindestens ein Reaktionsmedium ausgewählt aus der Gruppe der Fettsäuren und deren Derivate, Gallussäure und deren Derivate sowie Mischungen hiervon, dadurch gekennzeichnet, dass sich bei allen Komponenten des thermochromen Materials um für Lebensmittel zugelassene Bestandteile oder Zusatzstoffe handelt.

10

2. Thermochromes Material nach Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass der mindestens eine Naturfarbstoff eine Anthocyanidinstruktur aufweist, insbesondere ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Cyanidin, Delphinidin, Aurantinidin, Petunidin, Peonidin, Malvidin, Petargondin, Rosinidin, Europinidin, Luteolinidin oder Mischungen hiervon.

15

20

3. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Reaktionsmedium ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Petroselinensäure, Palmitoleinsäure, Myristoleinsäure, Ölsäure, Elaidinsäure, Gadoleinsäure, Undecylensäure, Icosensäure, Vaccensäure, Cetoleinsäure, Erucasäure, Nervensäure, Cervonsäure, Clupanodonsäure, Timnodonsäure, Linolsäure, Calendulasäure, Punicinsäure, Elaeostearinsäure, Archidonsäure, Ameisensäure, Essigsäure, Caprylsäure, Pelargonsäure, Caprinsäure, Laurinsäure, Myristinsäure, Palmitinsäure, Margarinsäure, Stearinsäure, Arachinsäure, Propionsäure, Buttersäure, Valeriansäure, Capronsäure, Önanthsäure, Behensäure, Lignocerinsäure, Cerotinsäure, Montansäure, Melissinsäure, Dodecylgaliat, Octylgaliat, Propylgallat, Phytansäure,

25

30

Isovalerinsäure, ätherische Öle oder Mischungen hiervon.

- 5 4. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Biopolymer zur Flachfolien- oder Blasfolienextrusion oder zur Fertigung von Platten geeignet ist.
- 10 5. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das mindestens eine Biopolymer ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyhydroxybuttersäure, Celluloseacetat, Polymilchsäure sowie deren Copolymeren und Polymerblends.
- 15 6. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass alle Komponenten des thermochromen Materials gemäß EU-Verordnung Nr. 1333/2008 und entsprechenden aktualisierten Anhängen für Lebensmittel zugelassen sind und eine E-Nummer besitzen.
- 20 7. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der thermochrome Effekt des Materials reversibel oder irreversibel ist.
- 25 8. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass der thermochrome Effekt durch physikochemische Wechselwirkungen der Komponenten hervorgerufen wird.
- 30 9. Thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das thermochrome Material

extrudierbar ist.

10. Extrudierter Formkörper enthaltend ein thermochromes Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche.

5

11. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Flachfolie oder eine Blasfolie ist, insbesondere mit einer Schichtdicke von 50 bis 300  $\mu\text{m}$ .

10

12. Formkörper nach Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass der Formkörper eine Platte oder eine Stegplatte ist, insbesondere mit einer Dicke von 500  $\mu\text{m}$  bis 5 mm.

15

13. Verwendung des thermochromen Materials nach einem der Ansprüche 1 bis 9 oder der Formkörper nach einem der Ansprüche 10 bis 12 in der Lebensmittelindustrie und Medizintechnik.

Fig. 1

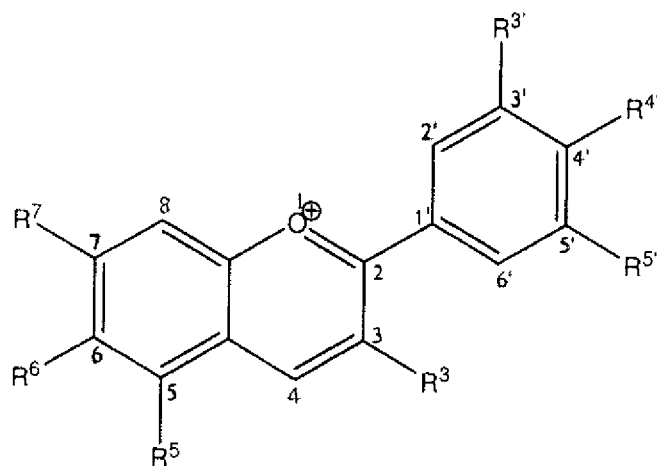
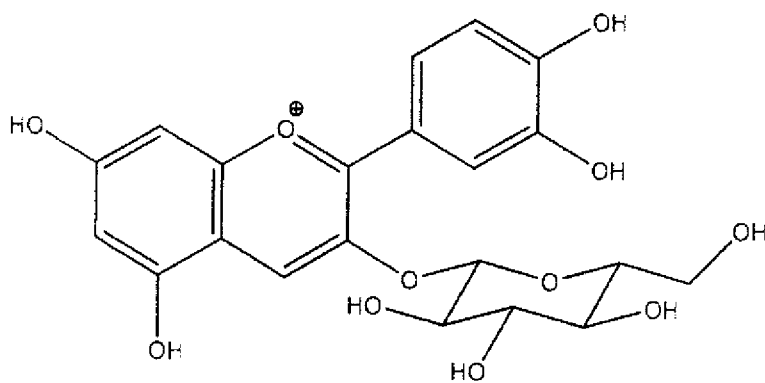


Fig. 2



**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No  
PCT/EP2013/066604

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER  
 INV. C09K9/02 G01K11/12  
 ADD.  
 According to International Patent Classification (IPC) or to both national Classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED  
 Minimum documentation searched (Classification System followed by Classification Symbols)  
 C09K G01K

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)  
 EPO-Internal , CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages  | Relevant to Claim No. |
|-----------|---|-----------------------|
| X         | US 2011/206836 AI (WEN BIN [US] ET AL)<br>25 August 2011 (2011-08-25)<br>Cl aims 1-9  | 1, 13                 |
| A         | EP 1 026 221 A2 (TOSHIBA TEC KK [JP] )<br>9 August 2000 (2000-08-09)<br>paragraphs [0050] , [0058] ; cl aim 1                               | 1-13                  |
| A         | US 2006/166822 AI (SENGA KUNIYUKI [JP] ET AL)<br>27 July 2006 (2006-07-27)<br>cl aim 1  | 1-13                  |
| A         | WO 2005/021627 AI (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE] ; SEEBOTH ARNO [DE] ; KRIWANER JOERG [DE] ; )<br>10 March 2005 (2005-03-10)<br>Cl aims 1,5 | 1-13                  |

Further documents are listed in the continuation of Box C.  See patent family annex.

\* Special categories of cited documents :

|   |  |
|---|--|
| "A" document defining the general State of the art which is not considered to be of particular relevance  | "T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention  |
| "E" earlier application or patent but published on or after the international filing date   | "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone   |
| "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) | "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means  | "&" document member of the same patent family  |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed  |  |

|  |   |
|--|---|
| Date of the actual completion of the international search<br><b>22 August 2013</b> | Date of mailing of the international search report<br><b>29/08/2013</b> |
|--|---|

|  |   |
|--|---|
| Name and mailing address of the ISA/<br>European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2<br>NL - 2280 HV Rijswijk<br>Tel. (+31-70) 340-2040,<br>Fax: (+31-70) 340-3016 | Authorized officer<br><b>Lehnert, Andreas</b> |
|--|---|

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

|  |
|--|
| International application No<br><b>PCT/EP2013/066604</b> |
|--|

| Patent document cited in search report | Publication date | Patent family member(s) | Publication date |
|--|------------------|-------------------------|------------------|
| US 2011206836 AI                       | 25-08-2011       | NONE                    |                  |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| EP 1026221 A2                          | 09-08-2000       | EP 1026221 A2           | 09-08-2000       |
|  |                  | JP 2001041830 A         | 16-02-2001       |
|  |                  | US 6479293 B1           | 12-11-2002       |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| US 2006166822 AI                       | 27-07-2006       | NONE                    |                  |
| -----                                  |                  |                         |                  |
| WO 2005021627 AI                       | 10-03-2005       | CN 1835997 A            | 20-09-2006       |
|  |                  | DE 10339442 AI          | 24-03-2005       |
|  |                  | EP 1658324 AI           | 24-05-2006       |
|  |                  | JP 2007503332 A         | 22-02-2007       |
|  |                  | KR 20060079188 A        | 05-07-2006       |
|  |                  | US 2006246292 AI        | 02-11-2006       |
|  |                  | WO 2005021627 AI        | 10-03-2005       |
| -----                                  |                  |                         |                  |



**A. KLASSIFIZIERUNG DES ANMELDUNGSGEGENSTANDES**  
 INV. C09K9/02 G01K11/12  
 ADD.

Nach der Internationalen Patentklassifikation (IPC) oder nach der nationalen Klassifikation und der IPC

**B. RECHERCHIERTE GEBIETE**

Recherchierter Mindestprüfstoff (Klassifikationssystem und Klassifikationssymbole )  
 C09K G01K

Recherchierte, aber nicht zum Mindestprüfstoff gehörende Veröffentlichungen, soweit diese unter die recherchierten Gebiete fallen

Während der internationalen Recherche konsultierte elektronische Datenbank (Name der Datenbank und evtl. verwendete Suchbegriffe)

EPO-Internal , CHEM ABS Data, COMPENDEX, INSPEC, WPI Data

**C. ALS WESENTLICH ANGESEHENE UNTERLAGEN**

| Kategorie* | Bezeichnung der Veröffentlichung, soweit erforderlich unter Angabe der in Betracht kommenden Teile   | Betr. Anspruch Nr. |
|------------|--|--------------------|
| X          | US 2011/206836 AI (WEN BIN [US] ET AL)<br>25. August 2011 (2011-08-25)<br>Ansprüche 1-9  | 1, 13              |
| A          | EP 1 026 221 A2 (TOSHIBA TEC KK [JP] )<br>9. August 2000 (2000-08-09)<br>Absätze [0050] , [0058] ; Anspruch 1                                  | 1-13               |
| A          | US 2006/166822 AI (SENGA KUNIYUKI [JP] ET AL)<br>27. Jul i 2006 (2006-07-27)<br>Anspruch 1   | 1-13               |
| A          | WO 2005/021627 AI (FRAUNHOFER GES FORSCHUNG [DE] ; SEEBOTH ARNO [DE] ; KRIWANEK JOERG [DE] ; )<br>10. März 2005 (2005-03-10)<br>Ansprüche 1, 5 | 1-13               |

Weitere Veröffentlichungen sind der Fortsetzung von Feld C zu entnehmen  Siehe Anhang Patentfamilie

\* Besondere Kategorien von angegebenen Veröffentlichungen :

"A" Veröffentlichung, die den allgemeinen Stand der Technik definiert, aber nicht als besonders bedeutsam anzusehen ist

"E" frühere Anmeldung oder Patent, die bzw. das jedoch erst am oder nach dem internationalen Anmeldedatum veröffentlicht worden ist

"L" Veröffentlichung, die geeignet ist, einen Prioritätsanspruch zweifelhaft erscheinen zu lassen, oder durch die das Veröffentlichungsdatum einer anderen im Recherchenbericht genannten Veröffentlichung belegt werden soll oder die aus einem anderen besonderen Grund angegeben ist (wie ausgeführt)

"O" Veröffentlichung, die sich auf eine mündliche Offenbarung, eine Benutzung, eine Ausstellung oder andere Maßnahmen bezieht

"P" Veröffentlichung, die vor dem internationalen Anmeldedatum, aber nach dem beanspruchten Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist

"T" Spätere Veröffentlichung, die nach dem internationalen Anmeldedatum oder dem Prioritätsdatum veröffentlicht worden ist und mit der Anmeldung nicht kollidiert, sondern nur zum Verständnis des der Erfindung zugrundeliegenden Prinzips oder der ihr zugrundeliegenden Theorie angegeben ist

"X" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann allein aufgrund dieser Veröffentlichung nicht als neu oder auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden

"Y" Veröffentlichung von besonderer Bedeutung; die beanspruchte Erfindung kann nicht als auf erfinderischer Tätigkeit beruhend betrachtet werden, wenn die Veröffentlichung mit einer oder mehreren Veröffentlichungen dieser Kategorie in Verbindung gebracht wird und diese Verbindung für einen Fachmann naheliegend ist

"&" Veröffentlichung, die Mitglied derselben Patentfamilie ist

Datum des Abschlusses der internationalen Recherche

22. August 2013

Absendedatum des internationalen Recherchenberichts

29/08/2013

Name und Postanschrift der Internationalen Recherchenbehörde

Europäisches Patentamt, P.B. 5818 Patentlaan 2  
 NL - 2280 HV Rijswijk  
 Tel. (+31-70) 340-2040,  
 Fax: (+31-70) 340-3016

Bevollmächtigter Bediensteter

Lehnert, Andreas

# INTERNATIONALER RECHERCHENBERICHT

Angaben zu Veröffentlichungen, die zur selben Patentfamilie gehören

Internationales Aktenzeichen

PCT/EP2013/066604

| Im Recherchenbericht<br>angeführtes Patentdokument | Datum der<br>Veröffentlichung | Mitglied(er) der<br>Patentfamilie | Datum der<br>Veröffentlichung |
|--|-------------------------------|-----------------------------------|-------------------------------|
| US 2011206836 AI                                   | 25-08-2011                    | KEINE                             |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |
| EP 1026221 A2                                      | 09-08-2000                    | EP 1026221 A2                     | 09-08-2000                    |
|  |                               | JP 2001041830 A                   | 16-02-2001                    |
|  |                               | US 6479293 B1                     | 12-11-2002                    |
| -----  |                               |                                   |                               |
| US 2006166822 AI                                   | 27-07-2006                    | KEINE                             |                               |
| -----  |                               |                                   |                               |
| WO 2005021627 AI                                   | 10-03-2005                    | CN 1835997 A                      | 20-09-2006                    |
|  |                               | DE 10339442 AI                    | 24-03-2005                    |
|  |                               | EP 1658324 AI                     | 24-05-2006                    |
|  |                               | JP 2007503332 A                   | 22-02-2007                    |
|  |                               | KR 20060079188 A                  | 05-07-2006                    |
|  |                               | US 2006246292 AI                  | 02-11-2006                    |
|  |                               | WO 2005021627 AI                  | 10-03-2005                    |
| -----  |                               |                                   |                               |