



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

(21) **PI0617199-0 A2**

(22) Data de Depósito: 04/10/2006
(43) Data da Publicação: 19/07/2011
(RPI 2115)



(51) *Int.Cl.:*
C09B 67/08 2006.01

(54) Título: **PIGMENTOS LUMINESCENTES
ENCAPSULADOS**

(30) Prioridade Unionista: 12/10/2005 EP 05 109465.4

(73) Titular(es): CIBA SPECIALTY CHEMICALS HOLDING INC

(72) Inventor(es): Cesare Lorenzetti, David De Corte, Kishor
Kumar Mistry, Mara Destro, Marcello Vitale, Michael Tinkl

(74) Procurador(es): Dannemann ,Siemens, Bigler &
Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT EP2006067037 de 04/10/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/042438 de 19/04/2007

(57) Resumo: PIGMENTOS LUMINESCENTES ENCAPSULADOS.
A presente invenção refere-se a pigmentos luminescentes encapsulados, os quais são encapsulados por uma casca polimérica. Aspectos adicionais da invenção são composições poliméricas contendo esses pigmentos luminescentes encapsulados e seu uso em dispositivos eletrônicos e filmes para agricultura.



Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "PIGMENTOS LUMINESCENTES ENCAPSULADOS".

A presente invenção refere-se a pigmentos luminescentes encapsulados, os quais são encapsulados por uma casca polimérica. Aspectos adicionais da invenção são composições poliméricas contendo esses pigmentos luminescentes encapsulados e seu uso em dispositivos eletrônicos e filmes agrícolas.

Pigmentos luminescentes são geralmente fotoquimicamente instáveis e prontamente degradam-se sob radiação actínica, desse modo perdendo sua propriedade luminescente. Por essa razão, pigmentos luminescentes apresentam apenas uso limitado em aplicações ao ar livre em que eles são expostos à luz solar e chuva. Embora haja uma variedade de áreas de aplicação potencial ao ar livre para pigmentos luminescentes, ela tem sido raramente realizada até agora, por causa da estabilidade à luz limitada e, portanto, tempo de vida limitado.

Áreas de aplicação potencial ao ar livre para pigmentos luminescentes são, por exemplo, aplicações eletrônicas, tais como células solares, em que pigmentos luminescentes podem agir como conversores de radiação, aperfeiçoando desse modo a eficiência da célula solar. Uma outra aplicação possível é o uso em revestimentos, por exemplo, para sinalizações viárias, aperfeiçoando o contraste e visibilidade do sinal.

Uma das áreas de aplicação mais promissora para pigmentos luminescentes é em filmes agrícolas, por exemplo, para estufas, em que eles podem agir como conversores de radiação e acentuar crescimentos das plantas.

Plantas usam luz, tanto como uma fonte de energia quanto como um sinal para conduzir seu crescimento. Luz, usada para energia, é aquela que se enquadra na região PAR, *Photosynthetically Active Radiation* (Radiação Fotossinteticamente Ativa), a qual é definida como todos os fótons entre 400 e 700 nm. Uma das mais importantes e melhores medidas de luz conhecidas usadas por plantas para regular seu crescimento é a razão de Vermelho (600-700 nm) para Vermelho-Extremo (700-800 nm). Muitas tenta

tivas têm sido feitas para afetar positivamente essas entradas de radiação para crescimento de plantas por meio de manipulação de luz natural que passa através de coberturas, tais como aquelas empregadas em estufas e tunéis, ou refletidas por placas de *mulching* (camada orgânica). Uma estratégia direta é a transformação de luz ultravioleta, que não é absorvida por plantas, e, portanto, não entra em seu ciclo de energia na luz vermelha, a qual pertence à região PAR e afeta a razão de Vermelho/Vermelho-Extremo.

Especialmente adequado é o pigmento luminescente descrito em EP1413599 como um componente de uma composição polimérica termoplástica. Todavia, problemas permanecem os quais são direcionados pela presente invenção.

Pigmentos luminescentes são afetados por incorporação no polímero termoplástico de tal modo que sua eficiência de emissão que pode ser descrita como o número de fótons emitidos dividido pelo número de fótons absorvidos, é reduzida devido a interações dissipadoras de outros componentes da composição. Além disso também, a estabilidade dos pigmentos é reduzida por processos devido à incorporação matricial, de tal modo que luminescência diminui com o tempo. Finalmente, pigmentos dispersos em uma matriz polimérica termoplástica reduzem transmissão de PAR, reduzindo desse modo entradas de energia para plantas.

Surpreendentemente, verificou-se que microencapsulação, quando aplicada a pigmentos luminescentes, que são, por exemplo, usados em composições poliméricas termoplásticas para aperfeiçoar crescimento de planta, aumenta sua conversão de luz e eficiência de emissão, diminui sua absorção e reflexão de luz visível, que causa uma diminuição em PAR, e torna seu efeito de luminescência mais prolongado. Os pigmentos são microencapsulados em uma casca de material polimérico contínuo, a qual não forma uma ligação covalente ou iônica com a superfície de pigmentos, e os mantêm separados da composição polimérica termoplástica.

Sob microencapsulação de um pigmento luminescente entende-se: proporcionar um material, que forma uma casca polimérica contínua em torno do pigmento, uma casca que não é covalente ou ionicamente ligada a,

ou de outra maneira em contato íntimo com a superfície luminescente do pigmento.

Um aspecto da invenção é um pigmento microencapsulado luminescente que apresenta uma absorção máxima entre 350 nm e 550 nm e uma emissão máxima entre 550 nm e 700 nm com um deslocamento Stokes igual ou maior que 80 nm, no qual a casca da microcápsula é formada de um polímero reticulado.

Preferido é um pigmento luminescente microencapsulado em que a absorção máxima situa-se entre 350 nm e 500 nm e a emissão máxima situa-se entre 600 nm e 700 nm, em particular, entre 620 nm e 680 nm.

Poderá ser vantajoso, se a emissão estender parcialmente na faixa de 700 nm a 800 nm.

Preferencialmente, o deslocamento Stokes é igual ou maior que 120 nm.

Sob o termo luminescente deve-se entender tanto fluorescente quanto fosforescente.

Pigmentos adequados incluem pigmentos inorgânicos clássicos tais como aqueles formados por um meio semiconductor dopado com lumínicos, tais como lantanidas ou outros metais de transição, incluindo materiais fosforescentes de longa duração, compostos organometálicos, nanocristais metálicos emissivos ou semicondutores e pigmentos orgânicos fluorescentes ou fosforescentes.

Complexos de lantanida com propriedades ópticas adequadas, que podem ser microencapsulados de acordo com a presente invenção, são, por exemplo, descritos em WO 99/27006 e WO 2000/24243. Tipicamente, o átomo de metal é Európio, Ítrio, Samário, Térbio ou Gadolínio ou uma mistura destes.

Preferencialmente, o pigmento luminescente microencapsulado é um pigmento orgânico luminescente.

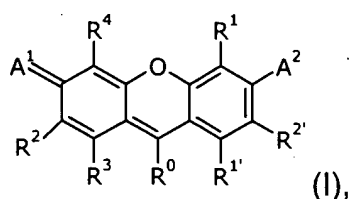
Por exemplo, o pigmento orgânico luminescente é selecionado do grupo que consiste em antraquinonas, cumarinas, benzocumarinas, xantenos, benzo[a]xantenos, benzo[b]xantenos, benzo[c]xantenos, fenoxazinas,

benzo[a]fenoxazinas, benzo[b]fenoxazinas e benzo[c]fenoxazinas, naftalimidas, naftolactamas, azlactonas, metinas, oxazinas e tiazinas, dicetopirrolpirróis, perilenos, quinacridonas, benzoxantenos, tio-epindolinas, lactamimidas, difenilmaleimidas, acetoacetamidas, imidazotiazinas, benzantronas, perile-

5 nomonoimidas, perilenos, ftalimidas, benzotriazóis, pirimidinas, pirazinas, triazóis, dibenzofuranos, triazininos e derivados de ácido barbúricos.

Exemplos de pigmentos orgânicos luminescentes são:

a) Xantenos de fórmula



em que A¹ representa O ou N-Z no qual Z é H ou C₁-C₈alquila, ou é opcio-

10 nalmente combinado com R², ou R⁴ para formar um anel de 5 ou 6 mem-

bros, ou é combinado com cada um de R² e R⁴ para formar dois anéis fundi-

dos de 6 membros; A² representa -OH ou -NZ₂; R¹, R¹', R², R²', R³ e R⁴ são,

cada um independentemente selecionados de H, halogênio, ciano, CF₃, C₁-

C₈alquila, C₁-C₈alquiltio, C₁-C₈alcóxi, arila e heteroarila; em que as porções

15 alquila de qualquer uma de R¹', R²' ou R¹ a R⁴ são, opcionalmente substituí-

das com halogênio, carbóxi, sulfo, amino, mono- ou dialquilamino, alcóxi,

ciano, haloacetil ou hidróxi; e as porções arila ou heteroarila de qualquer um

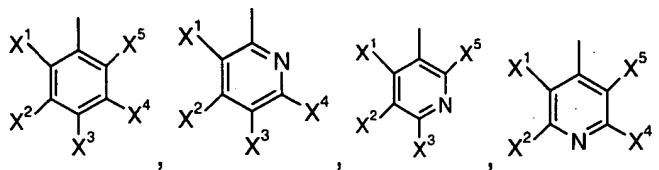
de R¹', R²' ou R¹ a R⁴ são, opcionalmente substituídas com um a quatro

substituintes selecionados do grupo que consiste em halogênio, ciano, car-

20 bóxi, sulfo, hidróxi, amino, mono ou di(C₁-C₈)alquilamino, C₁-C₈alquila, C₁-

C₈alquiltio e C₁-C₈alcóxi; R⁰ é halogênio, ciano, CF₃, C₁-C₈alquila, C₁-

C₈alquenila, C₁-C₈alquinila, arila ou heteroarila que apresenta a fórmula:



em que X¹, X², X³, X⁴ e X⁵ são, cada um independentemente selecionado do

grupo que consiste em H, halogênio, ciano, CF₃, C₁-C₈alquila, C₁-C₈alcóxi,

25 C₁-C₈alquiltio, C₁-C₈alquenila, C₁-C₈alquinila, SO₃H e CO₂H. Adicionalmente,

as porções alquila de qualquer um de X¹ a X⁵ podem ser adicionalmente

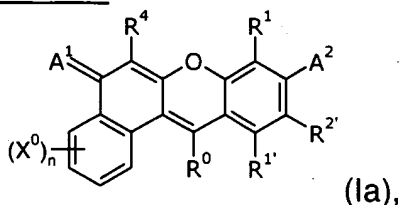
substituídas com halogênio, carbóxi, sulfo, amino, mono- ou dialquilamino, alcóxi, ciano, haloacetila ou hidróxi. Opcionalmente, quaisquer dois substituintes adjacentes X^1 a X^5 podem ser tomados juntamente para formar um anel aromático fundido que é opcional e adicionalmente substituído com um a

5 quatro substituintes selecionados de halogênio, ciano, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, mono- ou di(C_1 - C_8) alquilamino, (C_1 - C_8)alquila, (C_1 - C_8)alquiltio e (C_1 - C_8)alcóxi.

Em certas modalidades, os colorantes xanteno de fórmula I (bem como outras fórmulas neste relatório) estarão presentes em formas isoméricas ou tautoméricas que são incluídas nesta invenção.

10

b) Benzo[a]xantenos de fórmula



em que

n é um número inteiro de 0 a 4,

cada X^0 é independentemente selecionado do grupo que consiste em H, halogênio, ciano, CF_3 , C_1 - C_8 alquila, C_1 - C_8 alcóxi, C_1 - C_8 alquiltio, C_1 - C_8 alquenila, C_1 - C_8 alquinila, arila, heteroarila, SO_3H e CO_2H ;

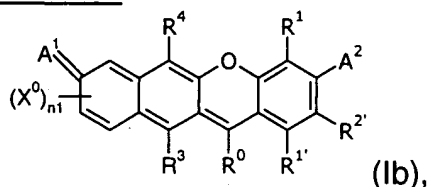
15

A^1 , A^2 , R^0 , R^1 , R^1' , R^2' , e R^4 são, conforme definidos acima, em que as porções alquila de X^0 podem ser adicionalmente substituídas com halogênio, carbóxi, sulfo, amino, mono- ou dialquilamino, alcóxi, ciano, haloacetila ou hidróxi, e as porções arila ou heteroarila de qualquer um de R^1 , R^1' , R^2' , e R^4 são, opcionalmente substituídas com um a quatro substituintes selecionados do grupo que consiste em halogênio, ciano, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, mono- ou di(C_1 - C_8)alquilamino, C_1 - C_8 alquila, C_1 - C_8 alquiltio e C_1 - C_8 alcóxi.

20

c) Benzo[b]xantenos de fórmula

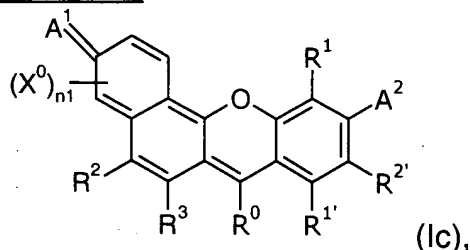
25



em que

n_1 é um número inteiro de 0 a 3, X^0 , A^1 , A^2 , R^0 , R^1 , $R^{1'}$, R^2 , R^3 e R^4 são, conforme definidos acima.

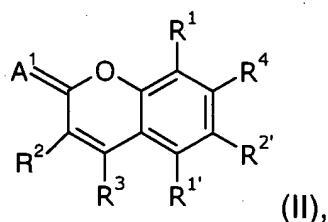
d) Benzo[b]xantenos de fórmula



5 em que

n_1 é um número inteiro de 0 a 3, X^0 , A^1 , A^2 , R^0 , R^1 , $R^{1'}$, R^2 , R^3 e R^4 são, conforme definidos acima.

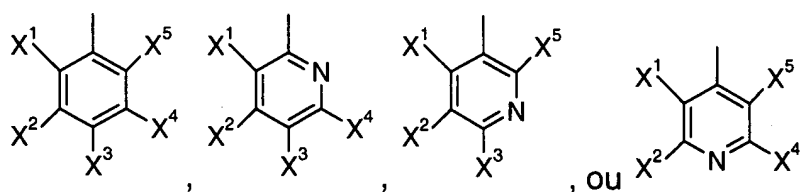
e) Cumarinas de fórmula



em que A^1 , R^1 , $R^{1'}$, $R^{2'}$, R^2 , R^3 , e R^4 são, conforme definidos acima.

10

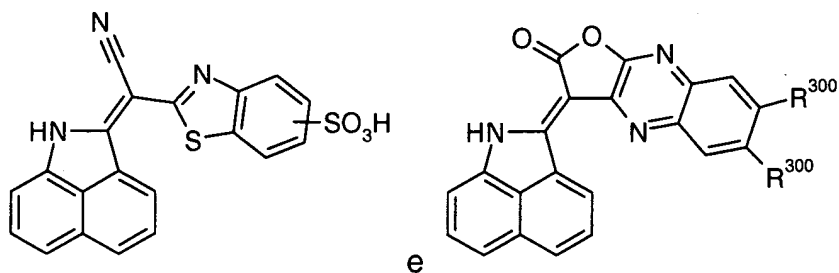
Em certas modalidades R^2 e R^3 são, um independentemente do outro, halogênio, ciano, CF_3 , C_1 - C_8 alquila, arila, ou heteroarila que apresenta a fórmula



em que X^1 , X^2 , X^3 , X^4 e X^5 são, conforme definidos acima.

15

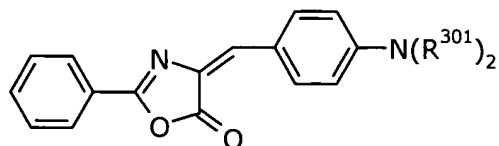
A série de pigmentos benzocumarina são aqueles de fórmula II em que R^2 e R^3 são combinados para formar um anel benzeno fundido, opcionalmente substituído com um a quatro substituintes selecionados de halogênio, ciano, carbóxi, sulfo, hidróxi, amino, mono ou di(C_1 - C_8)alquilamino, C_1 - C_8 alquila, C_1 - C_8 alquiltio e C_1 - C_8 alcóxi.



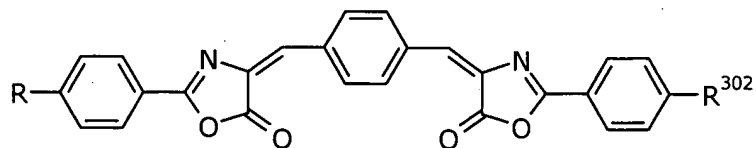
em que R^{300} é H, C_1 - C_8 alquila, ou C_1 - C_8 alcóxi.

i) Azlactonas

Apenas alguns exemplos representativos importantes são mostrados abaixo:



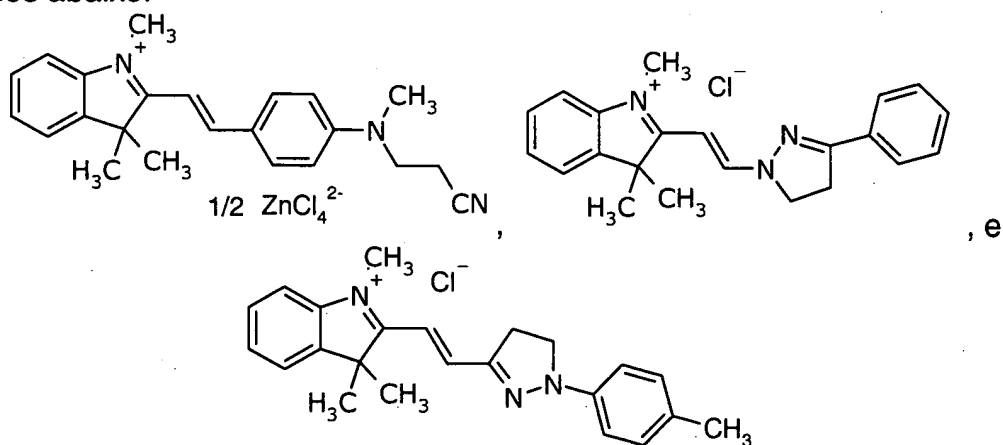
5 em que R^{301} é C_1 - C_8 alquila.



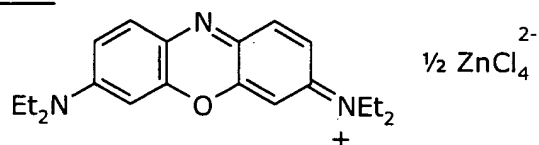
em que R^{302} é H, ou metóxi.

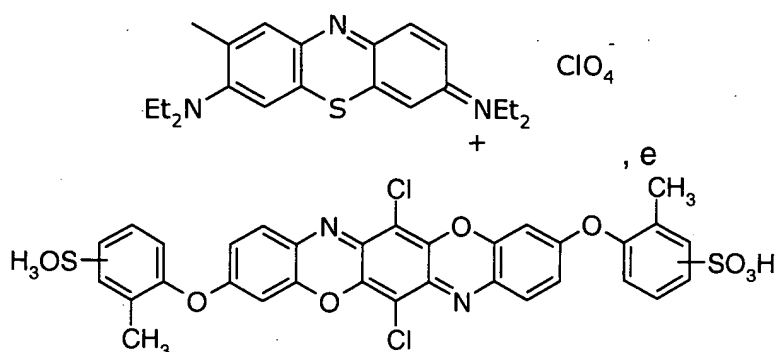
j) Metinas

Apenas alguns exemplos representativos importantes são mostrados abaixo:



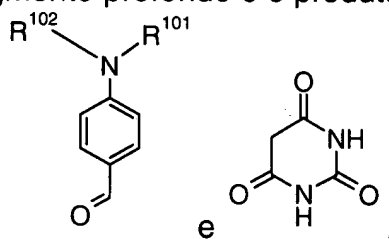
10 k) Oxazinas e Tiazinas



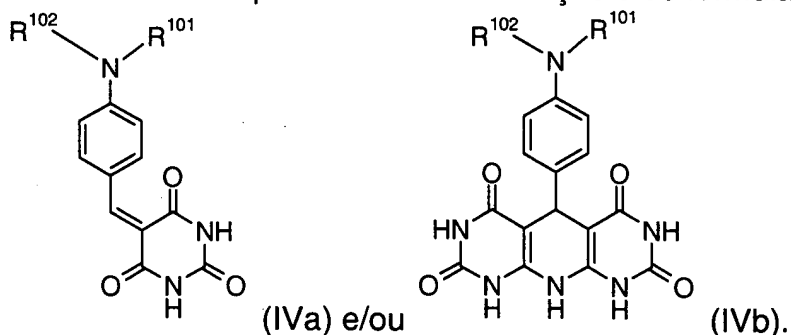


Pigmentos de perileno e antraquinona adequados são, por exemplo, vendidos sob o nome comercial de pigmentos *Lumogene F*.

Um outro pigmento preferido é o produto de condensação de

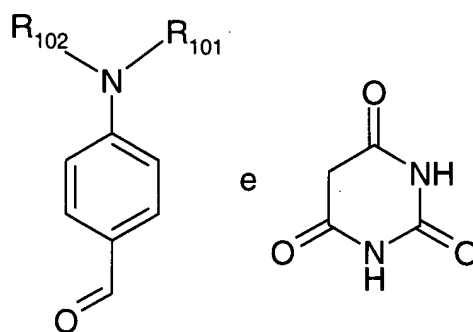


em que R^{101} e R^{102} são, independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{18} alquila, tais como, por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, sec-butila, isobutila, terc-butila, n-amila, terc-amila, hexila, heptila, octila, 2-etilexila, nonila, decila, dodecila, tetradecila, hexadecila ou octadecila. Preferencialmente, R^{101} e R^{102} são metila. O produto de condensação é de fórmula



Preferido é um pigmento microencapsulado luminescente em que o pigmento luminescente é selecionado do grupo que consiste em antraquinonas, oxazinas, perilenos e derivados de ácido barbitúrico.

Em particular, o pigmento luminescente microencapsulado é o produto de condensação de



em que R_{101} e R_{102} são, independentemente hidrogênio ou C_1 - C_{18} alquila.

Mais preferido é o produto de condensação de ácido barbitúrico e para-dimetilamino benzaldeído. A reação e os produtos são conhecidos e apresentam os seguintes números CAS: (IVa) é No. 1753-47-5 e (IVb) é No. 152734-34-4. A reação de condensação é tipicamente realizada em um solvente, tal como, por exemplo etanol. Dependendo da quantidade de NH_4OH adicional à formação de produto (IVa) ou (IVb) é favorecida. A faixa de temperatura de condensação é tipicamente de $30^\circ C$ a $100^\circ C$. A condensação é usualmente realizada sob pressão atmosférica.

Em princípio todas as técnicas de microencapsulação conhecidas poderão ser usadas, as quais resultam em casca polimérica externa contendo o pigmento luminescente no núcleo interno.

Técnicas típicas de formação de uma casca polimérica são descritas, por exemplo, em GB 1.275.712, 1.475.229 e 1.507.739, DE 3.545.803 e US 3.591.090. Geralmente, esses processos empregam uma fase aquosa contínua na qual os materiais formadores de casca são dissolvidos.

Em particular, processos de microencapsulação adequados na presente invenção podem ser divididos em três categorias; a) método de coacervação b) método de polimerização interfacial e c) método de polimerização *in-situ*. Esses métodos podem idealmente concluir uma casca polimérica em torno dos pigmentos. Os processos de microencapsulação formam microcápsulas distintas de um tamanho comparável àquele do pigmento ou pigmentos envolvidos. Os pigmentos são microencapsulados em uma casca de material polimérico contínuo, a qual não forma uma ligação covalente ou iônica com a superfície dos pigmentos, e os mantêm separados do substrato.

O método de coacervação utiliza a formação de uma emulsão óleo-em-água. O material de casca polimérica é coacervado fora do meio aquoso e o colóide polimérico depositado como casca capsular em torno das gotículas oleaginosas dispersas através de controle cuidadoso de concentração, pH e temperatura para formar as microcápsulas. Materiais adequados para coacervação incluem gelatina e goma acácia conforme descritos em US2800457. WO9220441 descreve partículas encapsuladas que compreendem um núcleo circunjacente por um revestimento coacervado que compreende um polímero de baixa temperatura de solução crítica (LCST) e um depressante de remoção de água para a temperatura de insolubilização reversível desse polímero. A composição é produzida formando uma dispersão das partículas de núcleo insolúvel em água em uma solução do polímero, aquecendo a solução para levá-la a precipitar-se como um coacervado, e em seguida adicionar o depressante. Nesse processo o material de construção da parede LCST coacerva-se do exterior. Para impedir que as partículas encapsuladas da invenção coagulem-se e subseqüentemente separação em fases no ambiente em que elas são usadas, um polímero de estabilização entrópica, tais como carboximetilcelulose, alginatos de sódio ou amido, pode ser misturado com o componente polimérico LCST antes de encapsulação.

O método de polimerização interfacial depende da reação de dois monômeros polimerizáveis interfaciais na interface de uma emulsão óleo-em-água. Geralmente, um primeiro monômero solúvel em óleo é dissolvido na fase dispersa e um segundo monômero solúvel em água é adicionado à fase aquosa. Os monômeros reagem por meio de reação de policondensação na interface entre as gotículas oleaginosas dispersas e meio aquoso circunjacente e formando uma membrana polimérica em torno das gotículas oleaginosas. Membranas poliméricas formadas são de poliuréia e poliuretano conforme descritas em US3429827 e US 4428978.

Processos de formação de cápsulas que envolvem polimerização *in-situ* de amino resinas são conhecidos. Geralmente cápsulas de aminoplástico são formadas por distribuição de um líquido imiscível com água em um líquido aquoso contendo o precursor de aminoplástico, por exemplo,

uma resina de melamina-formaldeído. A parede capsular é formada por meio de polimerização *in-situ* do pré-polímero de resina aminada sobre as gotículas de líquido imiscível com água. Desse modo, a parede capsular é montada do exterior por meio de policondensação do pré-polímero da fase aquosa contínua. Polimerização *in-situ* é um método bem conhecido e suas características principais são já descritas em GB 1 507 739.

Preferencialmente, o polímero reticulado da casca é selecionado do grupo que consiste em melamina-formaldeídos, uréia-formaldeídos, fenol-formaldeídos, poliamidas, poliuréias, poliuretano, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, polivinilpiridinas, poliacrilonitrilas, poliepóxidos, gelatina, poli (álcool vinílico), derivados de celulose, resinas de sílica e silicone.

Preferido é um pigmento luminescente microencapsulado em que o polímero da casca é aminoplástico formado por polimerização *in situ*.

Em particular, o polímero reticulado da casca é selecionado do grupo que consiste em melamina-formaldeídos, uréia-formaldeídos e fenol-formaldeídos.

Por exemplo, o polímero reticulado da casca é um polímero melamina formaldeído.

Por exemplo, o polímero reticulado da casca não é uma resina de poliuretano poliuréia.

Tipicamente, o pigmento luminescente microencapsulado apresenta um tamanho médio de partículas de 0,8 a 50 μ preferencialmente de 0,8 a 20 μ .

Tipicamente, a espessura da casca é de 20 nm a 2000 nm, preferencialmente de 100 nm a 1000 nm.

Por exemplo, a razão ponderal de material formador de microcápsula para pigmento luminescente microencapsulado é de 0,001:1 a 1:1. Em muitos casos, 0,01:1 a 0,5:1 é uma boa escolha.

É também possível que o pigmento luminescente microencapsulado adicionalmente contenha na microcápsula um aditivo adicional selecionado do grupo que consiste em antioxidantes, fosfitos ou fosfonitas, absorvedores de UV, estabilizadores contra a ação da luz, supressores de oxigê-

nio singleto, corantes ou pigmentos fluorescentes adicionais, auxiliares de processamento, agentes antiestáticos, aditivos antiembaçante e cargas ou materiais de reforço.

Exemplos para tais aditivos são fornecidos posteriormente.

5 Um outro aspecto da presente invenção é uma composição polimérica que compreende:

- a) um polímero termoplástico, elastomérico ou reticulado e
 - b) um pigmento luminescente microencapsulado que apresenta uma absorção máxima entre 350 nm e 550 nm e uma emissão máxima entre
- 10 550 nm e 700 nm com um deslocamento Stokes igual ou maior que 80 nm, em que a casca da microcápsula é formada de um polímero reticulado.

Exemplos de polímeros termoplásticos, elastoméricos ou reticulados adequados são fornecidos abaixo.

1. Polímeros de monoolefinas e diolefinas, por exemplo, polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno ou polibutadieno, bem como polímeros de cicloolefinas, por exemplo, de ciclopenteno ou norborneno, polietileno (o qual opcionalmente pode ser reticulado), por exemplo, polietileno de alta densidade (HDPE), polietileno de alta densidade e alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno
- 15 de alta densidade e peso molecular ultra-alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidade média (MDPE), polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de baixa densidade linear (LLDPE), (VLDPE) e (ULDPE).
- 20

Poliiolefinas, isto é, os polímeros de monoolefinas exemplificados no parágrafo precedente, preferencialmente polietileno e polipropileno, podem ser preparados por diferentes, e especialmente pelos seguintes, métodos:

25

- a) polimerização radicalar (normalmente sob alta pressão e sob temperatura elevada).
 - b) polimerização catalítica usando um catalisador que normalmente contém um ou mais que um metal de grupos IVb, Vb, VIb ou VIII da Tabela Periódica. Esses metais usualmente apresentam um ou mais do que um ligante, tipicamente óxidos, haletos, alcoolatos, ésteres, éteres, aminas,
- 30

alquilas, alquenilas e/ou arilas que poderão ser cada um π - ou σ -coordenadas. Esses complexos de metal poderão ser na forma livre ou fixa em substratos, tipicamente sobre cloreto de magnésio ativado, cloreto de titânio(III), alumina ou óxido de silício. Esses catalisadores poderão ser solú-
 5 veis ou insolúveis no meio de polimerização. Os catalisadores podem ser usados eles próprios na polimerização ou ativadores adicionais poderão ser usados, tipicamente alquila de metal, hidretos metálicos, alquil haletos metálicos, alquil óxidos de metal ou alquioxanos metálicos, esses metais sendo elementos de grupos Ia, IIa e/ou IIIa da Tabela Periódica. Os ativadores po-
 10 derão ser modificados convenientemente com éster, éter, amina ou grupos éter silílico adicionais. Esses sistemas de catalisador são usualmente denominados *Phillips*, *Standard Oil Indiana*, *Ziegler (-Natta)*, *TNZ (DuPont)*, metalloceno ou catalisadores de sítio único (SSC).

2. Misturas dos polímeros mencionados sob 1), por exemplo,
 15 misturas de polipropileno com poliiisobutileno, polipropileno com polietileno (por exemplo, PP/HDPE, PP/LDPE) e misturas de diferentes tipos de polietileno (por exemplo, LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de monoolefinas e diolefinas uns aos outros ou com outros monômeros de vinila, por exemplo copolímeros de etile-
 20 no/propileno, polietileno de baixa densidade linear (LLDPE) e misturas destes com polietileno de baixa densidade (LDPE), copolímeros de propileno/but-1-eno, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/but-1-eno, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etile-
 25 no/octeno, copolímeros de etileno/vinilcicloexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por exemplo, etileno/norborneno tal como COC), copolímeros de etileno/1-olefinas, em que a 1-olefina é gerada *in-situ*; copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilcicloexeno, copolímeros de etileno/acrilato de alquila, copolíme-
 30 ros de etileno/metacrilato de alquila, copolímeros de etileno/acetato de vinila ou copolímeros de etileno/ácido acrílico e seus sais (ionômeros) bem como terpolímeros de etileno com propileno e um dieno tais como hexadieno, dici-

clopentadieno ou etilideno-norborneno; e misturas de tais copolímeros uns com os outros e com polímeros mencionados em 1) acima, por exemplo, copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinila (EVA), copolímeros de LDPE/etileno-ácido acrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA e copolímeros de polialquile-

5 no/monóxido de carbono alternados ou aleatórios e misturas destes com outros polímeros, por exemplo poliamidas.

4. Resinas hidrocarbônicas (por exemplo C₅-C₉) incluindo modificações hidrogenadas destas (por exemplo, agentes de pegajosidade) e

10 misturas de polialquilenos e amido.

Homopolímeros e copolímeros de 1.) - 4.) poderão apresentar qualquer estereoestrutura, incluindo sindiotático, isotático, hemiisotático ou atático; em que polímeros atáticos são preferidos. Polímeros estereoblocos são também incluídos.

15 5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α -metilestireno).

6. Homopolímeros e copolímeros aromáticos derivados de monômeros de vinila aromáticos, incluindo estireno, α -metilestireno, todos os isômeros de viniltolueno, especialmente p-viniltolueno, todos os isômeros de etilestireno, propilestireno, vinilbifenila, vinilnaftaleno e vinilantraceno, e mis-

20 turas destes. Homopolímeros e copolímeros poderão apresentar qualquer estereoestrutura, incluindo sindiotático, isotático, hemiisotático ou atático; em que polímeros atáticos são preferidos. Polímeros estereoblocos são também incluídos.

6a. Copolímeros, incluindo monômeros e comonômeros de vinila

25 aromáticos acima mencionados selecionados de etileno, propileno, dienos, nitrilas, ácidos, anidridos maléicos, maleimidas, acetato de vinila e cloreto de vinila ou derivados acrílicos e misturas destes, por exemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrila, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/metacrilato de alquila, estireno/butadieno/acrilato de alquila, estireno/butadieno/metacrilato de alquila, estireno/anidrido maléico, estireno/acrilonitrila/acrilato de metila; misturas de alta resistência ao impacto de

30 copolímeros de estireno e um outro polímero, por exemplo um poliacrilato,

um polímero de dieno ou um terpolímero de etileno/propileno/dieno; e copolímeros em blocos de estireno tais como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etileno/butileno/estireno ou estireno/etileno/propileno/estireno.

- 5 6b. Polímeros hidrogenados aromáticos derivados de hidrogenação de polímeros mencionados sob 6.), especialmente, incluindo policicloexilileno (PCHE) preparados por meio de hidrogenação de poliestireno atático, freqüentemente referido como polivinilcicloexano (PVCH).

- 10 6c. Polímeros hidrogenados aromáticos derivados de hidrogenação de polímeros mencionados sob 6a.).

Homopolímeros e copolímeros podem ter qualquer estereoestrutura, incluindo sindiotática, isotática, hemiisotática ou atática; em que polímeros atáticos são preferidos. Polímeros estereoblocos são também incluídos.

- 15 7. Copolímeros enxertados de monômeros de vinila aromáticos tais como copolímeros de estireno ou α -metilestireno, por exemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno-estireno ou polibutadieno-acrilonitrila; terpolímeros de estireno e acrilonitrila (ou metacrilonitrila) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrila e metacrilato de metila sobre polibutadieno; estireno e anidrido maléico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrila e anidrido maléico ou maleimida sobre polibutadieno; estireno e maleimida sobre polibutadieno; estireno e acrilatos ou metacrilatos de alquila sobre polibutadieno; estireno e acrilonitrila sobre etileno/propileno/dieno; copolímeros de estireno e acrilonitrila sobre acrilatos de polialquila ou metacrilatos de polialquila, estireno e acrilonitrila sobre acrilato/butadieno, bem como misturas dos mesmos com os copolímeros listados sob 6), por exemplo, as misturas de copolímeros conhecidos como polímeros ABS, MBS, ASA ou AES.
- 20
- 25

8. Polímeros contendo halogênio tais como policloropreno, borrachas cloradas, copolímero de isobutileno-isopreno clorado e bromado (borracha halobutila), polietileno clorado ou sulfoclorado, copolímeros de etileno e etileno clorado, homo e copolímeros de epícloroidrina, especialmente polímeros de compostos de vinila contendo halogênio, por exemplo cloreto de polivinila, cloreto de polivinilideno, fluoreto de polivinila, fluoreto de polivinili-
- 30

deno, bem como copolímeros destes, tais como copolímeros de cloreto de vinila/cloreto de vinilideno, cloreto de vinila /acetato de vinila ou cloreto de vinilideno/acetato de vinila.

5 9. Polímeros derivados de ácidos α,β -insaturados e derivados dos mesmos, tais como poliacrilatos e polimetacrilatos; metacrilatos de polimetila, poliacrilamidas e poliacrilonitrilas, modificados por impacto com acrilato de butila.

10 10. Copolímeros dos monômeros mencionados sob 9) uns com os outros ou com outros monômeros insaturados, por exemplo, copolímeros de acrilonitrila/butadieno, copolímeros de acrilonitrila/acrilato de alquila, copolímeros de acrilonitrila/acrilato de alcóxialquila ou copolímeros de acrilonitrila/haleto de vinila ou terpolímeros de acrilonitrila/metacrilato de alquila/butadieno.

15 11. Polímeros derivados de álcoois insaturados e aminas ou os derivados de acila ou acetais dos mesmos, por exemplo, álcool polivinílico, acetato de polivinila, estearato de polivinila, benzoato de polivinila, maleato de polivinila, polivinil butiral, ftalato de polialila ou polialil melamina; bem como seus copolímeros com olefinas mencionados em 1) acima.

20 12. Homopolímeros e copolímeros de éteres cíclicos tais como polialquilenoglicóis, óxido de polietileno, óxido de polipropileno ou copolímeros dos mesmos com éteres bisglicídicos.

 13. Poliacetais tais como polioximetileno e aqueles polioximetilenos que contêm óxido de etileno como um comonômero; poliacetais modificados com poliuretanos termoplásticos, acrilatos ou MBS.

25 14. Óxidos e sulfetos de polifenileno, e misturas de óxidos de polifenileno com polímeros de estireno ou poliamidas.

 15. Poliuretanos derivados de poliéteres terminados em hidroxila, poliésteres ou polibutadienos por um lado e poliisocianatos alifáticos ou aromáticos por outro lado, bem como precursores dos mesmos.

30 16. Poliamidas e copoliamidas derivadas de diaminas e ácidos dicarboxílicos e/ou de ácidos aminocarboxílicos ou as lactamas correspondentes, por exemplo, poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12,

4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas partindo de m-xileno diamina e ácido adípico; poliamidas preparadas de hexametilenodiamina e ácido isoftálico ou/e ácido tereftálico e com ou sem um elastômero como modificador, por exemplo, poli-2,4,4,-trimetilexametilen tereftalamida ou poli-m-fenileno isoftalamida; e também copolímeros em blocos das poliamidas acima mencionadas com copolímeros de poliolefinas, olefinas, ionômeros ou elastômeros quimicamente ligados ou enxertados; ou com poliéteres, por exemplo, com polietileno glicol, polipropileno glicol ou politetrametileno glicol; bem como poliamidas ou copoliamidas modificadas com EPDM ou ABS; e poliamidas condensadas durante processamento (sistemas RIM poliamida).

17. Poliuréias, poliimidas, poliamida-imidas, polieterimidas, poliesterimidas, poliidantoínas e polibenzimidazóis.

18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos e dióis e/ou de ácidos hidroxicarboxílicos ou as lactonas correspondentes, por exemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilolcicloexano, naftalato de polialquilen (PAN) e poliidroxi benzoatos, bem como ésteres de copoliéter em blocos derivados de poliéteres terminados em hidroxila; e também poliésteres modificados com policarbonatos ou MBS.

19. Policarbonatos e carbonatos poliésteres.

20. Policetonas.

21. Polissulfonas, poliéter sulfonas e poliéter cetonas.

22. Polímeros reticulados derivados de aldeídos por um lado e fenóis, uréias e melaminas por outro lado, tais como resinas de fenol/formaldeído, resinas de uréia/formaldeído e resinas de melamina/formaldeído.

23. Secagem e não-secagem de resinas alquídicas.

24. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados com álcoois poliídricos e compostos vinila como agentes de reticulação, e também modificações contendo halogênio dos mesmos de baixa inflamabilidade.

25. Resinas acrílicas reticuláveis derivadas de acrilatos substituídos, por exemplo, acrilatos de epóxi, acrilatos de uretano ou acrilatos de poliéster.

26. Resinas alquídicas, resinas de poliéster e resinas de acrilato reticuladas com resinas de melamina, resinas de uréia, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos ou resinas de epóxi.

27. Resinas epoxídicas reticuladas derivadas de compostos de glicidila alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos ou aromáticos, por exemplo, produtos de éteres diglicídicos de bisfenol A e bisfenol F, os quais são reticulados com endurecedores habituais tal como anidridos ou aminas, com ou sem aceleradores.

28. Polímeros naturais tais como celulose, borracha, gelatina e derivados homólogos quimicamente modificados destes, por exemplo acetatos de celulose, propionatos de celulose e butiratos de celulose, ou os éteres de celulose tal como metilcelulose; bem como breus e seus derivados.

29. Misturas dos polímeros acima mencionados (poli-misturas), por exemplo, PP/EPDM, Poliamida/EPDM ou ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/termoplástico PUR, PC/termoplástico PUR, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 e copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS ou PBT/PET/PC.

Preferida é uma composição polimérica em que o componente, a) é um polímero termoplástico.

Por exemplo, o polímero termoplástico é selecionado do grupo que consiste em uma poliolefina, um poliéster, um álcool polivinílico, um acetato de polivinila e um policarbonato.

Preferencialmente, a composição polimérica é na forma de um filme com uma espessura de 10 μ a 300 μ .

Em geral prefere-se que o filme seja tão transparente quanto possível.

Em uma modalidade específica o filme é uma construção em multicamadas de entre 2 e 7 camadas poliméricas contendo o componente,

b) em pelo menos 1 camada.

Nesse caso uma composição polimérica da invenção que contém uma quantidade relativamente grande do pigmento luminescente microencapsulado é aplicada em uma camada fina (10-20 μ) a um artigo perfilado produzido de um polímero contendo pouco ou nenhum pigmento luminescente microencapsulado. Aplicação pode ser feita ao mesmo tempo como formação do artigo base, por exemplo através de coextrusão. Alternativamente, aplicação pode ser feita ao artigo base após ele ter sido perfilado, por exemplo, por meio de laminação com um filme ou através de revestimento com uma solução.

Por exemplo, a composição polimérica pode conter um aditivo adicional selecionado do grupo que consiste em antioxidantes, fosfitos ou fosfonitas, absorvedores de UV, estabilizadores contra a ação da luz, supressores de oxigênio singleto, corantes ou pigmentos fluorescentes adicionais, auxiliares de processamentos, agentes antiestáticos, aditivos antiembaçante e cargas ou materiais de reforço.

Exemplos de tais aditivos, que poderão estar na microcápsula e ou no substrato polimérico, são fornecidos abaixo.

1. Antioxidantes

1.1. Monofenóis alquilados, por exemplo 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2-terc-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-(α -metilcicloexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-tricicloexilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenóis que são lineares ou ramificados nas cadeias laterais, por exemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metileptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol e misturas destes.

1.2. Alquiltiometilfenóis, por exemplo, 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-didodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por exemplo, 2,6-

di-terc-butil-4-metóxi-fenol, 2,5-di-terc-butilidroquinona, 2,5-di-terc-amilidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-terc-butilidroquinona, 2,5-di-terc-butil-4-hidróxi anisol, 3,5-di-terc-butil-4-hidróxi anisol, 3,5-di-terc-butil-4-idroxifenil estearato, bis(3,5-di-terc-butil-4-idroxifenil) adipato.

5 1.4. Tocoferóis, por exemplo α -tocoferol, β -tocoferol, γ -tocoferol, δ -tocoferol e misturas dos mesmos (vitamina E).

1.5. Éteres tiodifenílico hidroxilados, por exemplo, 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-sec-
10 amilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)dissulfeto.

1.6. Alquilidenobisfenóis, por exemplo, 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(6-terc-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenobis[4-metil-6-(α -metilcicloexil)fenol], 2,2'-metilenobis(4-metil-6-cicloexilfenol), 2,2'-metilenobis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(4,6-di-terc-butilfenol), 2,2'-etilidenobis(6-terc-butil-4-isobutilfenol),
15 2,2'-metilenobis[6-(α -metilbenzil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenobis[6-(α,α -dimetilbenzil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenobis(2,6-di-terc-butilfenol), 4,4'-metilenobis(6-terc-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-terc-butil-5-metil-2-hidroxibenzil)-4-metilfenol,
20 1,1,3-tris(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metil-fenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etileno glicol bis[3,3-bis(3'-terc-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metilbenzil)-6-terc-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-
25 bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-terc-butil-4-hidróxi-2-metilfenil)pentano.

1.7. Compostos O-, N- e S-benzila, por exemplo, éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-diidroxidibenzílico, octadecil-4-hidróxi-3,5-
30 dimetilbenzilmercaptoacetato, tridecil-4-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzilmercaptoacetato, tris(3,5-di-terc-butil-4-hidróxibenzil)amina, bis(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)ditiotereftalato, bis(3,5-di-terc-butil-4-

hidroxibenzil)sulfeto, isooctil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilmercaptoacetato.

5 1.8. Malonatos hidroxibenzilados, por exemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibenzil)malonato, di-octadecil-2-(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilbenzil)malonato, di-dodecilmercaptoetil-2,2-bis (3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)malonato.

10 1.9. Compostos hidroxibenzila aromáticos, por exemplo 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,4,6-trimetilbenzeno, 1,4-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)-2,3,5,6-tetrametilbenzeno, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)fenol.

15 1.10. Compostos triazina, por exemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenóxi)-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenóxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-terc-butil-3-hidróxi-2,6-dimetilbenzil)isocianurato, 2,4,6-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifeniletal)-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)-hexaidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-dicicloexil-4-hidroxibenzil)isocianurato.

20 1.11. Benzilfosfonatos, por exemplo, dimetil-2,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dietil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfonato, dioctadecil-5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilbenzilfosfonato, o sal de cálcio do éster monoetilico de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilfosfônico.

25 1.12. Acilaminofenóis, por exemplo 4-hidroxilauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil N-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)carbamato.

30 1.13. Ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico com álcoois mono ou poliídricos, por exemplo, com metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol,

trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

- 5 1.14. Ésteres de ácido β -(5-terc-butil-4-hidróxi-3-metilfenil)propiónico com álcoois mono- ou poliidrícos, por exemplo, com metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-terc-butil-4-hidróxi-5-metilfenil)propionilóxi}-1,1-dimetiletil]-
- 10 2,4,8,10-tetraoxaespíro[5.5]undecano.

- 15 1.15. Ésteres de ácido β -(3,5-dicicloexil-4-hidroxifenil)propiónico com álcoois mono ou poliidrícos, por exemplo, com metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

- 20 1.16. Ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil acético com álcoois mono ou poliidrícos, por exemplo, com metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etileno glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietileno glicol, dietileno glicol, trietileno glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano.

- 25 1.17. Amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico por exemplo, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)trimetilenodiamida, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil]propionilóxi)etil]oxamida (*Naugard[®]XL-1*, fornecido por *Uniroyal*).
- 30

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, por exemplo, N,N'-diisopropil-p-

fenilenodiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(1-metileptil)-p-fenilenodiamina, N,N'-dicicloexil-p-fenilenodiamina, N,N'-difenil-p-fenilenodiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilenodiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-(1-metileptil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-cicloexil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, 4-(p-toluenossulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilenodiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenilamina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-terc-octilfenil)-1-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por exemplo, p,p'-di-terc-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-terc-butil-4-dimetilaminometilfenol, 2,4'-diaminodifenilmetano, 4,4'-diaminodifenilmetano, N,N,N',N'-tetrametil-4,4'-diaminodifenilmetano, 1,2-bis[(2-metilfenil)amino]etano, 1,2-bis(fenilamino)propano, (o-tolil)biguanida, bis[4-(1',3'-dimetilbutil)fenil]amina, N-fenil-1-naftilamina terc-octilada, uma mistura de terc-butil/terc-octildifenilaminas mono- e dialquiladas, uma mistura de nonildifenilaminas mono- e dialquiladas, uma mistura de dodecildifenilaminas mono- e dialquiladas, uma mistura de isopropil/isoexildifenilaminas mono- e dialquiladas, uma mistura de terc-butildifenilaminas mono- e dialquiladas, 2,3-diidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, uma mistura de terc-butil/terc-octilfenotiazinas mono- e dialquiladas, uma mistura de terc-octil-fenotiazinas mono- e dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

2. Absorvedores de UV e estabilizadores contra a ação da luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazóis, por exemplo 2-(2'-hidróxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-butil-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-sec-butil-5'-terc-butil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(2'-hidróxi-4'-

- octiloxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-di-terc-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3',5'-bis-(α,α -dimetilbenzil)-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilexilóxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-5'-[2-(2-etilexilóxi)carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil-2'-hidróxi-5'-metilfenil)benzotriazol, 2-(3'-terc-butil-2'-hidróxi-5'-(2-isooctiloxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2,2'-metileno-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; o produto de transesterificação de 2-[3'-terc-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol com poli-etileno glicol 300; $\left[R-CH_2CH_2-COO-CH_2CH_2 \right]_2$, em que R = 3'-terc-butil-4'-hidróxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenila, 2-[2'-hidróxi-3'-(α,α -dimetilbenzil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]benzotriazol; 2-[2'-hidróxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-5'-(α,α -dimetilbenzil)-fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por exemplo, os derivados 4-hidróxi, 4-metóxi, 4-octilóxi, 4-decilóxi, 4-dodecilóxi, 4-benzilóxi, 4,2',4'-triidróxi e 2'-hidróxi-4,4'-dimetóxi.

- 2.3. Ésteres de ácidos benzóicos substituídos e não-substituídos, por exemplo, salicilato de 4-terc-butil-fenila, salicilato de fenila, salicilato de octilfenila, dibenzoil resorcinol, bis(4-terc-butilbenzoil)resorcinol, benzoil resorcinol, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato 2,4-di-terc-butilfenila, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de hexadecila, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de octadecila, 3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzoato de 2-metil-4,6-di-terc-butilfenila.

- 2.4. Acrilatos, por exemplo α -ciano- β,β -difenilacrilato de etila, α -ciano- β,β -difenilacrilato de isooctila, α -carbometoxicinamato de metila, α -ciano- β -metil-p-metoxicinamato de metila, α -ciano- β -metil-p-metóxi-cinamato de butila, α -carbometóxi-p-metoxicinamato de metila, N-(β -carbometóxi- β -cianovinil)-2-metilindolina, tetra(α -ciano- β,β -difenilacrilato de neopentila).

2.5. Compostos de níquel, por exemplo complexos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tal como o complexo 1:1 ou 1:2, com ou sem ligantes adicionais tais como n-butilamina, trietanolamina ou N-cicloexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sais de níquel dos ésteres monoalquílicos, por exemplo, o éster metílico ou etílico, de ácido 4-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzilfosfônico, complexos de níquel de cetoximas, por exemplo, de 2-hidróxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complexos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, com ou sem ligantes adicionais.

2.6. Aminas estericamente bloqueadas, por exemplo bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)succinato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)sebacato, bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-terc-butil-4-hidroxibenzilmalonato, o condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina e ácido succínico, condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina e 4-terc-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitrilotriacetato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodiil)-bis(3,3,5,5-tetrametilpiperazinona), 4-benzoil-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-estearilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidróxi-3,5-di-terc-butilbenzil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineares ou cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina e 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, o condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, o condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina e 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidina-2,5-diona, uma mistura de 4-hexadecilóxi- e 4-estearilóxi-

2,2,6,6-tetrametilpiperidina, um condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina e 4-cicloexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, um condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano e 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, bem como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); um condensado de 1,6-hexanodiamina e 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, bem como N,N-dibutilamina e 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [192268-64-7]); N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, N-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)-n-dodecilsuccinimida, 2-undecil-7,7,9,9-tetrametil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxo-espiro[4,5]decano, um produto de reação de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro-[4,5]decano e epicloroidrina, 1,1-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)oxicarbonil)-2-(4-metoxifenil)eteno, N,N'-bis-formil-N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilenodiamina, um diéster de ácido 4-metoximetilenomalônico com 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-óxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)]siloxano, um produto de reação de ácido maléico copolímero anidrido- α -olefina com 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina ou 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-cicloexilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidróxi-2-metilpropóxi)-4-octadecanoilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, *Sanduvor* (*Clariant*, CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, o produto de reação de 2,4-bis[(1-cicloexilóxi-2,2,6,6-piperidino-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina com N,N'-bis(3-aminopropil)etilenodiamina, 1,3,5-tris(N-cicloexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazino-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-cicloexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazino-3-ona-4-il)amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por exemplo 4,4'-dioctiloxioxanilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctilóxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2,2'-didodecilóxi-5,5'-di-terc-butoxanilida, 2-etóxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etóxi-5-terc-butil-2'-etoxanilida e sua mistura com 2-etóxi-2'-etil-5,4'-di-terc-butoxanilida, misturas de o- e p-metóxi-oxanilidas dissubstituídas e misturas de o- e p-etóxi-oxanilidas dissubstituí-

das.

2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por exemplo, 2,4,6-tris(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-diidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidróxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-dodeciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-butiloxipropóxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-octiloxipropilóxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[4-(dodecilóxi/tridecilóxi-2-hidroxipropóxi)-2-hidroxifenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidróxi-4-(2-hidróxi-3-dodeciloxipropóxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-hexilóxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidróxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidróxi-4-(3-butóxi-2-hidroxipropóxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-{2-hidróxi-4-[3-(2-etilexil-1-óxi)-2-hidroxipropilóxi]fenil}-4,6-bis(2,4-dimethylphenyl)-1,3,5-triazine, 2,4-bis(4-[2-etilexilóxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

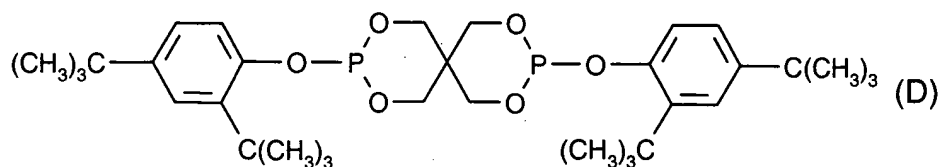
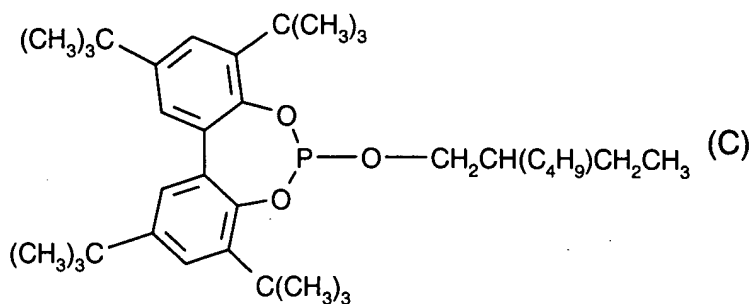
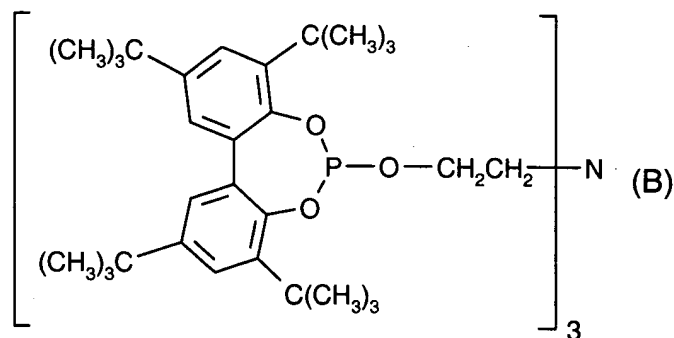
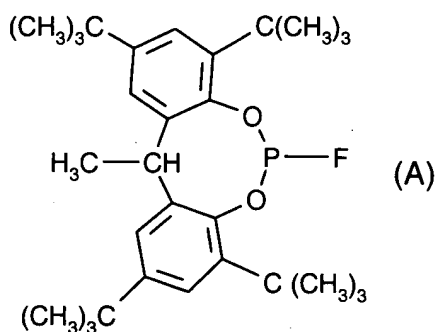
3. Desativadores de metal, por exemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benzilideno)oxalil diidrazida, oxanilida, isoftaloil diidrazida, sebacoil bisfenilidrazida, N,N'-diacetiladipoil diidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil diidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil diidrazida.

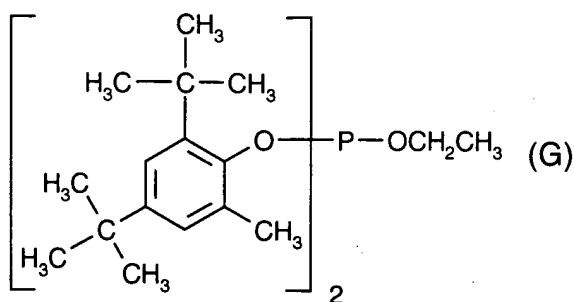
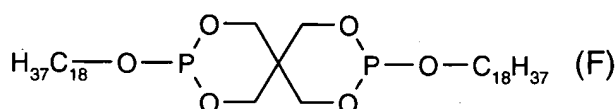
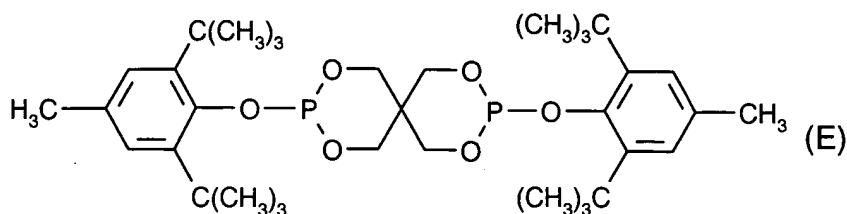
4. Fosfitos e fosfonitos, por exemplo, trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilauril fosfito, trioctadecil fosfito, distearilpentaeritritol difosfito, tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito, diisodecil pentaeritritol difosfiti, bis(2,4-di-terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,6-di-terc-butil-4-metilfenil)pentaeritritol difosfito, diisodeciloxipentaeritritol difosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)pentaeritritol difosfito, bis(2,4,6-tris(terc-butilfenil)pentaeritritol difosfito, tristearil sorbitol trifosfito, tetraquis(2,4-di-terc-

butilfenil) 4,4'-bifenileno difosfonita, 6-isooctilóxi-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 6-flúor-2,4,8,10-tetra-terc-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrilo[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilexil(3,3',5,5'-tetra-terc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-terc-butilfenóxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Os seguintes fosfitos são especialmente preferidos:

Tris(2,4-di-terc-butilfenil) fosfito (*Irgafos*[®]168, *Ciba Specialty Chemicals Inc.*), tris(nonilfenil) fosfito,





5. Hidroxilaminas, por exemplo, N,N-dibenzilidroxilamina, N,N-dietilidroxilamina, N,N-diocilidroxilamina, N,N-dilaurilidroxilamina, N,N-ditetradecilidroxilamina, N,N-diexadecilidroxilamina, N,N-dioctadecilidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilidroxilamina, N,N-dialquilidroxilamina derivada de seboamina hidrogenada.

6. Nitronas, por exemplo, N-benzil-alfa-fenilnitrona, N-etil-alfa-metilnitrona, N-octil-alfa-heptilnitrona, N-lauril-alfa-undecilnitrona, N-tetradecil-alfa-tridecilnitrona, N-hexadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-octadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-hexadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilidroxilaamina derivada de seboamina hidrogenada.

7. Tiossinergistas, por exemplo, tiodipropionato de dilaurila, tiodipropionato de dimistrila, tiodipropionato de distearila ou dissulfeto de distearila.

8. Seqüestrantes de peróxido, por exemplo, ésteres de ácido β -tiodipropiônico, por exemplo os ésteres laurílico, estearílico, miristílico ou tridecílico, mercaptobenzimidazol ou o sal de zinco de 2-mercaptobenzimidazol, dibutilditiocarbamato de zinco, dissulfeto de diocta-

decila, pentaeritritol tetraquis(β -dodecilmercapto)propionato.

9. Estabilizadores de poliamida, por exemplo, sais de cobre em combinação com iodetos e/ou compostos de fósforos e sais de manganês divalente.

5 10. Co-estabilizadores básicos, por exemplo melamina, polivinilpirrolidona, diciandiamida, cianurato de triálila, derivados de uréia, derivados de hidrazina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sais de metais alcalinos e sais de metais alcalinos-terrosos de ácidos graxos superiores, por exemplo, estearato de cálcio, estearato de zinco, beenato de magnésio, estearato de
10 magnésio, ricinoleato de sódio e palmitato de potássio, pirocatecolato de antimônio ou pirocatecolato de zinco.

11. Agentes de nucleação, por exemplo, substâncias inorgânicas, tais como talco, óxidos de metal, tal como dióxido de titânio ou óxido de magnésio, fosfatos, carbonatos ou sulfatos de, preferencialmente, metais
15 alcalinos-terrosos; compostos orgânicos, tais como ácidos mono ou policarboxílicos e os sais destes, por exemplo, ácido 4-terc-butilbenzóico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sódio ou benzoato de sódio; compostos poliméricos, tais como copolímeros iônicos (ionômeros). Especialmente preferidos são 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenzilideno)sorbitol, 1,3:2,4-
20 di(parametildibenzilideno)sorbitol e 1,3:2,4-di(benzilideno)sorbitol.

12. Cargas e agentes de reforço, por exemplo, carbonato de cálcio, silicatos, fibras de vidro, contas de vidro, asbestos, talco, caulim, mica, sulfato de bário, óxidos e hidróxidos de metal, negro-de-fumo, grafite, serra-
gem e farinhas ou fibras de outros produtos naturais, fibras sintéticas.

25 13. Outros aditivos, por exemplo plastificantes, lubrificantes, emulsificantes, pigmentos, aditivos de reologia, catalisadores, agentes de controle de fluxo, abrillantadores ópticos, agentes à prova de fogo, agentes antiestáticos e agentes de expansão.

14. Benzofuranonas e indolinonas, por exemplo, aquelas descritas em U.S. 4.325.863; U.S. 4.338.244; U.S. 5.175.312; U.S. 5.216.052; U.S. 5.252.643; DE-A-4316611; DE-A-4316622; DE-A-4316876; EP-A-0589839, EP-A-0591102; EP-A-1291384 ou 3-[4-(2-acetoxietóxi)fenil]-5,7-di-terc-

- butilbenzofuran-2-ona, 5,7-di-terc-butil-3-[4-(2-
 estearoilóxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-terc-butil-3-(4-[2-
 hidroxietóxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-terc-butil-3-(4-
 etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetóxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-terc-
 5 butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxifenil)-5,7-di-terc-
 butilbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona,
 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-terc-butilbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-
 isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona.

A natureza e a quantidade dos aditivos adicionais acrescenta-
 10 dos são determinadas pela natureza do substrato a ser estabilizado e seu
 uso pretendido; em muitos casos de 0,1 a 5% em peso é usada, com base
 no polímero a ser estabilizado.

O pigmento luminescente microencapsulado da invenção e
 componentes opcionais adicionais poderão ser adicionados ao material po-
 15 limérico individualmente ou misturados uns com os outros. Se desejado, os
 componentes individuais podem ser misturados uns com os outros antes de
 incorporação no polímero, por exemplo, através de mistura seca, compacta-
 ção ou na fusão.

A incorporação do pigmento luminescente microencapsulado da
 20 invenção e componentes opcionais adicionais no polímero é realizada por
 métodos conhecidos tais como mistura seca na forma de um pó ou mistura
 úmida na forma de soluções, dispersões ou suspensões, por exemplo, em
 um solvente inerte, água ou óleo. O aditivo da invenção e aditivos opcionais
 adicionais poderão ser incorporados, por exemplo, antes ou após moldagem
 25 ou também aplicando o aditivo dissolvido ou disperso ou mistura de aditivo
 ao material polimérico, com ou sem evaporação subsequente do solvente ou
 o agente de suspensão/dispersão. Eles poderão ser adicionados diretamen-
 te no aparelho de processamento (por exemplo, extrusoras, misturadores
 internos etc), por exemplo, como uma mistura seca ou pó ou como solução
 30 ou dispersão ou suspensão ou material fundido.

A incorporação pode ser realizada em qualquer recipiente es-
 quentável equipado com um agitador, por exemplo, em um aparelho fechado

tais como um amassador, misturador ou recipiente agitado. A incorporação é preferencialmente realizada em uma extrusora ou em um amassador. É irrelevante se processamento ocorre em uma atmosfera inerte ou na presença de oxigênio.

5 A adição do pigmento luminescente microencapsulado ou mistura de aditivo ao polímero pode ser realizada em todas as máquinas de mistura usuais em que o polímero é fundido e misturado com os aditivos. Máquinas adequadas são conhecidas daqueles versados no estado da técnica. Elas são predominantemente misturadoras, amassadoras e extrusoras.

10 Os processos preferencialmente realizados em uma extrusora por meio de introdução do aditivo durante processamento.

Máquinas de processamento particularmente preferidas são extrusoras de rosca única, extrusoras de rosca dupla com contra-rotação e co-rotação, extrusoras de engrenagem planetária, extrusoras anulares ou co-amassadoras. É também possível usar máquinas de processamento proporcionadas com pelo menos um compartimento de remoção de gás ao qual um vácuo pode ser aplicado.

Extrusoras e amassadoras adequadas são descritas, por exemplo, em *Handbuch der Kunststoffextrusion, Vol. 1 Grundlagen, Editors F. Hensen, W. Knappe, H. Potente, 1989, pp. 3-7, ISBN:3-446-14339-4 (Vol. 2 Extrusionsanlagen 1986, ISBN 3-446-14329-7).*

25 Por exemplo, o comprimento da rosca é 1 - 60 diâmetros de rosca, preferencialmente 35-48 diâmetros de rosca. A velocidade rotacional da rosca é preferencialmente de 10 - 600 rotações por minuto (rpm), muito particular e preferencialmente de 25 - 300 rpm.

O rendimento máximo é dependente do diâmetro da rosca, a velocidade rotacional e a força propulsora.

Se uma pluralidade de componentes é adicionada, esses podem ser pré-misturados ou adicionados individualmente.

30 O pigmento luminescente microencapsulado da invenção e aditivos opcionais adicionais podem também ser pulverizados sobre o material polimérico. Eles são capazes de diluir outros aditivos (por exemplo, os aditi-

vos convencionais indicados acima) ou seus materiais fundidos de tal modo que eles possam ser pulverizados também juntamente com esses aditivos sobre o material. Adição por meio de pulverização durante a desativação dos catalisadores de polimerização é particularmente vantajosa; nesse caso, o vapor evolvido poderá ser usado para desativação do catalisador. No caso das poliolefinas esfericamente polimerizadas poderá, por exemplo, ser vantajoso aplicar o pigmento luminescente microencapsulado da invenção, opcionalmente juntamente com outros aditivos, através de pulverização.

O pigmento luminescente microencapsulado da invenção e aditivos opcionais adicionais podem também ser adicionados ao polímero na forma de uma batelada master ("concentrado") que contém os componentes em uma concentração de, por exemplo, aproximadamente 1% a aproximadamente 40% e, preferencialmente 2% a aproximadamente 20% em peso incorporados em um polímero. O polímero não deve ser necessariamente de estrutura idêntica ao polímero, em que os aditivos são adicionados finalmente. Nessas operações, o polímero pode ser usado na forma de pós, grânulos, soluções, suspensões ou na forma de treliças.

Incorporação pode ocorrer antes ou durante a operação de modelagem, ou aplicando o composto dissolvido ou disperso ao polímero, com ou sem evaporação subsequente do solvente. No caso de elastômeros, esses podem ser também estabilizados como treliças. Uma possibilidade adicional para incorporação do pigmento luminescente microencapsulado da invenção nos polímeros é adicioná-los antes, durante ou diretamente após a polimerização dos monômeros correspondentes.

Os filmes podem ser co-extrusados por meio de extrusão do filme tal como extrusão do filme por sopro ou por meio de extrusão do filme fundido ou eles podem ser laminados e podem incluir camadas com base em polímeros tais como poliamida (PA 6 ou 6.6 ou 11 ou 12 ou copolímero 6/6,6, incluindo OPA), tereftalato de polietileno (PET, incluindo OPET), naftalato de polietileno (PEN), álcool etileno vinílico (EvOH), polipropileno (incluindo OPP), copolímeros de etileno de ácido acrílico e seus sais, copolímeros de etileno de ácido metacrílico e seus sais, ou cloreto de polivinilideno

(PVDC) ou folha de alumínio. Os filmes podem ser também revestidos com os polímeros acima ou revestimentos à base de silicone (por exemplo, SiOx) ou óxido de alumínio ou qualquer outro revestimento aplicado por plasma, revestimento de tecido ou revestimento por feixe de elétrons.

- 5 Um outro aspecto da invenção é um processo para acentuar crescimento de planta, o qual compreende expor uma planta a radiação actínica sobre, atrás ou sob uma composição polimérica conforme descrita acima.

- 10 Um aspecto adicional da invenção é o uso de um pigmento luminescente microencapsulado conforme descrito acima como aditivo acentuador de crescimento de planta em polímeros termoplásticos para aplicações agrícolas na forma de filmes para coberturas de estufas e pequeno túnel, filmes ou filamentos para redes e telas de sombreamento, filmes *mulch*, artigos não-tecidos ou moldados para a proteção de plantas jovens.

- 15 Definições e preferências têm sido já fornecidas para as composições e aplicam-se também para o processo e uso.

Redes podem, por exemplo, ser usadas para aumento da ventilação (e como uma barreira para insetos) ou de seu sombreamento e economias de energia.

- 20 Redes podem ser produzidas de diferentes maneiras. Uma é para cortar filmes em pequenas tiras que são em seguida tecidos. Uma outra possibilidade é iniciar com fibras de monofilamento, que são subsequente-mente tecidas. Uma possibilidade adicional para produzir redes de sombreamento (também chamadas telas) é mais complexa. Uma rede é formada de
25 fibras de monofilamento tecidas com fitas tecidas através dessa rede. Essas fitas podem ser baseadas em alumínio e/ou uma ampla variedade de polímeros. Em alguns casos, a rede de monofilamento pode ser laminada sobre 1 ou ambos os lados com, por exemplo, PE.

- Em geral, coberturas de estufas e pequeno túnel são preferidas.
30 As plantas, que são crescidas em coberturas de estufas e pequeno túnel e cujo crescimento pode ser acentuado pela presente invenção são, por exemplo, flores, legumes, frutas e culturas.

Ainda um outro aspecto da invenção é o uso de um pigmento luminescente microencapsulado conforme descrito acima como aditivo que converte luz em aplicações elétricas ou eletrônicas.

Preferido é o uso de um pigmento luminescente microencapsu-
5 lado conforme descrito acima como aditivo que converte luz em células solares.

A microencapsulação descrita na presente invenção resulta na separação eficaz do pigmento luminescente do ambiente circundante, levando a intensidades de emissão superiores, transmissão da luz visível superior
10 e taxas de degradação mais lentas do próprio pigmento e da composição total. Todos dos efeitos acima podem ser muito benéficos para crescimento de planta quando o pigmento microencapsulado transforma ultravioleta para luz vermelha e as microcápsulas são dispersas em uma composição polimérica termoplástica usada para produzir filmes ou redes para cobrir estufas ou
15 túneis para agricultura ou materiais para "mulching".

Os seguintes exemplos ilustram a invenção.

Pigmento luminescente usado: *Smartlight RL 1000* em forma de pó, disponível de *Ciba Specialty Chemicals Inc.* O produto é o produto de condensação de ácido barbitúrico e p-dimetilamino benzaldeído, o qual é
20 preparado como, por exemplo, descrito em EP1413599.

Exemplo 1 – Preparação de pigmentos microencapsulados *Smartlight* (Amostras SL1, SL2 e SL3)

Para um reator de 1 litro equipado com uma ferramenta de dispersão (agitador dissolvedor), 300 ml de água desionizada são carregados
25 em seguida por adição de 10 gotas de PEG300 (polietileno glicol 300) para a água. O conteúdo do reator é aquecido a 60°C por meio de um banho de água termoestático. Em seguida, 17 g de 50% de resina melamina formaldeído (*PIAMID® M50* fornecida por *SKW Stickstoffwerke Piesteritz*) e 10 ml de ácido amidossulfônico a 2 N são adicionados, respectivamente. Após 1 mi-
30 nuto, 60 g de pó *Smartlight RL1000* (pigmento luminescente disponível de *Ciba Specialty Chemicals*) são adicionados e a velocidade de agitação aumentou para 1400 rpm para dispersar as partículas de pigmento. Após dis-

persão de 10 minutos, a velocidade do agitador é reduzida a 800 rpm. Em seguida, a dispersão aquosa resultante é mantida a 60°C por 2 horas para completar a encapsulação das partículas de pigmento. A dispersão de pigmento microencapsulado é em seguida deixada esfriar-se à temperatura ambiente.

Os pigmentos microencapsulados *Smartlight* são recuperados por meio de filtração, lavagem com água e em seguida secagem a vácuo a 60°C.

As partículas microencapsuladas *Smartlight* apresentam tamanho de partículas de aproximadamente 1-15 µm com espessura da casca de aproximadamente 50-100 nm.

Exemplo 2 - Composição de pigmentos microencapsulados

Os pigmentos microencapsulados *Smartlight* de Exemplo 1 são compostos para LDPE (*Riblene FF29*) com 1% de teor de *Smartlight* (relacionados para *Smartlight* puro). Composição é realizada em uma extrusora de rosca dupla (tipo *Brabender DSE25/36D*, co-amassamento), com controle de temperatura interna e configuração especial de torque e rosca projetada para composição de microcápsulas. Torque é ajustado a 150 rpm. Polietileno e microcápsulas são alimentados em separadamente dispositivos de dosagem de aplicação (equilíbrio). Devido à baixa quantidade de *Smartlight* que foi alimentada na fusão de polietileno adiciona-se uma pré-mistura de microcápsulas *smartlight* e pó de polietileno (peneirado < 1 mm) (6,7% em peso de microcápsulas *Smartlight*). A mistura inicial é homogeneizada em um misturador *turbula* antes de aplicação. Os funis são isolados termicamente e alimentação de polietileno, bem como microcápsulas *Smartlight* são esfriadas. Adição de microcápsulas na fusão de polietileno é realizada somente antes de descarga do composto para impedir alta tensão mecânica. O composto é descarregado através de um bico de jato único para injeção (diâmetro de 5,7 mm) para impedir alta pressão de extrusão.

Os compostos são granulados e secados a ar para processamento adicional e testes de estabilidade.

Amostras de SL1 – SL3 são compostas, 3 kg cada uma. Os

compostos são de cor vermelha com distribuição de cor homogênea e não transparente. Investigações microscópicas eletrônicas de varredura são realizadas após criorrupção de grânulos para calcular a estabilidade de microcápsulas *Smartlight* no composto.

- 5 Partículas microencapsuladas *Smartlight* são homogeneamente espalhadas na matriz de polietileno. Aglomerados não podiam ser observados. Tamanho de partículas corresponde àquele antes de composição. Partículas puras de *smartlight* são caracterizadas por bordas acentuadas de fratura à matriz de polietileno. Por contraste, há uma adesão estável entre
- 10 cascas de microcápsulas e matriz de polietileno.

Exemplo 3: Preparação de um filme de LDPE contendo pigmento microencapsulado.

- Filmes de LDPE de 150 microns de espessura são preparados por meio de uma extrusora *Formac Lab*; temperaturas de perfil de extrusão
- 15 variaram entre 200 e 210°C.

Teste de Desgaste por exposição ambiental artificial.

O desgaste por exposição ambiental artificial do filme de LDPE de exemplo 3 é efetuado em uma operação *Whether-O-Meter* com uma lâmpada de xênon (emissão de 0,35 W/m² a 340 nm).

- 20 Exemplo 4 – Análise de luminescência

Este exemplo ilustra a melhoria na luminescência do filme de LDPE contendo pigmento microencapsulado *Smartlight* comparado com pigmento não-encapsulado *Smartlight*.

- Análise de luminescência é realizada nos filmes expostos tomando como uma referência um filme de LDPE com a mesma formulação de outros componentes, mesma espessura e mesma carga de pigmento, com a exceção de que se usa *Smartlight* (NESL) não encapsulado mas de grau comercial.
- 25

- Smartlight* encapsulado tornar-se luminescente muito mais forte do que não-encapsulado. Quando medida com os mesmos parâmetros instrumentais a razão é aproximadamente 6: 1.
- 30

A Tabela 1 mostra a alteração na luminescência após desgaste

por exposição ambiental das diferentes amostras encapsuladas comparadas com o pigmento não-encapsulado.

Tabela 1 – Luminescência residual dos filmes de LDPE descorados artificialmente, cada um em relação à intensidade inicial ajustada como 100.

Horas em WOM	0	260	600	1050
SL1	100	90	85	68
SL2	100	84	79	71
SL3	100	100	83	64
NESL	100	48	41	40

- 5 Um aperfeiçoamento notável da luminescência retida é observado durante desgaste por exposição ambiental artificial, comparado com o *Smartlight* não encapsulado.

- 10 Amostras contendo *Smartlight* encapsulado e não-encapsulado são também irradiadas enquanto sendo imersas em água, como uma verificação extrema do impacto de umidade. Após 288 horas no dispositivo, a amostra contendo pigmento encapsulado é ainda 5 vezes mais luminescente do que a amostra contendo *Smartlight* de grau comercial.

Exemplo 5 – Propriedades Ópticas

- 15 Este exemplo ilustra o aperfeiçoamento na transmissão da luz visível dos filmes de LDPE contendo o *Smartlight* microencapsulado comparado com o pigmento *Smartlight* não-encapsulado.

Os resultados são resumidos na Tabela 2

Tabela 2 – Resultados de análise óptica de filmes de LDPE.

	% de T (400-700 nm)	% de Neblina
SL1	73,4	52,9
SL2	71,2	54,9
SL3	74,4	46,7
NESL	62,0	66,2

- 20 Luz visível transmitida por filmes de LDPE contendo as cápsulas é melhorada em todos os casos comparada com o pigmento não-encapsulado.

Exemplo 6 – Interação de outros aditivos poliméricos.

Tabela 3 mostra as propriedades de fluorescência de filmes con-

tendo *Smartlight* encapsulado e de grau comercial na presença de coaditivos:

- 0,25% de Estearato de cálcio (Ca St)
- 2,5% de *Serdox NXK 1000* (*Serdon*)
- 5 ▪ 2,5% de *Atmer 103* (A103)
- 2,5% de *Atmer 185* (A185)
- 5% de *Polestar 200 R* (caulim)

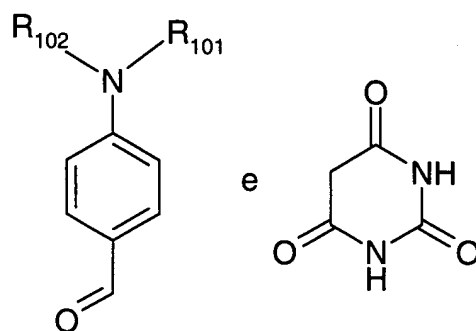
A partir da Tabela 3 pode-se claramente observar que a compatibilidade do pigmento *Smartlight* encapsulado com outros aditivos poliméricos é significativamente aperfeiçoada, comparada com pigmento *Smartlight* não-encapsulado.

Tabela 3 – Efeito de diferentes aditivos poliméricos sobre filmes de LDPE contendo pigmento *Smartlight* encapsulado ou não-encapsulado (fluorescência em unidades de emissão arbitrária)

	Ca Sf	Serdo	A103	A185	Caulim
SL1	462	561	487	629	270
NESL	77	150	14	34	88

REIVINDICAÇÕES

1. Pigmento luminescente microencapsulado que apresenta uma absorção máxima entre 350 nm e 550 nm e uma emissão máxima entre 550 nm e 700 nm com um deslocamento Stokes igual ou maior que 80 nm, no qual a casca da microcápsula é formada de um polímero reticulado.
2. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual a absorção máxima situa-se entre 350 nm e 500 nm e a emissão máxima situa-se entre 600 nm e 700 nm.
3. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o deslocamento Stokes é igual ou maior que 120 nm.
4. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o pigmento luminescente é um pigmento luminescente orgânico.
5. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o pigmento luminescente é selecionado do grupo que consiste em antraquinonas, cumarinas, benzocumarinas, xantenos, benzo[a]xantenos, benzo[b]xantenos, benzo[c]xantenos, fenoxazinas, benzo[a]fenoxazinas, benzo[b]fenoxazinas e benzo[c]fenoxazinas, naftalimidas, naftolactamas, azlactonas, metinas, oxazinas e tiazinas, dicetopirrolpirróis, perilenos, quinacridonas, benzoxantenos, tio-epindolinas, lactamimidas, difenilmaleimidas, acetoacetamidas, imidazotiazinas, benzantronas, perileno-monoimidas, perilenos, ftalimidas, benzotriazóis, pirimidinas, pirazinas, triazóis, dibenzofuranos, triazinas e derivados de ácido barbitúrico.
6. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o pigmento luminescente é selecionado do grupo que consiste em antraquinonas, oxazinas, perilenos e derivados de ácido barbitúrico.
7. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o pigmento luminescente é o produto de condensação de



em que R₁₀₁ e R₁₀₂ são, independentemente hidrogênio ou C₁-C₁₈ alquila.

8. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o polímero da casca é reticulado por polimerização *in situ*.

5 9. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual o polímero reticulado da casca é selecionado do grupo que consiste em melamina-formaldeídos, uréia-formaldeídos, fenol-formaldeídos, poliamidas, poliuréias, poliuretanos, poliacrilatos, polimetacrilatos, poliestirenos, polivinilpiridinas, poliacrilonitrilas, poliepóxidos, gelatina,
10 poli (álcool vinílico), derivados de celulose, resinas de sílica e silicone.

10. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 9, no qual o polímero reticulado da casca é selecionado do grupo que consiste em melamina-formaldeídos, uréia-formaldeídos e fenol-formaldeídos.

15 11. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, o qual apresenta um tamanho médio de partículas de 0,8 a 50 μ .

20 12. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, no qual a razão ponderal de material formador de microcápsula para pigmento luminescente microencapsulado é de 0,001:1 a 1:1.

25 13. Pigmento luminescente microencapsulado, de acordo com a reivindicação 1, o qual adicionalmente contém na microcápsula um aditivo adicional selecionado do grupo que consiste em antioxidantes, fosfitos ou fosfonitas, absorvedores de UV, estabilizadores contra a ação da luz, supressores de oxigênio singlete, corantes ou pigmentos fluorescentes adicionais, auxiliares de processamento, agentes antiestáticos, aditivos antiemba-

çante e cargas ou materiais de reforço.

14. Composição polimérica que compreende:

a) um polímero termoplástico, elastomérico ou reticulado e

b) um pigmento luminescente microencapsulado que apresenta
5 uma absorção máxima entre 350 nm e 550 nm e uma emissão máxima entre
550 nm e 700 nm com um deslocamento Stokes igual ou maior que 80 nm,
no qual a casca da microcápsula é formada de um polímero reticulado.

15. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 14,
na qual o componente

10 a) é um polímero termoplástico.

16. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 15,
na qual o polímero termoplástico é selecionado do grupo que consiste em
uma poliolefina, um poliéster, um álcool polivinílico, um acetato de polivinila
e um policarbonato.

15 17. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 14, a
qual é na forma de um filme com uma espessura de 10 μ a 300 μ .

18. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 17,
na qual o filme é uma construção em multicamadas de entre 2 e 7 camadas
poliméricas contendo componente, b) em pelo menos 1 camada.

20 19. Composição polimérica, de acordo com a reivindicação 14, a
qual contém um aditivo adicional selecionado do grupo que consiste em an-
tioxidantes, fosfitos ou fosfonitas, absorvedores de UV, estabilizadores con-
tra a ação da luz, supressores de oxigênio singleto, corantes ou pigmentos
fluorescentes adicionais, auxiliares de processamento, agentes antiestáticos,
25 aditivos antiembaçante e cargas ou materiais de reforço.

20. Processo para acentuar crescimento de planta, o qual com-
preende expor uma planta a radiação actínica sobre, atrás ou sob uma com-
posição polimérica como definida na reivindicação 14.

21. Uso de um pigmento luminescente microencapsulado, como
30 definido na reivindicação 1, como aditivo acentuador de crescimento de plan-
ta em polímeros termoplásticos para aplicações agrícolas na forma de filmes
para coberturas de estufas e pequeno túnel, filmes ou filamentos para redes

e telas de sombreamento, filmes para camada *mulch*, artigos não-tecidos ou moldados para a proteção de plantas jovens.

22. Uso de um pigmento luminescente microencapsulado, como definido na reivindicação 1, como aditivo que converte luz em aplicações
5 elétricas ou eletrônicas.

23. Uso de um pigmento luminescente microencapsulado, como definido na reivindicação 1, como aditivo que converte luz em células solares.

P.0617198-C

RESUMO

Patente de Invenção: **"PIGMENTOS LUMINESCENTES ENCAPSULADOS"**.

- 5 A presente invenção refere-se a pigmentos luminescentes encapsulados, os quais são encapsulados por uma casca polimérica. Aspectos adicionais da invenção são composições poliméricas contendo esses pigmentos luminescentes encapsulados e seu uso em dispositivos eletrônicos e filmes para agricultura.