

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 909 472**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2019** **E 19176720 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.12.2021** **EP 3744809**

54 Título: **Artículo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, así como mezcla y procedimiento para su fabricación**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2022

73 Titular/es:

**FRAUNHOFER-GESELLSCHAFT ZUR
FÖRDERUNG DER ANGEWANDTEN
FORSCHUNG E.V. (100.0%)
Hansastr. 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:

**RUHMANN, RALF;
WAGNER, JÜRGEN;
BAYER, LISA MARIE;
CHRISTIAN, RABE y
EBERHARDT, VOLKER**

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 909 472 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, así como mezcla y procedimiento para su fabricación

La presente invención se refiere a una mezcla para la fabricación de un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico con cambio de color irreversible. La mezcla comprende al menos un termoplástico, al menos un colorante, al menos un agente fundente y al menos un precursor del revelador. El al menos un precursor del revelador puede convertirse en al menos un revelador por irradiación a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico. Además, la presente invención también se refiere a un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico con cambio de color irreversible que se puede fabricar con la mezcla, así como a un procedimiento para su fabricación. Además, la presente invención se refiere a un sistema compuesto multicapa que comprende el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico así como al uso del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico o de dicho sistema compuesto multicapa.

Los materiales termocrómicos cambian su color de forma reversible o irreversible en función de la temperatura. Los ejemplos completos y los antecedentes teóricos se describen en Thermochromic Phenomena in Polymers [Fenómenos termocrómicos en polímeros] (A. Seeboth y D. Löttsch, Smithers Rapra Technology Ltd., 2008) y Thermochromic and Thermotropic Materials [Materiales termocrómicos y termotrópicos] (A. Seeboth y D. Löttsch, Editorial Pan Stanford, 2014).

En particular, los compuestos termocrómicos de conmutación reversible que consisten en un leucocolorante, un agente de fusión y un revelador son conocidos y están disponibles comercialmente en forma microencapsulada como pigmentos termocrómicos. En esta forma, los pigmentos termocrómicos pueden doparse en plásticos, lacas, tintas de impresión y similares, de tal manera que los materiales obtenidos muestren un cambio de color al aumentar la temperatura. Al bajar la temperatura, los materiales vuelven a su estado de color inicial. También se ha descrito el dopaje de los componentes del compuesto termocrómico reversible a los plásticos en forma no encapsulada antes de la extrusión para dar películas de plástico (ES 103 39 442 B4).

El documento WO 2008/15350 A1 describe un compuesto termocrómico. El comportamiento de conmutación del compuesto puede ser tanto reversible como irreversible. El compuesto es un material termocrómico con propiedades termocrómicas inversas, en donde, con el aumento de la temperatura, el compuesto pasa de un estado incoloro a otro coloreado que contiene colorante, revelador y agente de fusión, así como una carga inorgánica.

Seleccionando agentes fundentes adecuados con una gran histéresis entre la temperatura de fusión durante el calentamiento y la temperatura de solidificación durante el enfriamiento, también son posibles los compuestos termocrómicos con un comportamiento de color termocrómico casi irreversible en condiciones normales de uso (JP2007332232 A, JP2003315167 A). Estos compuestos termocrómicos también están disponibles comercialmente en forma microencapsulada como pigmento termocrómico. Al enfriarse a temperaturas muy bajas, por debajo de la temperatura de solidificación del agente fundente introducido, estos compuestos recuperan su color original. Por lo tanto, con estos materiales no es posible la irreversibilidad total.

Mientras que los polímeros termocrómicos reversibles forman parte del estado de la técnica, todavía no existen compuestos termocrómicos con visualización de color irreversible que sean adecuados para las tecnologías de proceso típicas de los polímeros termoplásticos, especialmente para los procesos de extrusión. Una de las dificultades para realizar polímeros termoplásticos con indicación de color irreversible es que las temperaturas de conmutación que se pretencen, están muy por debajo de las temperaturas de procesamiento de los polímeros. Tanto la incrustación de los aditivos como el cuerpo de moldeo de los plásticos termoplásticos tienen lugar durante la fabricación de las películas por extrusión en la masa fundida, por ejemplo, a $> 180^{\circ}\text{C}$. En consecuencia, la adición directa de compuestos de conmutación irreversible al polímero termoplástico antes de su procesamiento, en analogía con los sistemas reversibles, fracasa, ya que la reacción de color ya tendría lugar durante la extrusión.

Los perfeccionamientos en esta dirección ampliarían considerablemente el espectro de aplicaciones de los polímeros termocrómicos, ya que se abren nuevas posibilidades tecnológicas. De este modo, se puede detectar la superación de una temperatura límite producida en un momento anterior.

Basándose en esto, el objetivo de la presente invención era proporcionar un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico con propiedades termocrómicas irreversibles, que se puede fabricar usando procedimientos típicos del procesamiento de plásticos como, por ejemplo, la extrusión, la fundición por inyección o el calandrado. Además, el objetivo de la presente invención era divulgar una mezcla así como un procedimiento para la fabricación de dicho cuerpo de moldeo de plástico termocrómico.

Este objetivo se consigue con respecto a una mezcla para la fabricación de un cuerpo de moldeo de plástico

termocrómico que tiene las características de la reivindicación 1, con respecto a un procedimiento para la fabricación de un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico que tiene las características de la reivindicación 8 y con respecto a un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico que tiene las características de la reivindicación 14. La reivindicación 17 se refiere a un sistema compuesto multicapa que comprende el cuerpo de moldeo plástico termocrómico según la invención. Las reivindicaciones 18 y 19 muestran los posibles usos del cuerpo de moldeo plástico termocrómico según la invención y del sistema compuesto multicapa según la invención, respectivamente. Las respectivas reivindicaciones de las patentes dependientes representan perfeccionamientos adicionales ventajosos.

Según la invención, se da a conocer así una mezcla para la fabricación de un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible. La mezcla comprende al menos un plástico termoplástico, al menos un colorante, al menos un agente fundente y al menos un precursor del revelador. El al menos un precursor del revelador puede convertirse en al menos un revelador por irradiación a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico (que se puede fabricar a partir de la mezcla).

A partir de la mezcla según la invención se puede fabricar un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible. El cambio de color irreversible del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico puede conseguirse exponiendo el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico a una temperatura igual o superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico durante un tiempo determinado. La temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico está preferentemente en el intervalo de 0 °C a 200 °C, de manera particularmente preferente en el intervalo de 10 °C a 100 °C, muy de manera particularmente preferente en el intervalo de 20 °C a 80 °C. El tiempo que el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico debe estar expuesto a la temperatura igual o superior a su temperatura de conmutación para lograr el cambio de color irreversible está preferentemente en el intervalo de 1 s a 24 h, de manera particularmente preferente en el intervalo de 1 min a 60 min, muy preferentemente en el intervalo de 10 min a 30 min.

El al menos un colorante y el al menos un revelador, así como su relación cuantitativa, se seleccionan dentro de la mezcla según la invención de manera que un cuerpo moldeado de plástico fabricado a partir de la mezcla presente propiedades termocrómicas irreversibles. El experto en la materia conoce fácilmente qué combinaciones de colorante y revelador en qué proporciones dan lugar a propiedades termocrómicas irreversibles. Por ejemplo, se pueden usar como colorantes leucocolorantes, colorantes indicadores o mezclas. Por ejemplo, se puede usar un fotoácido como revelador, de modo que como precursor del revelador se puede usar un generador de fotoácido. Para conseguir que el cuerpo de moldeo termocrómico fabricado presente un cambio de color irreversible, la relación cuantitativa entre colorante y precursor del revelador en la mezcla según la invención puede elegirse de forma que haya un exceso de precursor del revelador en comparación con el colorante en la mezcla. La proporción exacta entre el colorante y el precursor del revelador (o el revelador) para conseguir un cambio de color irreversible depende del colorante especial usado en la mezcla y del precursor del revelador especial usado en la mezcla (o del revelador especial obtenido posteriormente a partir de ella). Por ejemplo, la relación porcentual en peso entre el colorante y el precursor del revelador en la mezcla según la invención está entre 1 : 1.1 y 1 : 5, preferentemente entre 1 : 1.5 y 1 : 3.

La mezcla según la invención se caracteriza particularmente porque comprende al menos un precursor del revelador que puede convertirse en al menos un revelador por irradiación a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico. Sobre la base de esto, es posible someter la mezcla según la invención a un proceso para fabricar un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico, en el que el procesamiento termoplástico de la mezcla tiene lugar a una temperatura superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico que se va a fabricar. Si la mezcla contuviera el revelador acabado en lugar del precursor del revelador, el cambio de color irreversible se produciría ya durante el procesamiento termoplástico de la mezcla a una temperatura superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico que se va a fabricar, de modo que el cuerpo de moldeo de plástico fabricado ya no tiene las propiedades termocrómicas deseadas, ya que el color no puede volver a cambiar. El hecho de que la mezcla según la invención comprenda solo el precursor del revelador en lugar del revelador terminado, permite evitar un cambio de color prematuro e irreversible durante el procesamiento termoplástico de la mezcla. El hecho de que el precursor del revelador pueda convertirse en revelador por irradiación por debajo de la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico que se va a fabricar significa que el precursor del revelador puede convertirse en revelador sin ningún problema, por lo que la conversión puede llevarse a cabo de manera sencilla tras el procesamiento termoplástico de la mezcla, de modo que el cuerpo de moldeo plástico termocrómico finalmente obtenido tiene propiedades termocrómicas irreversibles. Es esencial que la conversión por irradiación pueda tener lugar a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico que se va a fabricar, ya que un cambio de color irreversible se produciría directamente durante la irradiación a una temperatura superior a la temperatura de conmutación.

Usando la mezcla según la invención, es posible obtener un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con

propiedades termocrómicas irreversibles, que se puede fabricar usando procedimientos típicos de procesamiento de plásticos tales como la extrusión, la fundición por inyección o el calandrado.

Una forma de realización preferente de la mezcla según la invención se caracteriza porque el al menos un precursor del revelador es al menos un generador de fotoácidos. El generador de fotoácidos puede entonces convertirse fácilmente en un fotoácido que actúe como revelador mediante irradiación, por ejemplo mediante irradiación UV, a una temperatura superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico que se va a fabricar. Por lo tanto, los generadores de fotoácidos son especialmente adecuados como precursores del revelado. El al menos un generador de fotoácidos se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sales de triarilsulfonio, sales de diarilodonio, combinaciones de sales de triarilsulfonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, combinaciones de sales de diarilodonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, y mezclas de las mismas. El al menos un precursor del revelador o el al menos un generador de fotoácidos está preferentemente presente en la mezcla según la invención en una cantidad del 0,1 % al 5 % en peso respecto a la masa total de la mezcla.

En otra forma de realización preferente de la mezcla según la invención, el al menos un agente de fusión se selecciona del grupo que consiste en ésteres de ácido cinámico, aminas que tienen al menos 6 átomos de carbono, ésteres de ácidos alcanocarboxílicos que tienen al menos 12 átomos de carbono, 1-alcoholes que tienen al menos 8 átomos de carbono, amidas de ácidos alcanocarboxílicos que tienen al menos 8 átomos de carbono, y mezclas de los mismos. El al menos un agente de fusión está preferentemente presente en la mezcla según la invención en una cantidad del 0,1 % al 10 % en peso con respecto a la masa total de la mezcla.

El intervalo de temperatura del cambio de color termocrómico irreversible (es decir, la temperatura de conmutación o el intervalo de temperatura de conmutación) del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico que se puede fabricar a partir de la mezcla según la invención puede ajustarse mediante el tipo y la cantidad del agente fundente usado.

Otra forma de realización preferente de la mezcla según la invención se caracteriza porque el al menos un colorante se selecciona del grupo que consiste en leucocolorantes, colorantes indicadores y mezclas de los mismos. De manera particularmente preferente, el al menos un colorante se selecciona del grupo que consiste en ftalidas, indolinobenzospiropiranos, fenotiazinas, ftalazinonas, ftalamidinas, piridopiridazonas, pirrolopiridinonas, anilinas, pirroles, colorantes de trifenilmetano, fenolato betainas de piridinio, sulfaleínas, tiraninas, colorantes azoicos, colorantes fluorados y mezclas de los mismos. El al menos un colorante está preferentemente presente en la mezcla según la invención en una cantidad del 0,05 % al 2 % en peso respecto a la masa total de la mezcla.

La mezcla del al menos un colorante, el al menos un agente de fusión y el al menos un precursor del revelador constituye el compuesto termocrómico.

Una forma de realización particularmente preferente de la mezcla según la invención se caracteriza porque

- el al menos un colorante se selecciona del grupo que consiste en leucocolorantes, colorantes indicadores y mezclas de los mismos, en donde dicho al menos un colorante se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ftaluros, indolinobenzospiropiranos, fenotiazinas, ftalazinonas, ftalamidinas, piridopiridazonas, pirrolopiridinonas, anilinas, pirroles, colorantes de trifenilmetano, betainas de fenolato de piridinio, sulftaleínas, tiraninas, colorantes azoicos, colorantes fluorados y mezclas de los mismos, y/o
- el al menos un fundente se selecciona del grupo que consiste en ésteres de ácido cinámico, aminas que tienen al menos 6 átomos de carbono, ésteres de ácidos alcanocarboxílicos que tienen al menos 12 átomos de carbono, 1-alcoholes que tienen al menos 8 átomos de carbono, amidas de ácidos alcanocarboxílicos que tienen al menos 8 átomos de carbono, y mezclas de los mismos, y/o
- el al menos un precursor del revelador es al menos un generador de fotoácidos, en donde dicho al menos un generador de fotoácidos se selecciona preferentemente del grupo que consiste en sales de triarilsulfonio, sales de diarilodonio, combinaciones de sales de triarilsulfonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, combinaciones de sales de diarilodonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, así como mezclas de los mismos.

En otra forma de realización preferente de la mezcla según la invención, el al menos un plástico termoplástico se selecciona del grupo que consiste en polietilenos, polipropilenos, poliésteres, poliamidas, cloruros de polivinilo, poliestirenos, polímeros cicloolefínicos, y copolímeros, mezclas y mezclas de los mismos. Estos plásticos termoplásticos son especialmente adecuados para su uso en moldes de plástico termocrómico irreversible. Sin embargo, en principio, también es posible usar otros polímeros y copolímeros que se usan actualmente en los procesos de extrusión.

Otra forma de realización preferente de la mezcla según la invención se caracteriza porque la mezcla es

- entre el 0,05 % y el 2 % en peso del al menos un colorante con respecto al peso total de la mezcla, y/o
- entre el 0,1 % y el 10 % en peso del al menos un agente de fusión con respecto al peso total de la mezcla, y/o
- del 0,1 % al 5 % en peso del al menos un precursor del revelador con respecto al peso total de la mezcla.

En otra forma de realización preferente de la mezcla según la invención, la mezcla comprende adicionalmente al menos un pigmento y/o al menos un colorante permanente. De este modo, los compuestos termocrómicos contenidos en la mezcla se combinan con pigmentos o colorantes permanentes. De este modo, respetando las reglas de la mezcla de colores sustractiva o aditiva, son posibles las transiciones cromáticas termocromáticas entre dos o más colores.

Preferentemente, la mezcla según la invención comprende el al menos un plástico termoplástico, el al menos un colorante, el al menos un agente de fusión, el al menos un precursor del revelador, y opcionalmente el al menos un pigmento y/o el al menos un colorante permanente.

La presente invención se refiere además a un procedimiento de fabricación de un artículo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, que comprende los siguientes pasos:

- a) preparación de una mezcla según la invención,
- b) procesamiento termoplástico de la mezcla, mediante el cual se obtiene un cuerpo moldeado de plástico,
- c) irradiación del cuerpo de moldeo de plástico, convirtiendo así el al menos un precursor del revelador en el al menos un revelador, donde la irradiación tiene lugar a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico.

Así, en el paso a) del procedimiento, se prepara primero una mezcla para fabricar el cuerpo de moldeo plástico termocrómico deseado con cambio de color irreversible. Esta mezcla comprende, pues, al menos un plástico termoplástico, al menos un colorante, al menos un agente fundente y al menos un precursor del revelador que puede convertirse en al menos un revelador por irradiación a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico. Aquí, las mismas formas de realización preferentes ya indicadas en el contexto de la mezcla según la invención se aplican a los componentes individuales de la mezcla.

En el paso b), se lleva a cabo el procesamiento termoplástico de la mezcla producida en el paso a), obteniendo así un cuerpo moldeado de plástico. Este cuerpo de moldeo de plástico no tiene todavía propiedades termocromáticas, ya que solo contiene el precursor del revelador y no el revelador terminado. El procesamiento del termoplástico puede tener lugar a una temperatura superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo del plástico termocrómico, por ejemplo, a una temperatura de 100 °C a 300 °C. Como la mezcla solo comprende el precursor del revelador y no el revelador terminado, no se produce ningún cambio de color irreversible.

Finalmente, en el paso c), el cuerpo de moldeo de plástico obtenido en el paso b) es irradiado para convertir el al menos un precursor del revelador en el al menos un revelador. La irradiación tiene lugar a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico. El hecho de que la conversión por irradiación tenga lugar a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico que se va a fabricar puede evitar que se produzca un cambio de color irreversible (premature) durante la irradiación. Así, el cuerpo de moldeo de plástico obtenido por la etapa c) presenta irreversiblemente propiedades termocromáticas, es decir, el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico obtenido cambia irreversiblemente de color a su temperatura de conmutación o a una temperatura superior a su temperatura de conmutación.

El procedimiento según la invención se puede usar en la tecnología de soldadura y unión.

Una variante preferente del procedimiento según la invención se caracteriza porque durante la preparación de la mezcla en la etapa a)

- el al menos un plástico se mezcla con uno, varios o todos los demás componentes de la mezcla por medio de un compuesto, preferentemente en una extrusora de doble tornillo, y/o
- el al menos un colorante, el al menos un agente de fusión, el al menos un precursor del revelador y, opcionalmente, otros aditivos se usan en forma de mezcla madre.

Es posible añadir el compuesto termocrómico al plástico antes del procesamiento termoplástico como mezcla madre, es decir, en forma de gránulos con contenidos de colorantes superiores a los de la aplicación final. Esto aumenta la fiabilidad del proceso y la procesabilidad del compuesto termocrómico.

5

Otra variante preferente del procedimiento según la invención se caracteriza porque el procesamiento de termoplásticos en el paso b)

10

- mediante la extrusión de películas de una sola capa, la extrusión de películas de varias capas, la fundición por inyección, el termoformado, el calandrado, el moldeo por inyección y soplado y/o el moldeo rotacional, y/o

- a una temperatura superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico, preferentemente a una temperatura de 100 °C a 300 °C, y/o

15

- se lleva a cabo de tal manera que, en primer lugar, se produce un granulado de plástico a partir de la mezcla, que luego se transforma en un cuerpo de moldeo de plástico, en donde la transformación posterior en un cuerpo de moldeo de plástico se lleva a cabo preferentemente por extrusión.

Otra variante preferente del procedimiento según la invención se caracteriza porque la irradiación en el paso c) tiene lugar con

20

- luz ultravioleta, preferentemente en la gama de longitudes de onda de 250 nm a 405 nm, y/o
- haces de electrones, y/o
- rayos γ

25

Estos tipos de irradiación tienen una densidad de energía adecuada para la conversión del precursor del revelador en el revelador. La intensidad o la energía exactas de la radiación usada también dependen de la forma de tratamiento. Por ejemplo, un material más grueso requiere una mayor intensidad de radiación y una mayor penetración de la misma que un material más fino.

30

En otra variante preferente del procedimiento según la invención, las etapas a) y b) se llevan a cabo bajo exclusión de la luz diurna, preferentemente bajo luz amarilla. Para evitar la activación prematura de los componentes del compuesto termocrómico (es decir, la conversión prematura del precursor del revelador en el revelador), todos los trabajos para fabricar el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico con cambio de color irreversible deben realizarse excluyendo las fuentes de radiación adecuadas (es decir, excluyendo las fuentes de radiación que conducen a la conversión del precursor del revelador en el revelador). Por lo tanto, cuando se activa con luz UV, también hay que tener cuidado de excluir la luz diurna. En este caso, el trabajo puede tener lugar en salas de luz amarilla, por ejemplo. Además, los cuerpos moldeados termocrómicos irreversibles deben almacenarse después de su fabricación bajo la exclusión de las fuentes de radiación usadas, es decir, en el caso de la activación UV bajo la exclusión de la luz diurna y, por ejemplo, en la luz amarilla, y después de su activación por debajo de su temperatura de conmutación.

35

40

45

Otra variante preferente del procedimiento según la invención se caracteriza por que, después de la etapa b) o después de la etapa c), el cuerpo de moldeo de plástico se transforma en un sistema compuesto multicapa que contiene o está formado por el cuerpo de moldeo de plástico y al menos otro material seleccionado del grupo que consiste en plásticos, metales, papel, cartón y mezclas de los mismos. De este modo, el plástico termocrómico con cualquier espesor de capa puede combinarse con otro material o incluso con varios materiales para su modificación con propiedades complementarias. Esto permite fabricar sistemas multicapa con diferentes disposiciones. El sistema compuesto multicapa contiene, por ejemplo, el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico en forma de una capa y adicionalmente varias capas, por ejemplo dos, de otro material. La capa del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico puede disponerse entre dos capas de otro material.

50

55

La presente invención también se refiere a un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, que comprende al menos un plástico termoplástico, al menos un colorante, al menos un agente de fusión y al menos un revelador, en donde el al menos un revelador se puede preparar mediante la conversión del al menos un precursor del revelador en el al menos un revelador por medio de irradiación por debajo de la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico.

60

El al menos un revelador es preferentemente al menos un fotoácido, que se puede preparar mediante la conversión del al menos un generador de fotoácido en el al menos un fotoácido por medio de irradiación por debajo de la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo plástico termocrómico. Preferentemente, el al menos un generador de fotoácidos se selecciona del grupo que consiste en sales de triarilsulfonio, sales de diarilodonio, combinaciones de sales de triarilsulfonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, combinaciones de sales de diarilodonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, y mezclas de las mismas.

El cuerpo de moldeo de plástico termocrómico según la invención se puede fabricar a partir de la mezcla según la invención para fabricar un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible. Las mismas formas de realización preferentes ya indicadas para la mezcla según la invención se aplican así de manera correspondiente a los componentes individuales del cuerpo de moldeo plástico termocrómico según la invención.

El cambio de color irreversible del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico puede conseguirse exponiendo el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico a una temperatura igual o superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico durante un tiempo determinado. La temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico está preferentemente en el intervalo de 0 °C a 200 °C, de manera particularmente preferente en el intervalo de 10 °C a 100 °C, muy de manera particularmente preferente en el intervalo de 20 °C a 80 °C. El tiempo que el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico debe estar expuesto a la temperatura igual o superior a la temperatura de conmutación para lograr el cambio de color irreversible está preferentemente en el intervalo de 1 s a 24 h, de manera particularmente preferente en el intervalo de 1 min a 60 min, muy preferentemente en el intervalo de 10 min a 30 min.

Una forma de realización preferente del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico según la invención se caracteriza porque el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico está en forma de una película.

Además, se prefiere que el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico según la invención pueda fabricarse o se fabrique conforme al procedimiento según la invención para fabricar un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible.

La presente invención se refiere además a un sistema compuesto multicapa que comprende o consiste en un cuerpo moldeado de plástico termocrómico según la invención y al menos otro material seleccionado del grupo que consiste en plásticos, metales, papel, cartón y mezclas de los mismos. El sistema compuesto multicapa contiene, por ejemplo, el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico en forma de una capa y adicionalmente varias capas, por ejemplo dos, de otro material. La capa del cuerpo de moldeo plástico termocrómico puede disponerse entre dos capas de otro material.

Además, la presente invención también se refiere al uso de un cuerpo moldeado de plástico termocrómico según la invención o de un sistema compuesto multicapa según la invención como película de envasado para el envasado de productos termosensibles y, preferentemente, para el control de la temperatura durante el almacenamiento y/o el transporte de productos farmacéuticos, alimentos, en particular carne, tejido nativo así como cultivos de hongos y bacterias.

Además, la presente invención se refiere al uso de un cuerpo moldeado de plástico termocrómico según la invención o de un sistema compuesto multicapa según la invención para controlar las temperaturas durante las etapas de procesamiento térmico de curado de plásticos y/o durante la unión térmica de plásticos por soldadura y prensado.

Con ayuda de los siguientes ejemplos, se explicará la presente invención con más detalle pero sin limitarla a las realizaciones y parámetros específicos aquí mostrados.

Ejemplos de realización

Los parámetros tecnológicos indicados en los ejemplos, tales como las condiciones de procesamiento durante la extrusión y la composición, el tipo de plástico usado y el tipo y la cantidad de componentes añadidos del compuesto termocrómico, pueden variarse y combinarse de diversas maneras, como resulta evidente de inmediato para los expertos en la materia. Además, es evidente para el experto que, para mejorar las propiedades de aplicación de la película plástica termocrómica con cambio de color irreversible, es posible la adición de otros aditivos, tales estabilizadores de la luz y de los rayos UV, cargas o dispersantes.

La fabricación de las películas plásticas termocromáticas con cambio de color irreversible descritas en los siguientes ejemplos se lleva a cabo en salas de luz amarilla con exclusión de la luz diurna.

Ejemplo 1

Se mezclan bien 1000 g de gránulos de polietileno, 2,08 g de lactona violeta cristalina, 6,4 g de una solución al 50 % de una mezcla de hexafluorofosfatos de triarilsulfonio en carbonato de propileno y 25 g de tridodecilamina. Se procesa la mezcla en una extrusora de un solo tornillo a temperaturas de 190 °C a 205 °C y una velocidad de tornillo de 20 rpm a través de una matriz plana para formar una película de 100 µm de espesor. La película es incolora. Tras la exposición a la luz UV de una longitud de onda de 365 nm y a una potencia de 3,5 mW/cm²

durante 10 minutos a -12 °C, la película muestra un color verdoso. El calentamiento de la película a 20 °C provoca una pérdida de color irreversible de la película.

Ejemplo 2

Se mezclan bien 1000 g de granulado de polietileno, 2,06 g de YAMADA Red 500 (N° CAS 115392-27-3), 1,6 g de una solución al 50 % de una mezcla de hexafluorofosfatos de triarilsulfonio en carbonato de propileno y 25 g de N,N-dioctadecilmetilamina. Se procesa la mezcla en una extrusora de un solo tornillo a temperaturas de 190 °C a 205 °C y una velocidad de tornillo de 20 rpm a través de una matriz plana para formar una película de 100 µm de espesor. La película no tiene color. Tras la exposición a la luz UV de longitud de onda 365 nm y una potencia de 3,5 mW/cm² durante 10 minutos, la película muestra un fuerte color rosa. El tratamiento térmico de la película a 50 °C durante 10 minutos provoca una pérdida irreversible del color de la película.

Ejemplo 3

Se mezclan bien 1000 g de gránulos de polietileno, 2,08 g de lactona de cristal violeta, 8 g de una solución al 50 % de una mezcla de hexafluorofosfatos de triarilsulfonio en carbonato de propileno, 18,04 g de una solución al 28 % de poli(metacrilato de dimetilaminoetilo) en tolueno y 48 g de éster metílico de ácido palmítico. Se procesa la mezcla en una extrusora de un solo tornillo a temperaturas de 190 °C a 205 °C y una velocidad de tornillo de 20 rpm a través de una matriz plana para formar una película de 100 µm de espesor. La película es incolora. Tras la exposición a la luz UV de longitud de onda 365 nm y una potencia de 3,5 mW/cm² durante 10 minutos, la película muestra un tenue color azul claro. El tratamiento térmico de la película a 50 °C durante 30 minutos provoca la aparición irreversible de un color azul de la película.

Ejemplo 4

Se mezclan bien 1000 g de gránulos de polipropileno, 1,2 g de lactona de cristal violeta, 8 g de una solución al 50 % de una mezcla de hexafluorofosfatos de triarilsulfonio en carbonato de propileno, 1,2 g de salicilato de tetra-n-butilamonio y 36 g de éster metílico de ácido palmítico. Se procesa la mezcla en una extrusora de doble tornillo a temperaturas de 150 °C a 190 °C y a una velocidad de tornillo de 20 rpm para formar un filamento, que se granula después de enfriarse. Se procesa el granulado en una extrusora de un solo tornillo a temperaturas de 210 °C a 225 °C y a una velocidad de tornillo de 20 rpm a través de una matriz plana para formar una película con un espesor de 100 µm. La película es incolora. Tras la exposición a la luz UV de longitud de onda 365 nm y una potencia de 3,5 mW/cm² durante 10 minutos, la película permanece incolora. El tratamiento térmico de la película a 80 °C durante 30 minutos provoca la aparición irreversible de un color azul de la película.

Ejemplo 5

Se mezclan bien 1000 g de gránulos de polipropileno, 1,6 g de lactona de cristal violeta, 3,2 g de una solución al 50 % de una mezcla de hexafluorofosfatos de triarilsulfonio en carbonato de propileno y 40 g de cinamato de cinamilo. La mezcla se procesa en una extrusora de doble tornillo a temperaturas de 150 °C a 190 °C y a una velocidad de tornillo de 20 rpm para formar un filamento, que se granula después de enfriarse. Los gránulos se procesan con polipropileno no modificado en un sistema de extrusión de película plana que consiste en dos extrusoras de un solo tornillo a temperaturas de 210 °C a 225 °C y una velocidad de tornillo de 40 rpm a través de una matriz plana para formar una película de tres capas de un grosor de 200 µm, que consiste en una capa intermedia termocrómica y dos capas externas no termocrómicas. La película es incolora. Tras la exposición a la luz UV de longitud de onda 365 nm y una potencia de 3,5 mW/cm² durante 10 minutos, la película permanece incolora. El tratamiento térmico de la película a 80 °C durante 30 minutos provoca la aparición irreversible de un color azul de la película.

Ejemplo 6

Se mezclan bien 1000 g de gránulos de polipropileno, 1,6 g de lactona violeta cristalina, 3,2 g de una solución al 50 % de una mezcla de hexafluorofosfatos de triarilsulfonio en carbonato de propileno, 40 g de cinamato de cinamilo y 0,2 g de 1-metilaminoantraquinona. Se procesa la mezcla en una extrusora de doble tornillo a temperaturas de 150 °C a 190 °C y a una velocidad de tornillo de 20 rpm para formar un filamento, que se granula después de enfriarse. El granulado se procesa con polipropileno no modificado en un sistema de extrusión de película plana que consiste en dos extrusoras de un solo tornillo a temperaturas de 210 °C a 225 °C y una velocidad de tornillo de 40 rpm a través de una matriz plana para formar una película de tres capas con un espesor de 200 µm, que consiste en una capa intermedia termocrómica y dos capas externas no termocrómicas. La lámina es roja. Tras la exposición a la luz UV de longitud de onda 365 nm y una potencia de 3,5 mW/cm² durante 10 minutos, la película sigue siendo roja. El tratamiento térmico de la película a 80 °C durante 30 minutos provoca la aparición irreversible de un color azul de la película.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla para la fabricación de un cuerpo moldeado de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, que comprende al menos un plástico termoplástico, al menos un colorante, al menos un agente fundente y al menos un precursor del revelador que puede convertirse en al menos un revelador mediante irradiación a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico.
- 10 2. Mezcla según la reivindicación anterior, **caracterizada porque dicho** al menos un precursor del revelador es al menos un generador de fotoácidos, siendo el al menos un generador de fotoácidos preferentemente seleccionado del grupo que consiste en sales de triarilsulfonio, sales de diariliodonio, combinaciones de sales de triarilsulfonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, combinaciones de sales de diariliodonio con sales de fenoles y/o con sales de derivados del ácido salicílico y del ácido gálico, así como mezclas de las mismas.
- 15 3. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el al menos un agente de fusión se selecciona del grupo que consiste en ésteres de ácido cinámico, aminas con al menos 6 átomos de carbono, ésteres de ácidos alcanocarboxílicos con al menos 12 átomos de carbono, 1-alcanoles con al menos 8 átomos de carbono, amidas de ácidos alcanocarboxílicos que tienen al menos 8 átomos de carbono, así como mezclas de los mismos.
- 20 4. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** dicho el al menos un colorante se selecciona del grupo que consiste en leucocolorantes, colorantes indicadores y mezclas de los mismos, en donde dicho al menos un colorante se selecciona preferentemente del grupo que consiste en ftaluros, indolinobenzospiropiranos, fenotiazinas, ftalazinonas, ftalamidinas, piridopiridazonas, pirrolopiridinonas, anilinas, pirroles, colorantes de trifenilmetano, betainas de fenolato de piridinio, sulfoftaleínas, tiraninas, colorantes azoicos, colorantes fluorados así como mezclas de los mismos.
- 25 5. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** el al menos un plástico termoplástico se selecciona del grupo que consiste en polietilenos, polipropilenos, poliésteres, poliamidas, cloruros de polivinilo, poliestirenos, polímeros cicloolefínicos así como copolímeros, mezclas y mezclas de los mismos.
- 30 6. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la mezcla contiene
 - 35 - del 0,05 % al 2 % en peso del al menos un colorante con respecto al peso total de la mezcla, y/o
 - del 0,1 % al 10 % en peso del al menos un agente de fusión con respecto al peso total de la mezcla, y/o
 - 40 - del 0,1 % al 5 % en peso del al menos un precursor del revelador con respecto al peso total de la mezcla.
7. Mezcla según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada porque** la mezcla contiene adicionalmente al menos un pigmento y/o al menos un colorante permanente.
- 45 8. Procedimiento para fabricar un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, que comprende las siguientes etapas:
 - 50 a) preparación de una mezcla según una de las reivindicaciones anteriores,
 - b) procesamiento termoplástico de la mezcla, mediante el cual se obtiene un cuerpo de moldeo de plástico,
 - c) irradiación del cuerpo de moldeo de plástico, convirtiendo así el al menos un precursor del revelador en el al menos un revelador, en donde la irradiación tiene lugar a una temperatura inferior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico.
- 55 9. Procedimiento según la reivindicación 8, **caracterizado porque** en la preparación de la mezcla en la etapa a)
 - 60 - se mezcla el al menos un plástico con uno, varios o todos los demás componentes de la mezcla combinándolos, preferentemente en una extrusora de doble tornillo, y/o
 - el al menos un colorante, el al menos un agente de fusión, el al menos un precursor del revelador y, opcionalmente, otros aditivos se usan en forma de mezcla madre.
- 65 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 o 9, **caracterizado porque** el procesamiento termoplástico en el paso b)

- se lleva a cabo por medio de la extrusión de películas de una sola capa, la extrusión de películas de varias capas, la fusión por inyección, el termoformado, el calandrado, el moldeo por inyección y soplado y/o el moldeo rotacional, y/o
 - se lleva a cabo a una temperatura superior a la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico, preferentemente a una temperatura de 100 °C a 300 °C, y/o
 - se lleva a cabo de tal manera que, en primer lugar, se fabrica un granulado de plástico a partir de la mezcla, que luego se transforma en un cuerpo de moldeo de plástico, y la transformación posterior en un cuerpo de moldeo de plástico se lleva a cabo preferentemente por extrusión.
- 5
- 10 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, **caracterizado porque** la irradiación en la etapa c) se realiza con
- luz ultravioleta, preferentemente en la gama de longitudes de onda de 250 nm a 405 nm, y/o
 - haces de electrones, y/o
 - rayos γ .
- 15
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, **caracterizado porque** las etapas a) y b) se llevan a cabo bajo exclusión de la luz diurna, preferentemente bajo luz amarilla.
- 20
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 12, **caracterizado porque** el cuerpo de moldeo de plástico es procesado adicionalmente a continuación de la etapa b) o a continuación de la etapa c) en un sistema compuesto multicapa que contiene o consiste en el cuerpo de moldeo de plástico así como al menos un material adicional seleccionado del grupo que consiste en plásticos, metales, papel, cartón y mezclas de los mismos.
- 25
14. Cuerpo de moldeo de plástico termocrómico con cambio de color irreversible, que comprende al menos un plástico termoplástico, al menos un colorante, al menos un agente fundente y al menos un revelador, en donde el al menos un revelador se puede fabricar convirtiendo el al menos un precursor del revelador en el al menos un revelador mediante irradiación por debajo de la temperatura de conmutación del cuerpo de moldeo de plástico termocrómico.
- 30
15. Cuerpo de moldeo de plástico termocrómico según la reivindicación 14, **caracterizado porque** el cuerpo de moldeo de plástico termocrómico está en forma de película.
- 35
16. Un cuerpo moldeado de plástico termocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 14 o 15 que se puede fabricar conforme a un procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 13.
- 40
17. Sistema compuesto multicapa que comprende o está formado por un cuerpo moldeado de plástico termocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 y al menos otro material seleccionado del grupo formado por plásticos, metales, papel, cartón así como mezclas de los mismos.
- 45
18. Uso de un cuerpo de moldeo de plástico termocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 o de un sistema compuesto multicapa según la reivindicación 17 como película de envasado para el envasado de productos termosensibles y, preferentemente, para el control de la temperatura durante el almacenamiento y/o el transporte de productos farmacéuticos, alimentos, en particular carne, tejidos nativos y cultivos de hongos y bacterias.
- 50
19. Uso de un cuerpo moldeado de plástico termocrómico según una cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16 o de un sistema compuesto multicapa según la reivindicación 17 para controlar las temperaturas durante las etapas de procesamiento térmico del curado de plásticos y/o durante la unión térmica de plásticos por soldadura y prensado.