



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 267**

51 Int. Cl.:  
**B41M 5/28** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07730262 .8**

96 Fecha de presentación : **20.06.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2032370**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **11.03.2009**

54 Título: **Composiciones termocrómicas reversibles.**

30 Prioridad: **23.06.2006 EP 06115934**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**06.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**06.04.2011**

73 Titular/es: **BASF SE**  
**67056 Ludwigshafen, CH**

72 Inventor/es: **Fischer, Walter;**  
**Basbas, Abdel-Ilah;**  
**Brunner, Martin;**  
**Benz, Rolf y**  
**Vitali, Manuele**

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

ES 2 356 267 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

Composiciones termocrómicas reversibles.

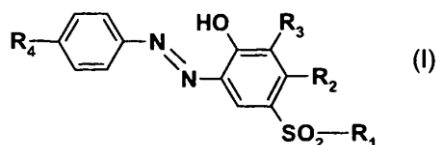
La presente invención se relaciona con un sistema termocrómico reversible que contiene un 2-fenil azo fenol sustituido y un derivado 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, y con una composición que comprende al sistema termocrómico reversible y un material portador así como con nuevos 2-fenil azo fenoles sustituidos.

Los sistemas termocrómicos orgánicos reversibles conocidos consisten de un formador básico de color tal como un colorante leuco y un desarrollador ácido tal como un compuesto fenólico. En frío, estos componentes son una sal coloreada oscura y después de calentamiento se disocian por encima de una cierta temperatura para formar una mezcla incolora. En frío se forma nuevamente la sal coloreada oscura. Los principales inconvenientes son la pobre fotoestabilidad del formador básico de color y del desarrollador ácido y se puede retardar el cambio de color y tales sistemas tienen una estabilidad térmica reducida lo cual es una desventaja en artículos plásticos preparados por extrusión. Un inconveniente adicional es que el sistema se colorea únicamente en un estado (a temperatura fría).

El sistema de acuerdo con esta invención no tiene estos inconvenientes ya que los compuestos utilizados pueden tener una mayor fotoestabilidad y muy poco o ningún retardo del cambio de color. Por ejemplo, el cambio de color es completamente reversible y esencialmente no existe fatiga después de muchos ciclos de frío - calor. Los sistemas o los compuestos de acuerdo con esta invención cambian de color por calentamiento y retornan al color original por enfriamiento. Por lo tanto a temperatura fría el sistema o el compuesto están en una forma química y después de calentamiento el sistema o el compuesto cambia de color y están en otra forma química. En el caso presente, una forma (a temperatura más alta) es un derivado 2-fenil azo fenol junto con un derivado 2,2,6,6-tetrametilpiperidina y la otra forma (a temperatura fría) es la correspondiente sal formada por el correspondiente 2-fenil azo fenolato y el catión 2,2,6,6-tetrametilpiperidinio. En un ambiente frío, el color es, por ejemplo, púrpura o rojo que se torna por calentamiento, por ejemplo, en anaranjado o amarillo. Los 2-fenil azo fenoles son térmicamente bastante estables de tal manera que pueden ser extruidos a alta temperatura que es requerida para la incorporación en polímeros termoplásticos comunes.

Ciertos colorantes azo dialquilaminobenceno son divulgados en EPA, 299.921 que muestran termocromismo reversible. La presente invención se relaciona en particular con un sistema termocrómico reversible que comprende

a) un compuesto de la fórmula (I) o un tautómero del mismo



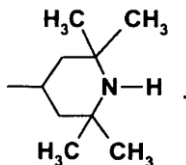
en donde

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> sustituido por 1, 2 ó 3 alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>; o fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>;

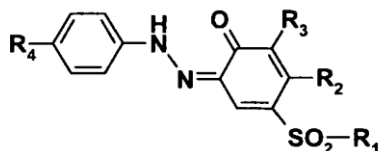
R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> juntos forman un grupo -CH=CH-CH=CH-; y

R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> o (4-nitrofenil)azo; y

b) un compuesto que contiene un grupo de la fórmula



Un tautómero correspondiente del compuesto de la fórmula (I) es por ejemplo



5 Los ejemplos de alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub> son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, 2-metilheptilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo y dodecilo. Se prefiere alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>. Se prefiere particularmente alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>.

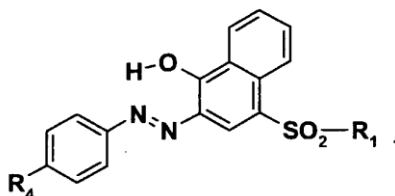
Los ejemplos de alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub> son vinilo, alilo, butenilo, pentenilo, hexenilo, heptenilo, octenilo, nonenilo, decenilo, undecenilo y dodecenilo. El término alqueno también incluye residuos con más de un doble enlace que pueden estar conjugados o no conjugados. Se prefiere alqueno con un doble enlace, en particular alilo.

10 Los ejemplos de cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> son ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo y ciclohexilo. Se prefiere ciclohexilo.

Los ejemplos de cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> sustituido por 1, 2 ó 3 alquilos C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> son metilciclopentilo, dimetilciclopentilo y metilciclohexilo.

Un ejemplo preferido de fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> es bencilo.

15 a Los compuestos de la fórmula (I) en donde R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> forman juntos un grupo -CH=CH-CH=CH- corresponden



De acuerdo con una modalidad preferida de la presente invención

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, alilo, ciclohexilo o bencilo;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo -CH=CH-CH=CH-; y

20 R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub> o (4-nitrofenil)azo.

De acuerdo con otra modalidad preferida de la presente invención

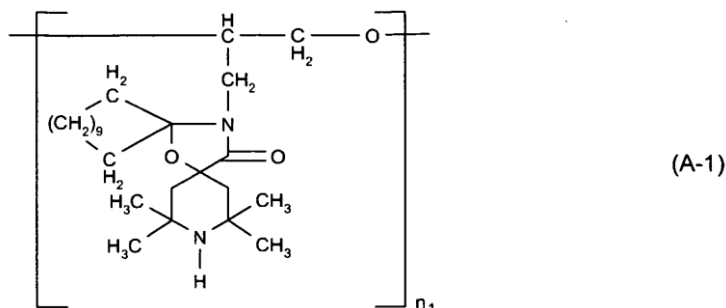
R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo -CH=CH-CH=CH-; y

R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, o (4-nitrofenil)azo.

25 Los ejemplos adecuados del componente b) son enlistados a continuación:

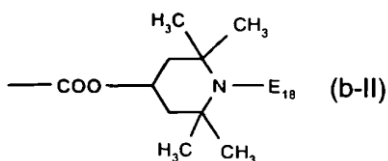
Un compuesto de la fórmula(A-1)



en donde n<sub>1</sub> es un número de 2 a 50.

Un compuesto de la fórmula (A-2)





siendo E<sub>18</sub> hidrógeno.

Un compuesto de la fórmula (B-3)



5 en el cual E<sub>19</sub> y E<sub>20</sub> juntos forman alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub>,

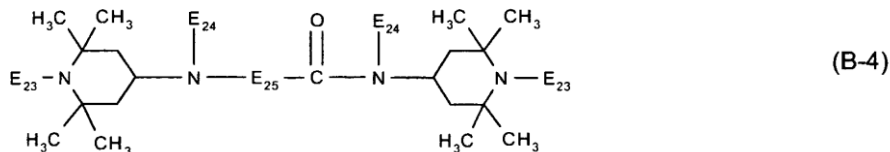
E<sub>21</sub> es hidrógeno o un grupo -Z<sub>1</sub>-COO-Z<sub>2</sub>,

Z<sub>1</sub> es alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>14</sub>, y

Z<sub>2</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>24</sub>, y

E<sub>22</sub> es hidrógeno.

10 Un compuesto de la fórmula (B-4)

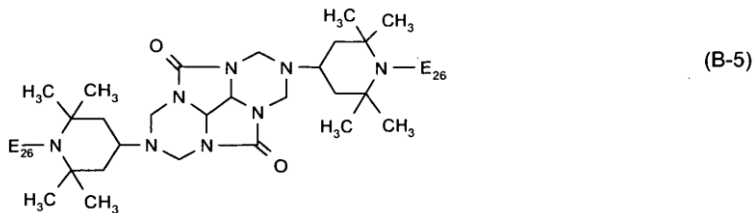


en donde los radicales E<sub>23</sub> son hidrógeno,

los radicales E<sub>24</sub> independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, y

E<sub>25</sub> es alqueno C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> o alquilideno C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>.

15 Un compuesto de la fórmula (B-5)



en donde los radicales E<sub>26</sub> son hidrógeno.

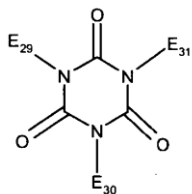
Un compuesto de la fórmula (B-6)



20 en el cual E<sub>27</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>24</sub>, y

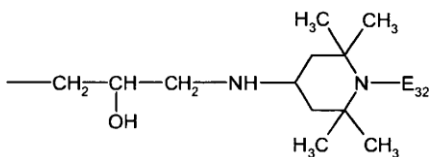
E<sub>28</sub> es hidrógeno.

Un compuesto de la fórmula (B-7)



(B-7)

en el cual E<sub>29</sub>, E<sub>30</sub> y E<sub>31</sub> independientemente entre sí son un grupo de la fórmula (b-III)

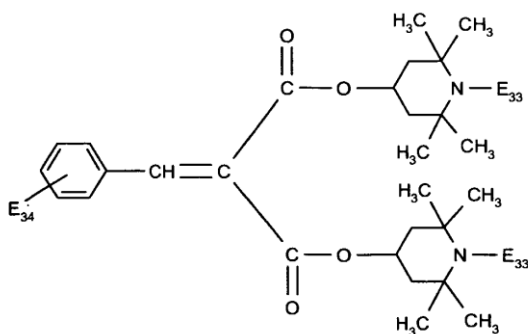


(b-III)

5

en donde E<sub>32</sub> es hidrógeno.

Un compuesto de la fórmula (B-8)



(B-8)

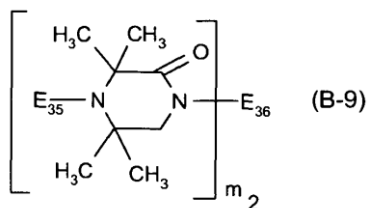
en donde

10

los radicales E<sub>33</sub> son hidrógeno,

y E<sub>34</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> o alcoxi C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>.

Un compuesto de la fórmula (B-9)



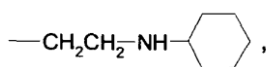
(B-9)

en donde m<sub>2</sub> es 1, 2 ó 3,

15

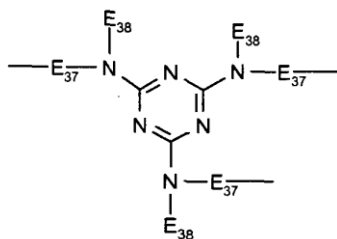
E<sub>35</sub> es hidrógeno, y

cuando m<sub>2</sub> es 1, E<sub>36</sub> es un grupo



cuando m<sub>2</sub> es 2, E<sub>36</sub> es alquileno C<sub>2</sub> - C<sub>22</sub>, y

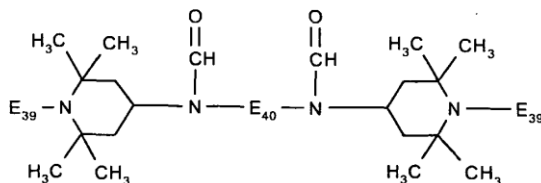
cuando m<sub>2</sub> es 3, E<sub>36</sub> es a grupo de la fórmula (b-IV)



(b-IV)

en donde los radicales E<sub>37</sub> independientemente entre sí son alquileno C<sub>2</sub> - C<sub>12</sub>, y los radicales E<sub>38</sub> independientemente entre sí son alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub> o cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>.

Un compuesto de la fórmula (B-10)



(B-10)

5

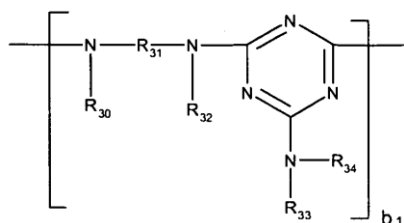
en donde

los radicales E<sub>39</sub> son hidrógeno, y

E<sub>40</sub> es alquileno C<sub>2</sub> - C<sub>22</sub>, cicloalquileno C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub>, alquilen C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> di(cicloalquileno C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub>), fenileno o fenilendi (alquileno C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>).

10

Un compuesto de la fórmula (C-1)

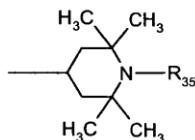


(C-1)

en el cual R<sub>30</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub> independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>,

cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, fenilo, fenilo que está sustituido por -OH y/o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> que está sustituido sobre el radical fenilo por -OH y/o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; o un grupo de la fórmula (c-1)

15



(c-1)

R<sub>31</sub> es alquileno C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>, cicloalquileno C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub> o alquilen C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> di(cicloalquileno C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub>), o los radicales R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub>, y R<sub>32</sub>, junto con los átomos de nitrógeno a los cuales están enlazados, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, o

20

R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al cual están enlazados, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros,

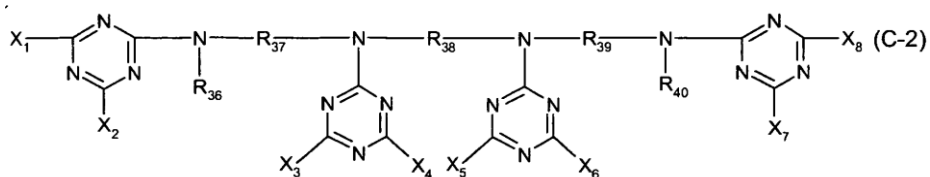
R<sub>35</sub> es hidrógeno, y

b<sub>1</sub> es un número de 2 a 50,

con la condición de que al menos uno de los radicales R<sub>30</sub>, R<sub>32</sub>, R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub> es un grupo de la fórmula (c-1).

25

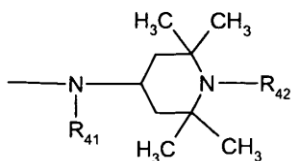
Un compuesto de la fórmula (C-2)



en donde R<sub>36</sub> y R<sub>40</sub> independientemente entre sí son hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>,

R<sub>37</sub>, R<sub>38</sub> y R<sub>39</sub> independientemente entre sí son alquilenos C<sub>2</sub> - C<sub>10</sub>, y

X<sub>1</sub>, X<sub>2</sub>, X<sub>3</sub>, X<sub>4</sub>, X<sub>5</sub>, X<sub>6</sub>, X<sub>7</sub> y X<sub>8</sub> independientemente entre sí son un grupo de la fórmula (c-II),



(c-II)

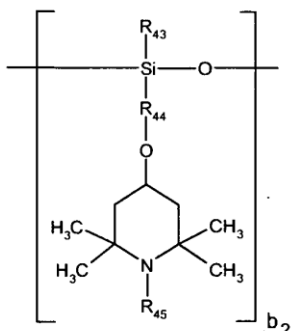
5

en el cual R<sub>41</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, fenilo, -OH- y/o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub>, fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> que está sustituido sobre el radical fenilo por -OH y/o alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>; o un grupo de la fórmula (c-I) como se definió anteriormente, y

R<sub>42</sub> es hidrógeno.

10

Un compuesto de la fórmula (C-3)



(C-3)

en el cual

R<sub>43</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> sustituido con alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, fenilo o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>,

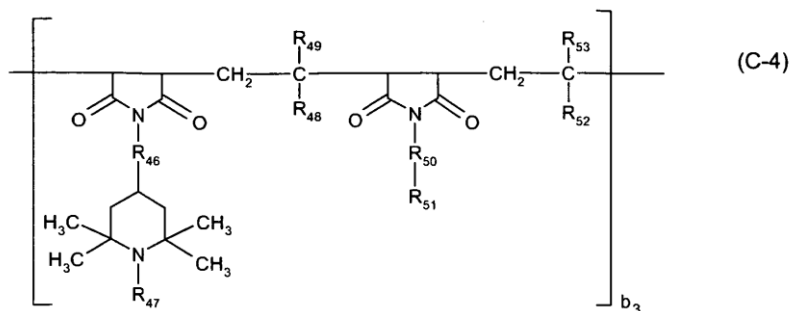
15

R<sub>44</sub> es alquilenos C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub>,

R<sub>45</sub> es hidrógeno, y

b<sub>2</sub> es un número de 2 a 50.

Un compuesto de la fórmula (C-4)



(C-4)



en el cual

R<sub>46</sub> y R<sub>50</sub> independientemente entre sí son un enlace directo o un grupo -N(X<sub>9</sub>)-CO-X<sub>10</sub>-CO-N(X<sub>11</sub>)-, donde X<sub>9</sub> y X<sub>11</sub> independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub>, fenilo, fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> o un grupo de la fórmula (c-l),

5 X<sub>10</sub> es un enlace directo o alquileno C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>,

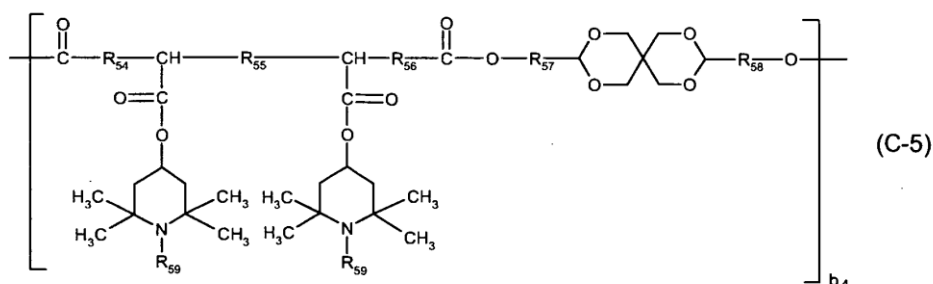
R<sub>47</sub> es hidrógeno,

R<sub>48</sub>, R<sub>49</sub>, R<sub>52</sub> y R<sub>53</sub> independientemente entre sí son hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> o fenilo,

R<sub>51</sub> es hidrógeno, alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>30</sub>, cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, fenilo, fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> o un grupo de la fórmula (c-l), y

b<sub>3</sub> es un número de 1 a 50.

10 Un compuesto de la fórmula (C-5)



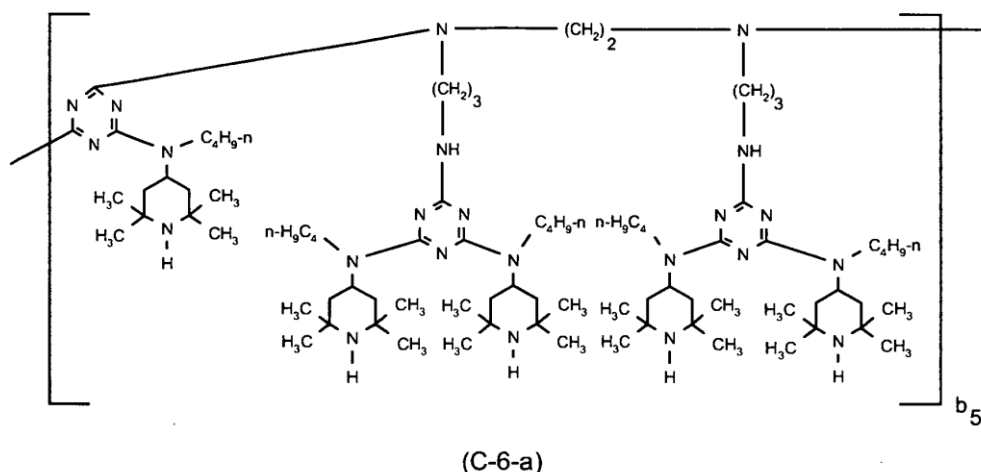
en el cual

R<sub>54</sub>, R<sub>55</sub>, R<sub>56</sub>, R<sub>57</sub> y R<sub>58</sub> independientemente entre sí son un enlace directo o alquileno C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>,

R<sub>59</sub> es hidrógeno, y

15 b<sub>4</sub> es un número de 1 a 50.

Un compuesto de la fórmula(C-6-a)



en donde b<sub>5</sub> es un número de 2 a 20.

20 Para las aminas estéricamente impedidas, los términos mencionados incluyen, por ejemplo, los siguientes significados:

Los ejemplos de alquilo que tienen hasta 30 átomos de carbono son metilo, etilo, propilo, isopropilo, n-butilo, sec-butilo, isobutilo, tert-butilo, 2-etilbutilo, n-pentilo, isopentilo, 1-metilpentilo, 1,3-dimetilbutilo, n-hexilo, 1-metilhexilo, n-heptilo, isohexilo, 1,1,3,3-tetrametilbutilo, 1-metilheptilo, 3-metilheptilo, n-octilo, 2-etilhexilo, 1,1,3-trimetilhexilo, 1,1,3,3-tetrametilpentilo, nonilo, decilo, undecilo, 1-metilundecilo, dodecilo, 1,1,3,3,5,5-hexametilhexilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, heptadecilo, octadecilo, eicosilo, docosilo y triacontilo.

25

Los ejemplos de alcoxi que tienen hasta 18 átomos de carbono son metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, butoxi, isobutoxi, pentoxi, isopentoxi, hexoxi, heptoxi, octoxi, deciloxi, dodeciloxi, tetradeciloxi, hexadeciloxi y octadeciloxi. E<sub>34</sub> es preferiblemente alcoxi C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>.

5 Los ejemplos de cicloalquilo C<sub>5</sub> - C<sub>12</sub> son ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, ciclooctilo y ciclododecilo. Se prefiere cicloalquilo C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, especialmente ciclohexilo.

-OH- y/o fenilo sustituido con alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub> es por ejemplo metilfenilo, dimetilfenilo, trimetilfenilo, tertbutilfenil o 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo.

Los ejemplos de fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> son bencilo y feniletilo.

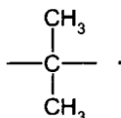
10 Fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>9</sub> que está sustituido sobre el radical fenilo por -OH y/o por alquilo que tienen hasta 10 átomos de carbono es por ejemplo metilbencilo, dimetilbencilo, trimetilbencilo, tert-butilbencilo o 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilo.

Los ejemplos de alquenilo que tiene hasta 10 átomos de carbono son alilo, 2-metililo, butenilo, pentenilo y hexenilo. Se prefiere alilo. El átomo de carbono en posición 1 está preferiblemente saturado.

Se prefieren alcanilo C<sub>1</sub> - C<sub>8</sub>, alquenilo C<sub>3</sub> - C<sub>8</sub> y benzoilo. Se prefieren especialmente acetilo y acrililo.

15 Los ejemplos de alquileo que tienen hasta 22 átomos de carbono son metileno, etileno, propileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, 2,2-dimetiltrimetileno, hexametileno, trimetilhexametileno, octametileno y decametileno.

Un ejemplo de alquilideno C<sub>3</sub> - C<sub>10</sub> es el grupo



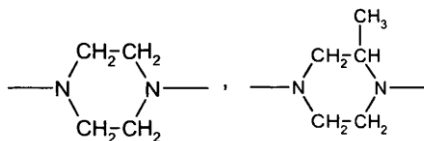
20 Un ejemplo de alcanotetrailo C<sub>4</sub> - C<sub>10</sub> es 1,2,3,4-butanotetrailo.

Un ejemplo de cicloalquileo C<sub>5</sub> - C<sub>7</sub> es ciclohexileno.

Un ejemplo de alquilen C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub> di(cicloalquileo C<sub>5</sub>-C<sub>7</sub>) es metilendiciclohexileno.

Un ejemplo de fenilendi(alquileo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>) es metilen-fenilen-metileno o etilen-fenilen-etileno.

25 Donde los radicales R<sub>30</sub>, R<sub>31</sub> y R<sub>32</sub>, junto con los átomos de nitrógeno a los cuales están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, este anillo es por ejemplo



Se prefiere un anillo heterocíclico de 6 miembros.

30 Donde los radicales R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub>, junto con el átomo de nitrógeno al cual están unidos, forman un anillo heterocíclico de 5 a 10 miembros, este anillo es por ejemplo 1-pirrolidilo, piperidino, morfolino, 1-piperazinilo, 4-metil-1-piperazinilo, 1-hexahidrozepinilo, 5,5,7-trimetil-1-homopiperazinilo ó 4,5,5,7-tetrametil-1-homopiperazinilo. Se prefiere particularmente morfolino.

Una de las definiciones preferidas de R<sub>48</sub> y R<sub>52</sub> es fenilo.

R<sub>55</sub> es preferiblemente un enlace directo.

n<sub>1</sub> y n<sub>2</sub> son preferiblemente un número de 2 a 25, en particular de 2 a 20.

35 b<sub>1</sub> y b<sub>2</sub> son preferiblemente un número de 2 a 25, en particular de 2 a 20.

b<sub>3</sub> y b<sub>4</sub> son preferiblemente un número de 1 a 25, en particular de 1 a 20.

Los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina descritos anteriormente son esencialmente conocidos y se encuentran comercialmente disponibles. Todos ellos pueden ser preparados por medio de procesos conocidos.

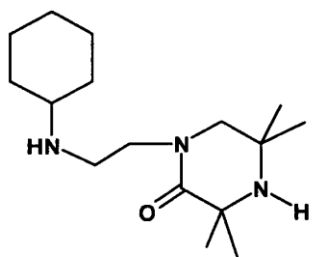
La preparación de los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina que contienen A en la denotación de la fórmula es divulgada por ejemplo en EP-A-28.318 y en EP-A-1.803.

La preparación de los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina que contienen B en la denotación de la fórmula se divulga por ejemplo en US-A-5.679.733, US-A-3.640.928, US-A-4.198.334, US-A-5.204.473, US-A-4.619.958, USA-4.110.306, US-A-4.110.334, US-A-4.689.416, US-A-4.408.051, SU-A-768.175 (Derwent 88-138.751/20), US-A-5.049.604, US-A-4.769.457, US-A-4.356.307, US-A-4.619.956, US-A-5.182.390, GB-A-2.269.819, US-A-4.292.240, US-A-5.026.849, US-A-5.071.981, US-A-4.547.538 y US-A-4.976.889.

La preparación de los derivados de 2,2,6,6-tetrametilpiperidina que contienen C en la denotación de la fórmula se divulga por ejemplo en US-A-4.086.204, US-A-6.046.304, US-A-4.331.586, US-A-4.108.829, US-A-5.051.458, WOA-94/12.544 (Derwent 94-177.274/22), DD-A-262.439 (Derwent 89-122.983/17), US-A-4.857.595, US-A-4.529.760 y US-A-4.477.615 y CAS 136.504-96-6.

Los siguientes productos comercialmente disponibles son adecuados como aminas estéricamente impedidas: FERRO® AM 806 (CAS 70800-09-8), DASTIB® 845 (CAS 24860-22-8), TINUVIN® 770 (CAS 58829-07-9), ADK STAB® LA 57 (CAS 64022-61-3), ADK STAB® LA 67 (CAS 100631-43-4), HOSTAVIN® N 20 (CAS 64338-16-5), HOSTAVIN® N 24 (CAS 85099-51-0 and 85099-50-9), SANDUVOR® 3050 (CAS 85099-51-0 and 85099-50-9), DIACETAM® 5 (CAS 76505-58-3), SUMISORB® TM 61 (CAS 84214-94-2), UVINUL® 4049 (CAS 109423-00-9), GOODRITE® UV 3034 (CAS 71029-16-8), GOODRITE® UV 3150 (CAS 96204-36-3), GOODRITE® 3110 x 128, UVINUL® 4050 H (CAS 124172-53-8), CHIMASSORB® 944 (CAS 71878-19-8), CHIMASSORB® 2020 (CAS 192268-64-7), CYASORB® UV 3346 (CAS 82451-48-7), DASTIB® 1082 (CAS 113169-96-3), UVASIL® 299 (CAS 164648-93-5), UVASIL® 125 (CAS 164648-93-5), UVASIL® 2000 (CAS 164648-93-5), UVINUL® 5050 H (CAS 152261-33-1 and 199237-39-3), LICHTSCHUTZSTOFF® UV 31, LUCHEM® HA B 18, ADK STAB® LA 68 (CAS 100631-44-5) o UVASORB® HA 88 (CAS 136504-96-6).

GOODRITE® 3110 x 128 es de fórmula

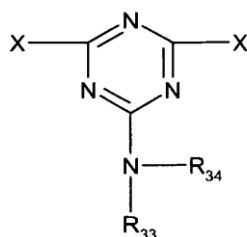


Los significados de los grupos terminales que saturan las valencias libres en los compuestos de las fórmulas (A-1), (A-2), (C-1), (C-3), (C-4), (C-5) y (C-6-a) dependen de los procesos utilizados para su preparación. Los grupos terminales pueden ser modificados también después de la preparación de los compuestos.

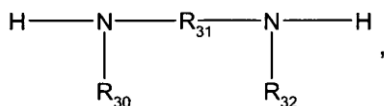
En los compuestos de la fórmula (A-1), el grupo terminal enlazado al radical dimetileno puede ser, por ejemplo, -OH, y el grupo terminal enlazado con el oxígeno puede ser, por ejemplo, hidrógeno. Los grupos terminales pueden ser también radicales poliéter.

En los compuestos de la fórmula (A-2), el grupo terminal enlazado con el residuo -CH<sub>2</sub>- puede ser, por ejemplo, hidrógeno y el grupo terminal enlazado con el residuo -CH(CO<sub>2</sub>A<sub>7</sub>) puede ser, por ejemplo, -CH=CH-COOA<sub>7</sub>.

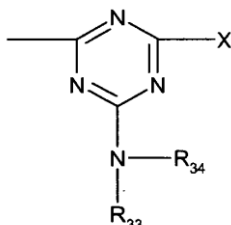
Si los compuestos de la fórmula (C-1) se preparan por reacción de un compuesto de la fórmula



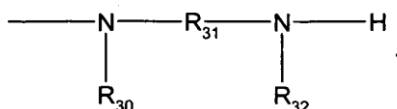
en el cual X es, por ejemplo, halógeno, en particular cloro, y R<sub>33</sub> y R<sub>34</sub> son como se definió anteriormente, con un compuesto de la fórmula



en el cual  $\text{R}_{30}$ ,  $\text{R}_{31}$  y  $\text{R}_{32}$  son como se definió anteriormente, el grupo terminal enlazado con el radical diamino es hidrógeno o

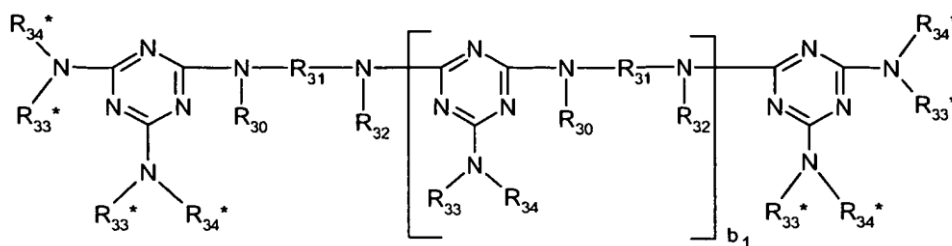


5 y el grupo terminal enlazado con el radical triazina es X o



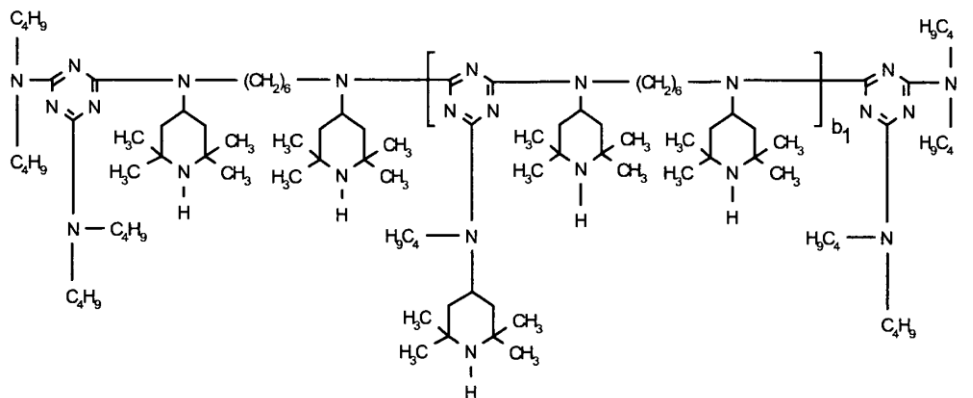
Si X es halógeno, es conveniente reemplazarlo, por ejemplo, por -OH o un grupo amino cuando la reacción está completa. Los ejemplos de grupos amino que pueden ser mencionados son pirrolidin-1-ilo, morfolino,  $-\text{NH}_2$ ,  $-\text{N}(\text{alquilo C}_1 - \text{C}_8)_2$  y  $-\text{NR}(\text{alquilo C}_1 - \text{C}_8)$ , en el cual R es hidrógeno o un grupo de la fórmula (c-1).

10 Los compuestos de la fórmula (C-1) también cubren compuestos de la fórmula



en donde  $\text{R}_{30}$ ,  $\text{R}_{31}$ ,  $\text{R}_{32}$ ,  $\text{R}_{33}$ ,  $\text{R}_{34}$  y  $b_1$  son como se definió anteriormente y  $\text{R}_{33}^*$  tiene una de los significados de  $\text{R}_{33}$  y  $\text{R}_{34}^*$  tiene uno de los significados de  $\text{R}_{34}$ .

Uno de los compuestos particularmente preferidos de la fórmula (C-1) es



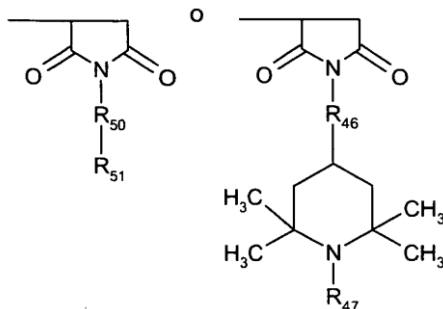
15

La preparación de este compuesto se describe en el Ejemplo 10 de US-A-6.046.304.

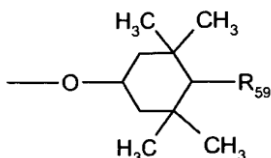
En los compuestos de la fórmula (C-3), el grupo terminal enlazado al átomo de silicio puede ser, por ejemplo,  $(\text{R}_{43})_3\text{Si-O}$ , y el grupo terminal enlazado con el oxígeno puede ser, por ejemplo,  $-\text{Si}(\text{R}_{43})_3$ .

Los compuestos de la fórmula (C-3) pueden estar también en la forma de compuestos cíclicos si  $b_2$  es un número de 3 a 10, es decir las valencias libres mostradas en la fórmula estructural forman entonces un enlace directo.

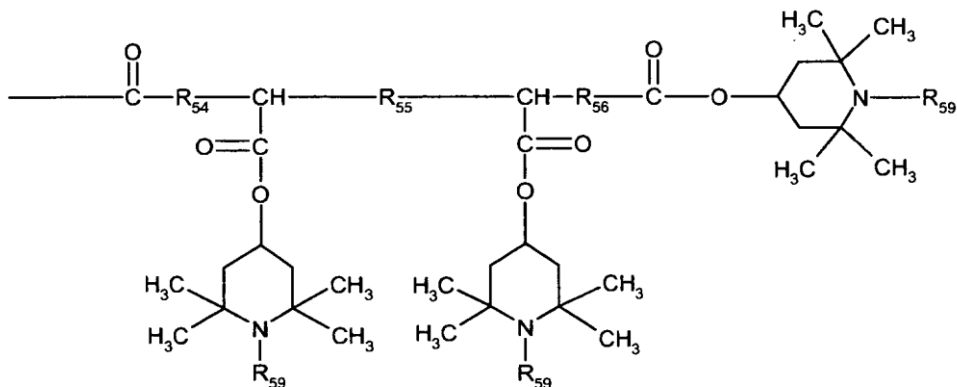
5 En los compuestos de la fórmula (C-4), el grupo terminal enlazado con el anillo de 2,5-dioxopirrolidina es, por ejemplo, hidrógeno, y el grupo terminal enlazado con el radical  $-C(R_{52})(R_{53})-$  radical es, por ejemplo,



En los compuestos de la fórmula (C-5), el grupo terminal enlazado con el radical carbonilo es, por ejemplo,

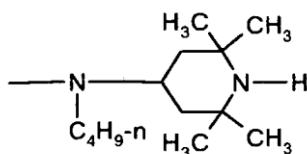


y el grupo terminal enlazado con el radical oxígeno es, por ejemplo,

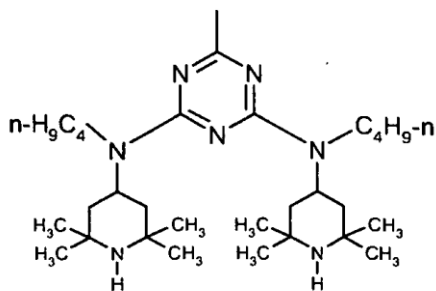


10

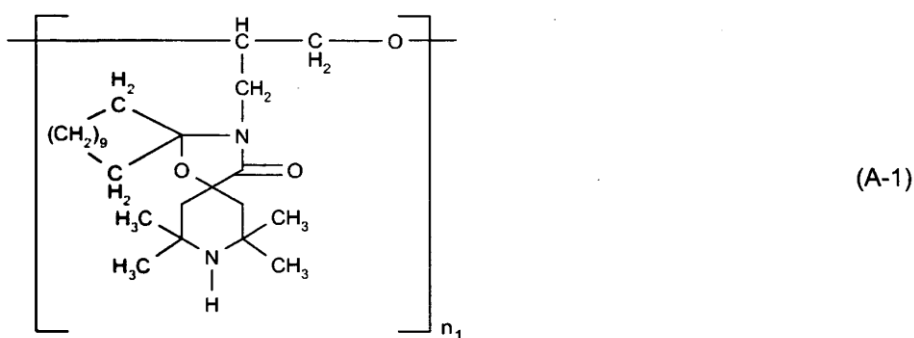
En los compuestos de la fórmula (C-6-a), el grupo terminal enlazado con el radical triazina es, por ejemplo, Cl o un grupo



, y el grupo terminal enlazado con el radical amino es, por ejemplo, hidrógeno o un grupo



De interés es una amina estéricamente impedida que corresponde a un compuesto de la fórmula (A-1) o (A-2); en donde  $n_1$



5

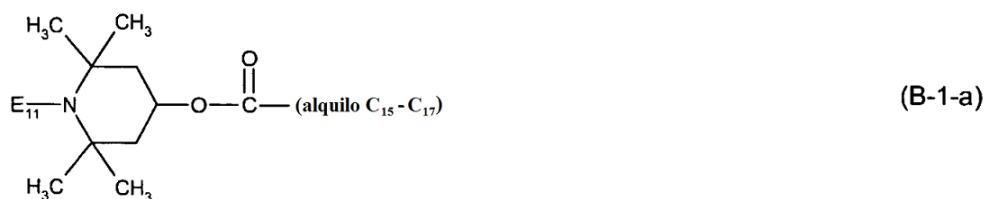
en donde  $n_1$  y  $n_2$  son un número de 2 a 20, y al menos 50 % de los radicales  $A_7$  son un grupo de la fórmula (a-l)

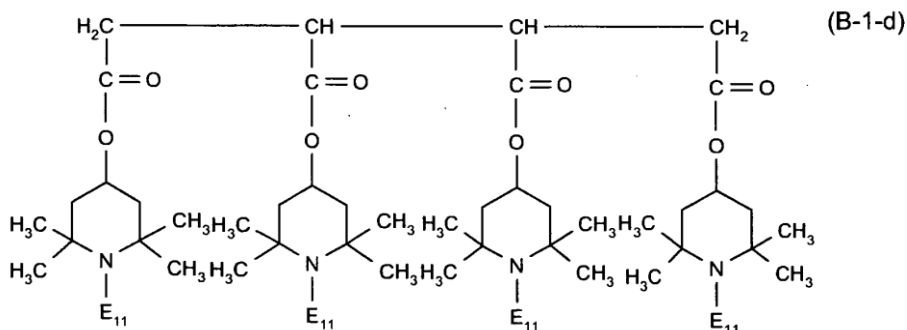
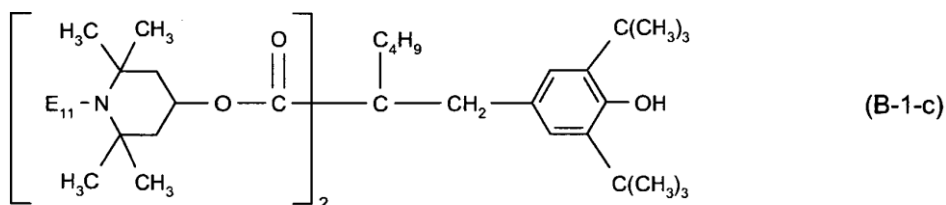
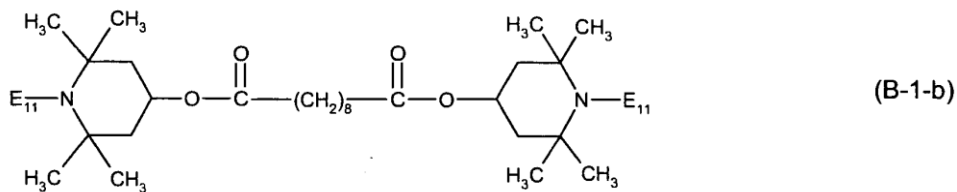


en donde  $A_8$  es hidrógeno;

10 y el resto de radicales  $A_7$  son etilo.

Por ejemplo, la amina estéricamente impedida es un compuesto de la fórmula (B-1-a), (B-1-b), (B-1-c), (B-1-d), (B-2-a), (B-3-a), (B-3-b), (B-4-a), (B-4-b), (B-5), (B-6-a), (B-7), (B-8-a), (B-9-a), (B-9-b), (B-9-c) o (B-10-a);



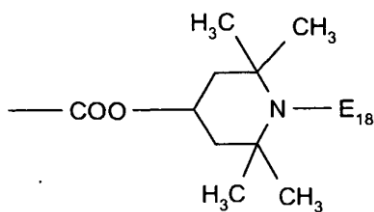


en donde E<sub>11</sub> es hidrógeno;

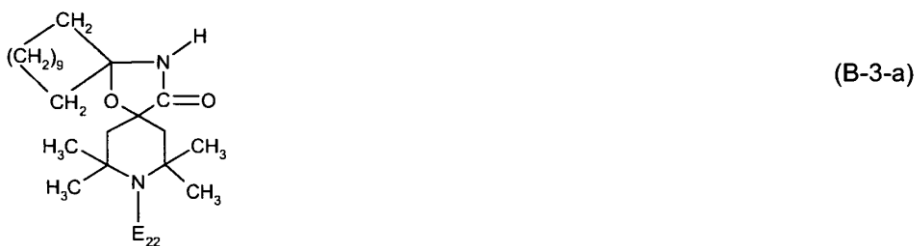


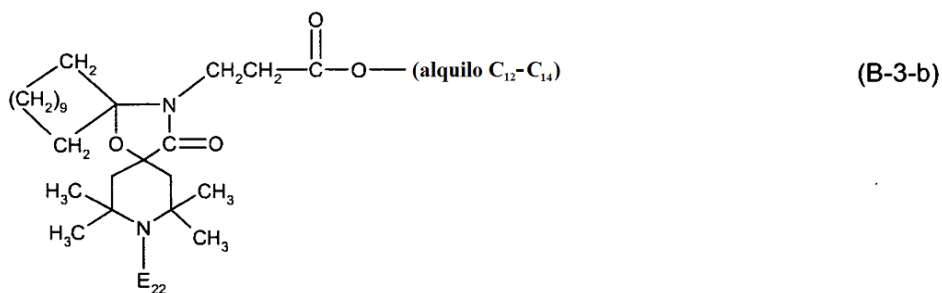
5

en el cual dos de los radicales E<sub>17</sub> son -COO-C<sub>13</sub>H<sub>27</sub> y dos de los radicales E<sub>17</sub> son

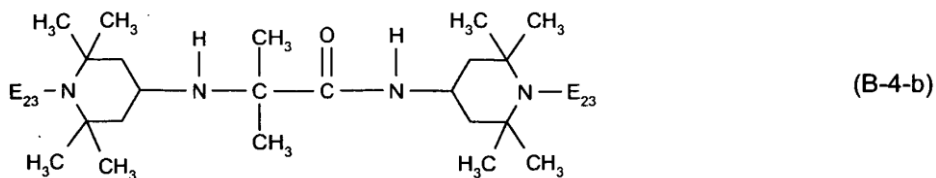
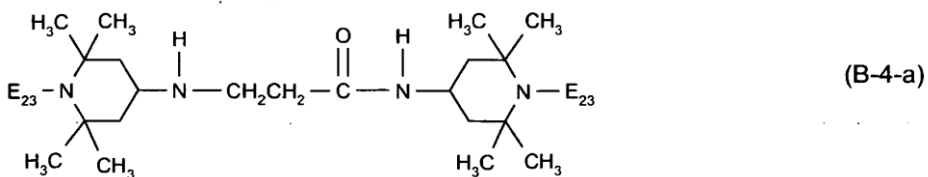


y E<sub>18</sub> es hidrógeno;

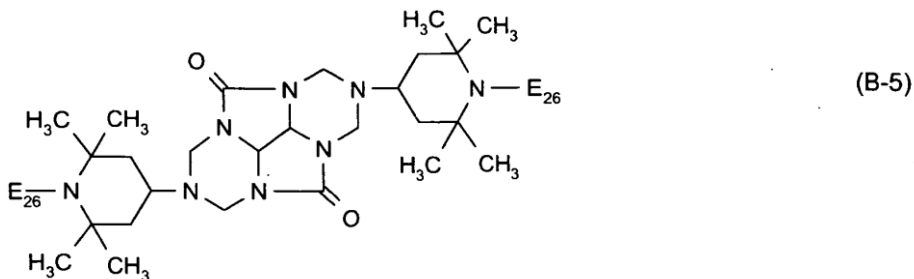




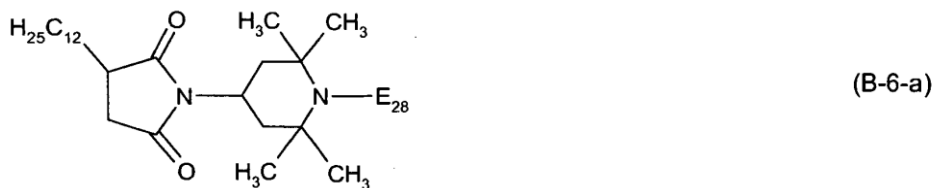
en donde E<sub>22</sub> es hidrógeno;



5 en donde E<sub>23</sub> hidrógeno;



en donde E<sub>26</sub> es hidrógeno;



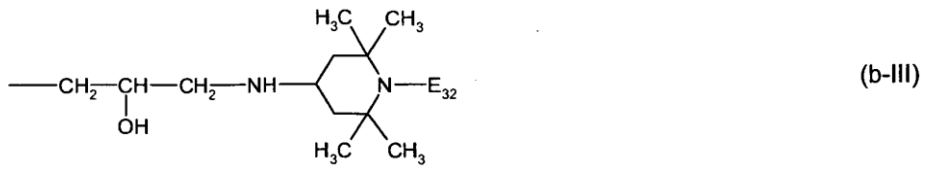
en donde E<sub>28</sub> es hidrógeno;



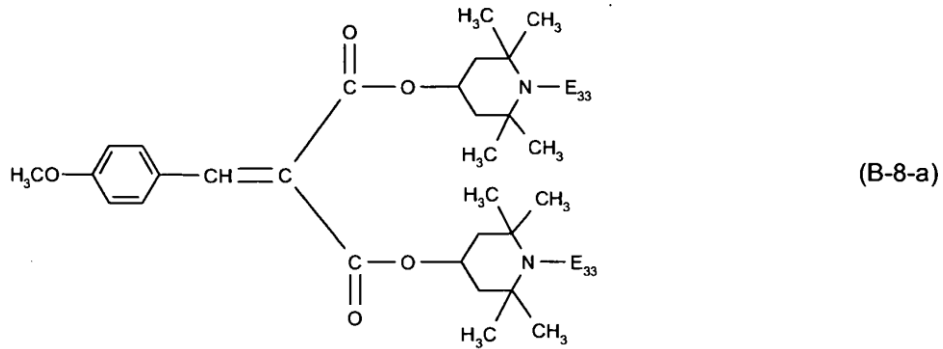
10

en el cual E<sub>29</sub>, E<sub>30</sub> y E<sub>31</sub> independientemente entre sí son un grupo de la fórmula (b-III)

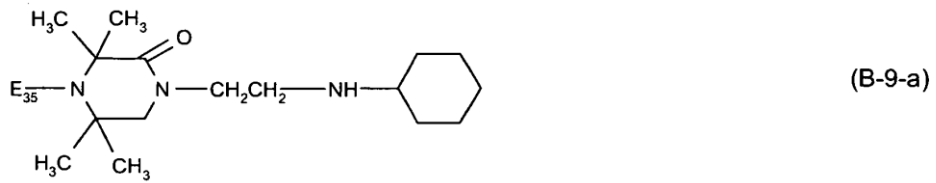




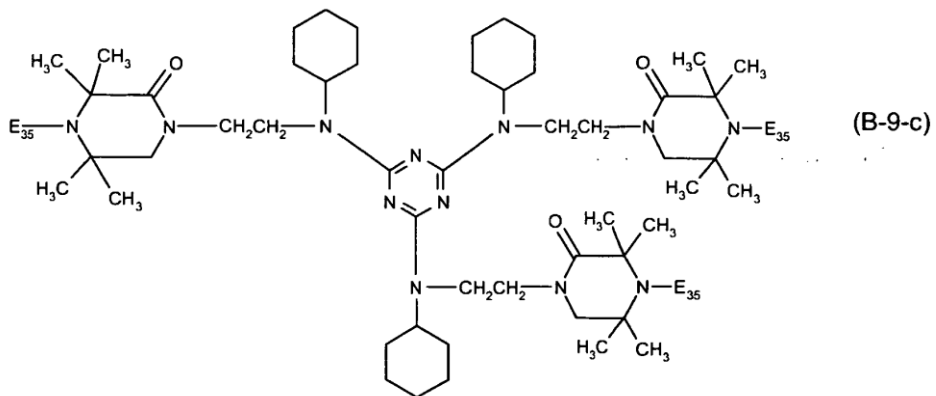
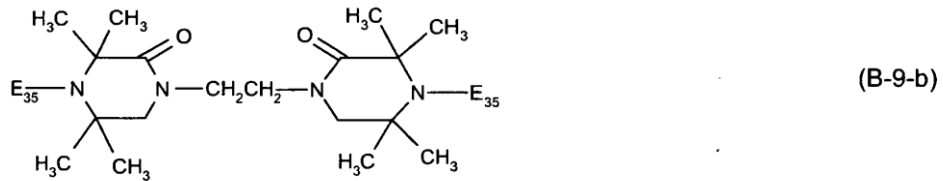
en donde E<sub>32</sub> es hidrógeno;



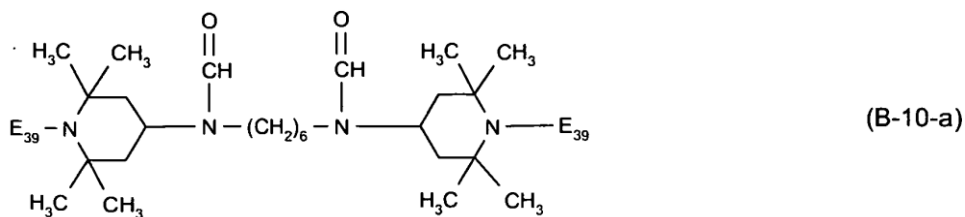
en donde E<sub>33</sub> es hidrógeno;



5

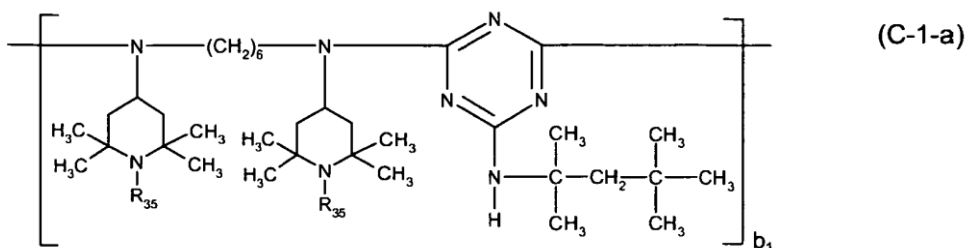


en donde E<sub>35</sub> es hidrógeno;

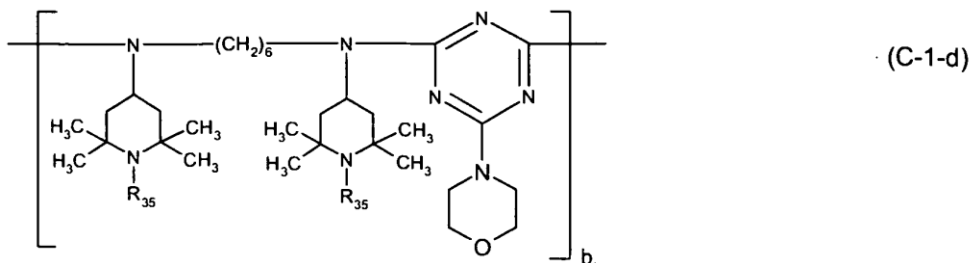
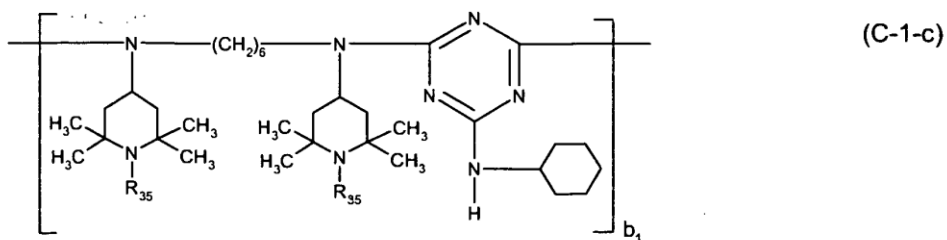
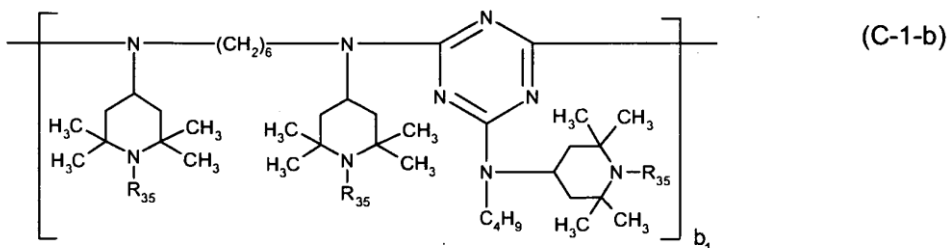


en donde E<sub>39</sub> es hidrógeno.

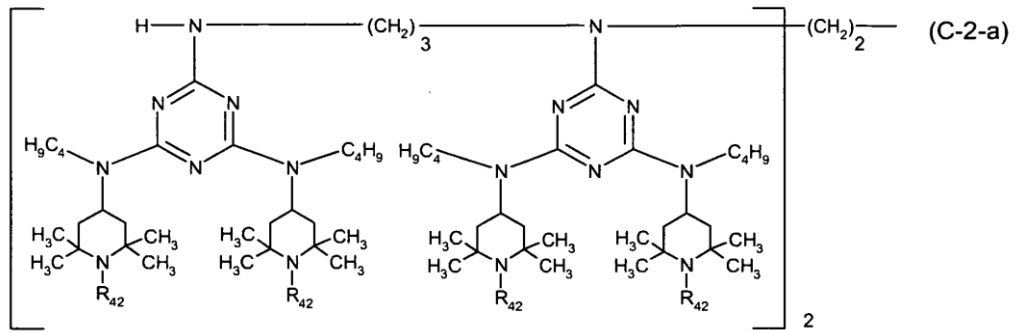
Por ejemplo, la amina estéricamente impedida es un compuesto de la fórmula (C-1-a), (C-1-b), (C-1-c), (C-1-d), (C-2-a), (C-3-a), (C-4-a), (C-4-b), (C-4-c), (C-5-a) o (C-6-a);



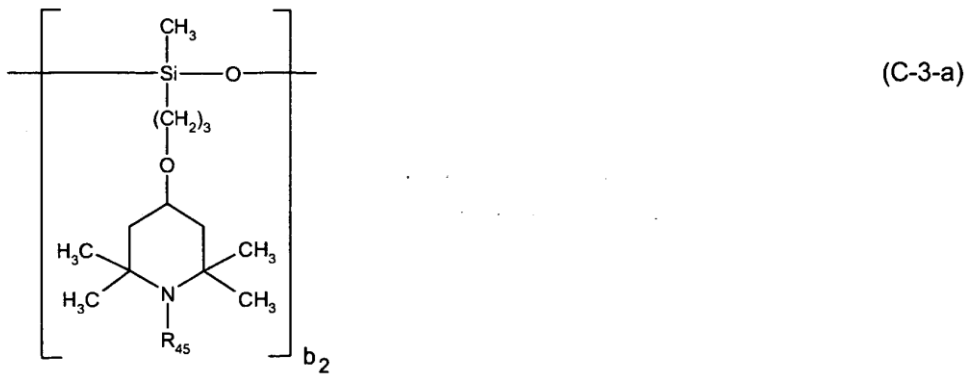
5



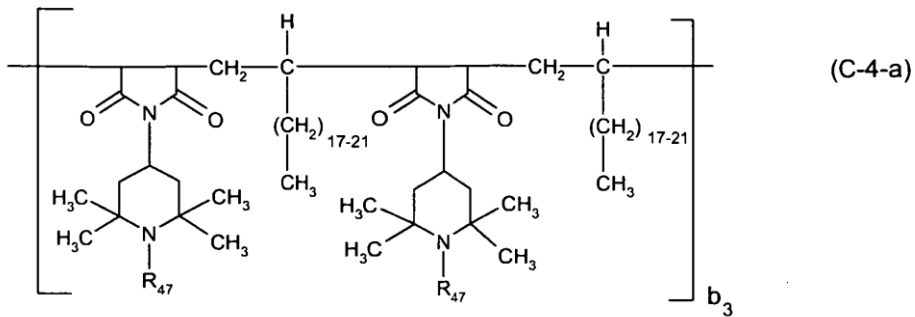
en donde b<sub>1</sub> es un número de 2 a 20 y R<sub>35</sub> es hidrógeno;



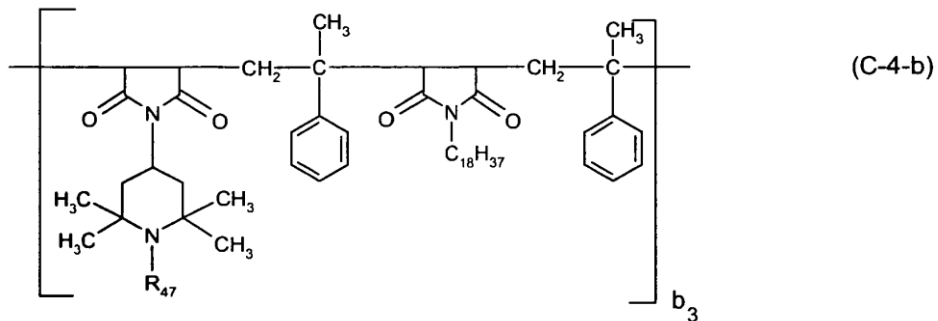
en donde  $R_{42}$  es hidrógeno,

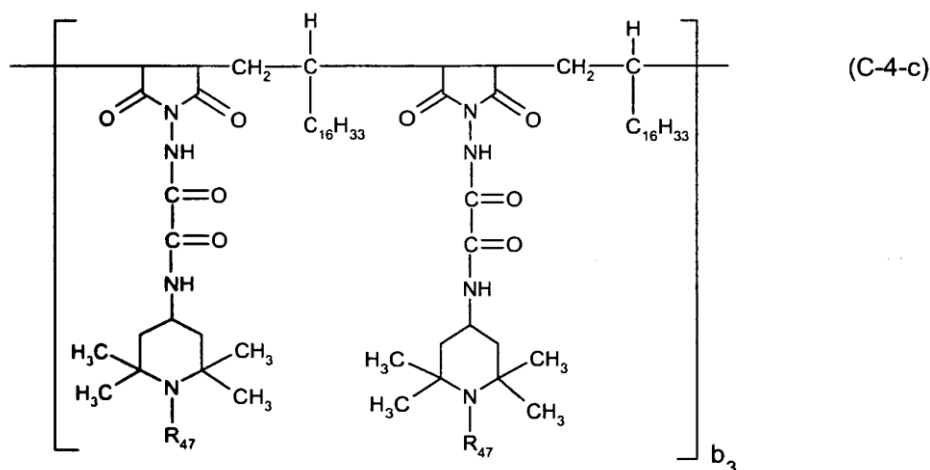


en donde  $b_2$  es un número de 2 a 20 y  $R_{45}$  es hidrógeno;

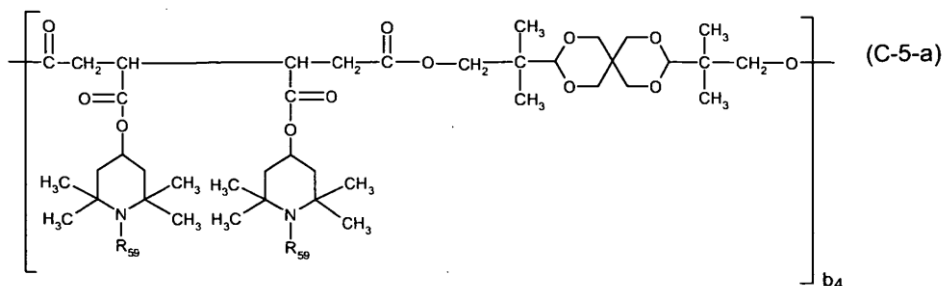


5

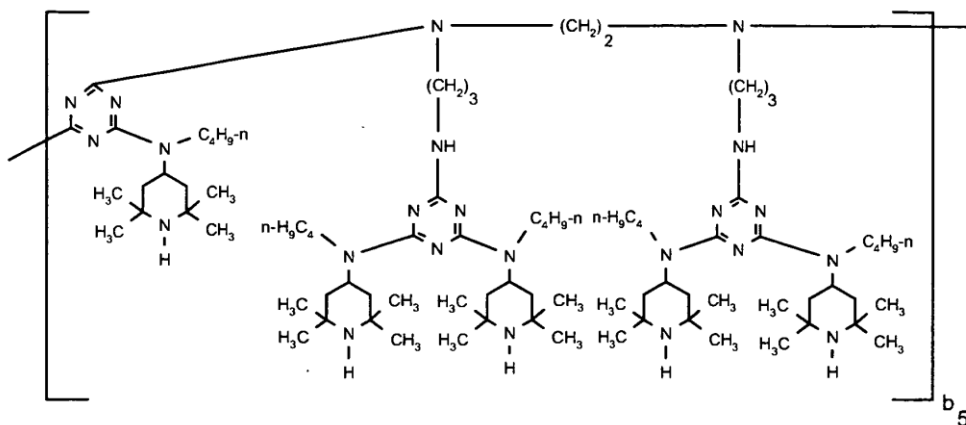




en donde  $b_3$  es un número de 1 a 20 y  $R_{47}$  es hidrógeno;



en donde  $b_4$  es un número de 1 a 20 y  $R_{59}$  es hidrógeno;



5

en donde  $b_5$  es un número de 2 a 20.

De interés son los siguientes compuestos comercialmente disponibles:

TINUVIN® 770 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-1-b) en donde  $E_{11}$  es hidrógeno.

ADK STAB® LA 57 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-1-d) en donde  $E_{11}$  es hidrógeno.

10

ADK STAB® LA 67 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-2-a) en donde  $E_{18}$  es hidrógeno.

HOSTAVIN® N 24 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-3-b) en donde  $E_{22}$  es hidrógeno.

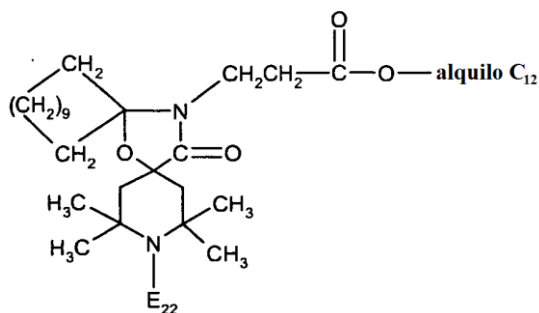
SANDUVOR® 3050 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-3-b-1) mostrado más abajo, en donde  $E_{22}$  es hidrógeno.

DIACETAM® 5 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-4-a) en donde E<sub>23</sub> es hidrógeno. SUMISORB™ 61 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-4-b) en donde E<sub>23</sub> es hidrógeno.

UVINUL 4049 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-5) en donde E<sub>26</sub> es hidrógeno. GOODRITE® 3034 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-9-b) en donde E<sub>35</sub> es hidrógeno.

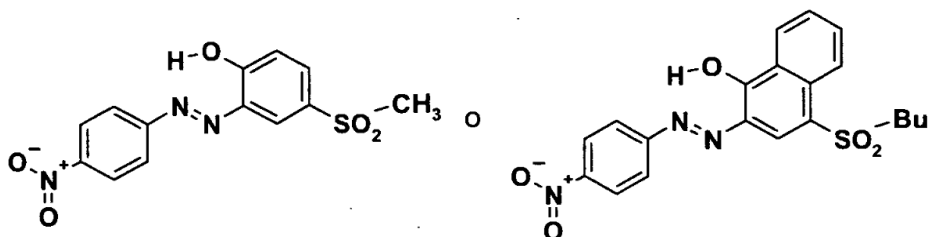
- 5 GOODRITE® 3150 que corresponde al compuesto de la fórmula (B-9-c) en donde E<sub>35</sub> es hidrógeno.  
 CHIMASSORB® 944 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-1-a) en donde R<sub>35</sub> es hidrógeno.  
 CHIMASSORB® 2020 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-1-b) en donde R<sub>35</sub> es hidrógeno.  
 DASTIB® 1082 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-1-c) en donde R<sub>35</sub> es hidrógeno.  
 CYASORB® UV 3346 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-1-d) en donde R<sub>35</sub> es hidrógeno.
- 10 UVASIL® 299 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-3-a) en donde R<sub>45</sub> es hidrógeno. UVINUL® 5050 H que corresponde al compuesto de la fórmula (C-4-a) en donde R<sub>47</sub> es hidrógeno.  
 LICHTSCHUTZSTOFF® UV 31 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-4-b) en donde R<sub>47</sub> es hidrógeno.  
 LUCHEM® HA B 18 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-4-c) en donde R<sub>47</sub> es hidrógeno.  
 ADK STAB® LA 68 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-5-a) en donde R<sub>59</sub> es hidrógeno.
- 15 UVASORB® HA 88 que corresponde al compuesto de la fórmula (C-6-a).

El compuesto de la fórmula (B-3-b-1) tiene la siguiente estructura:



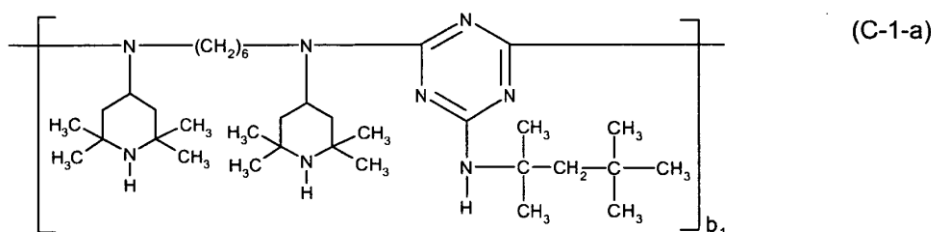
De especial interés son los compuestos de las fórmulas (C-1-a), (C-1-b), (C-1-c), (C-1-d) y (C-6-a), en particular (C-1-a) y (C-1-b).

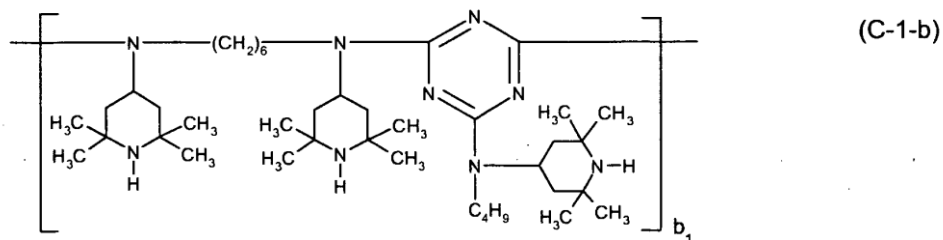
- 20 Un sistema termocrómico reversible en donde el componente a) es un compuesto de la fórmula



y

el componente b) es un compuesto de la fórmula (C-1-a) o (C-1-b)





en donde  $b_1$  es un número de 2 a 20;

es el preferido.

La proporción del componente a) con relación al componente b) es preferiblemente de 2:1 a 1:100 en peso, más preferiblemente de 1:1 a 1:20 en peso, lo más preferible de 1:2 a 1:16 en peso, por ejemplo de 1:3 a 1:6 en peso.

Una modalidad adicional de esta invención es una composición que contiene un portador seleccionado del grupo que consiste de un polímero, un solvente y una cera; y un sistema termocrómico reversible como se definió anteriormente.

La proporción del portador con respecto al sistema termocrómico reversible es preferiblemente de 10000:1 a 1:1, más preferiblemente de 5000:1 a 2:1, lo más preferible de 1000:1 a 5:1.

El material portador es por ejemplo también un recubrimiento o una tinta.

Los ejemplos de polímeros adecuados como material portador son:

1. Polímeros de monoolefinas y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibut-1-eno, poli-4-metilpent-1-eno, polivinilciclohexano, poliisopreno o polibutadieno, así como polímeros de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno, polietileno (que opcionalmente puede estar entrecruzado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alto peso molecular y alta densidad (HDPE-HMW), polietileno de ultra alto peso molecular y alta densidad (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de baja densidad (LDPE), polietileno lineal de baja densidad (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

2. Poliolefinas, es decir los polímeros de monoolefinas ejemplificados en el párrafo anterior, preferiblemente polietileno y polipropileno, pueden prepararse por medio de diferentes métodos, especialmente de los siguientes:

a) polimerización por radicales (normalmente bajo alta presión y a elevada temperatura).

b) polimerización catalítica utilizando un catalizador que normalmente contiene uno o más de un metal de los grupos IVb, Vb, VIb o VIII de la Tabla Periódica. Estos metales usualmente tienen uno o más de un ligando, típicamente óxidos, haluros, alcoholatos, éteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos que pueden ser  $\pi$  o  $\sigma$  coordinados. Estos complejos metálicos pueden estar en forma libre o fijados sobre sustratos, típicamente sobre cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio(III), alúmina u óxido de silicio. Estos catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser utilizados por sí mismos en la polimerización o pueden utilizarse activadores adicionales, típicamente alquilos metálicos, hidruros metálicos, haluros de alquilo metálico, óxidos de alquilo metálico o alquinoxanos metálicos, siendo dichos metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa de la Tabla Periódica. Los activadores pueden ser convenientemente modificados con grupos éster, éter, amina o silil éter adicionales. Estos sistemas catalizadores son usualmente llamados catalizadores Phillips, Standard Oil Indiana, Ziegler (-Natta), TNZ (DuPont), de metalloceno o de sitio único (SSC).

3. Mezclas de los polímeros mencionados bajo el numeral 1), por ejemplo mezclas de polipropileno con poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

4. Copolímeros de monoolefinas y diolefinas entre sí o con otros vinil monómeros, por ejemplo copolímeros de etileno/propileno, polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y mezclas de los mismos con polietileno de baja densidad (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 etileno/octeno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/cicloolefina (por ejemplo, COC tipo etileno/norborneno), copolímeros de etileno/1-olefinas, donde la 1-olefina es generada *in situ*, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/vinilciclohexano, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sus sales (ionómeros) así como terpolímeros de etileno con propileno y un dieno tal como hexadieno, dicitropentadieno o etilideno-norborneno; y mezclas de tales copolímeros entre sí y con los polímeros

mencionados en 1) anteriormente, por ejemplo copolímeros de polipropileno/etileno-propileno, copolímeros de LDPE/etileno-acetato de vinilo (EVA), copolímeros de LDPE/ácido etilenoacrílico (EAA), LLDPE/EVA, LLDPE/EAA y copolímeros alternantes o aleatorios de polialquileno/monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

- 5 4. Resinas hidrocarbonadas (por ejemplo C<sub>5</sub> - C<sub>9</sub>) incluidas modificaciones hidrogenadas de las mismas (por ejemplo adhesivos) y mezclas de polialquilenos y almidón. Homopolímeros y copolímeros de los numerales 1.) - 4.) pueden tener cualquier estereoestructura incluida sindiotáctica, isotáctica, hemioisotáctica o atáctica; donde los polímeros atácticos son los preferidos. También están incluidos los polímeros de estereobloque.
5. Poliestireno, poli(p-metilestireno), poli(α-metilestireno).
- 10 6. Homopolímeros aromáticos y copolímeros derivados de monómeros vinil aromáticos incluidos estireno, α-metilestireno, todos los isómeros de vinil tolueno, especialmente p-viniltolueno, todos los isómeros de etil estireno, propil estireno, vinil bifenilo, vinil naftaleno, y vinil antraceno, y mezclas de los mismos. Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluida sindiotáctica, isotáctica, hemioisotáctica o atáctica; donde los polímeros atácticos son los preferidos. Los polímeros en estereobloque también están incluidos.
- 15 6a. Copolímeros incluidos los comonómeros y monómeros vinil aromáticos anteriormente mencionados seleccionados de etileno, propileno, dienos, nitrilos, ácidos, anhídridos maleicos, maleimidias, acetato de vinilo y cloruro de vinilo o derivados acrílicos y mezclas de los mismos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/etileno (interpolímeros), estireno/alquil metacrilato, estireno/butadieno/alquil acrilato, estireno/butadieno/alquil metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/metil acrilato; mezclas de alta resistencia al impacto de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poliácrilato, un polímero dieno o un terpolímero de etileno/propileno/dieno; y copolímeros en bloque de estireno tales como estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/ estireno, estireno/etileno/butileno/estireno o estireno/etileno/propileno/estireno.
- 20 6b. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados bajo el numeral 6.), especialmente incluyendo policiclohexileno (PCHE) preparado por hidrogenación de poliestireno atáctico, a menudo denominado como polivinilciclohexano (PVCH).
- 25 6c. Polímeros aromáticos hidrogenados derivados de la hidrogenación de los polímeros mencionados bajo el numeral 6a.).
- 30 Los homopolímeros y copolímeros pueden tener cualquier estereoestructura incluida sindiotáctica, isotáctica, hemioisotáctica o atáctica; donde los polímeros atácticos son los preferidos. Los polímeros en estereobloque también están incluidos.
- 35 7. Copolímeros de injerto de monómeros vinil aromáticos tales como estireno o α-metilestireno, por ejemplo estireno sobre polibutadieno, estireno sobre copolímeros de polibutadieno-estireno o polibutadieno-acrilonitrilo; estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metil metacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o maleimida sobre polibutadieno; estireno y maleimida sobre polibutadieno; estireno y alquil acrilatos o metacrilatos sobre polibutadieno; estireno y acrilonitrilo sobre terpolímeros de etileno/propileno/dieno; estireno y acrilonitrilo sobre polialquil acrilatos o polialquil metacrilatos, estireno y acrilonitrilo sobre copolímeros de acrilato/butadieno, así como mezclas de los mismos con los copolímeros enlistados bajo el numeral 6), por ejemplo las mezclas de copolímero conocidas como polímeros ABS, MBS, ASA o AES.
- 40 8. Polímeros que contienen halógeno tales como policloropreno, cauchos clorados, copolímero clorado y bromado de isobutileno-isopreno (caucho de halobutilo), polietileno clorado o sulfoclorado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epoclorohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por ejemplo cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno, así como copolímeros de los mismos tales como copolímeros de cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno /acetato de vinilo.
- 45 9. Polímeros derivados de α,β-insaturados y derivados de los mismos tales como poliácrilatos y polimetacrilatos; polimetil metacrilatos, poliácrlamidas y poliácrlonitrilos, modificados para impacto con butil acrilato.
- 50 10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo el numeral 9) entre sí o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/alcoxiacrilato o copolímeros de acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/ alquil metacrilato/butadieno.
- 55 11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o los derivados de acilo o acetales de los mismos, por ejemplo polivinil alcohol, polivinil acetato, polivinil estearato, polivinil benzoato, polivinil maleato, polivinil butiral, polialil ftalato o polialil melamina; así como sus copolímeros con olefinas mencionadas en numeral 1) anterior.

12. Homopolímeros y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilén glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con bisglicidil éteres.
13. Poliacetales tales como polioximetileno y aquellos polioximetilenos que contienen óxido de etileno como un comonomero; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
- 5 14. Óxidos y sulfuros de polifenileno, y mezclas de óxidos de polifenileno con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres terminados en hidroxilo, poliésteres o polibutadienos por un lado y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por el otro, así como precursores de los mismos.
- 10 16. Poliamidas y copoliamidas derivadas de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, por ejemplo poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas que parten de m-xilén diamina y ácido adípico; poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido isoftálico o/y ácido tereftálico y con o sin un elastómero como modificador, por ejemplo poli-2,4,4,-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenilén isoftalamida; y también copolímeros en bloque de las poliamidas anteriormente mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefina, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres, por ejemplo con polietilén glicol, polipropilén glicol o politetrametilén glicol; así como poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento (sistemas de poliamida RIM).
- 15 17. Poliureas, poliimididas, poliamida-imidas, polieterimididas, poliesterimididas, polihidantoinas y polibenzimidazoles.
18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dioles y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, por ejemplo polietileno tereftalato, polibutileno tereftalato, poli-1,4-dimetilolciclohexano tereftalato, polialquilén naftalato (PAN) y polihidroxibenzoatos, así como ésteres de copolímero en bloque derivados de poliéteres terminados en hidroxilo; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
- 20 19. Policarbonatos y poliéster carbonatos.
20. Policetonas.
- 25 21. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
22. Polímeros entrecruzados derivados de aldehídos por un lado y fenoles, ureas y melaminas por el otro, tales como resinas de fenol/formaldehido, resinas de urea/formaldehido y resinas de melamina/formaldehido.
23. Resinas alquídicas de secado y que no son de secado.
- 30 24. Resinas poliéstericas insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados e insaturados con alcoholes polihídricos y compuestos de vinilo como agentes de entrecruzamiento, y también modificaciones de los mismos que contienen halógeno de baja inflamabilidad.
25. Resinas acrílicas entrecruzables derivadas de acrilatos sustituidos, por ejemplo epoxi acrilatos, acrilatos de uretano o poliéster acrilatos.
- 35 26. Resinas alquídicas, resinas poliéstericas y resinas de acrilato entrecruzadas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epóxicas.
27. Resinas epóxicas entrecruzadas derivadas de compuestos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o glicidil aromáticos, por ejemplo productos de diglicidil éteres de bisfenol A y bisfenol F, que están entrelazados con endurecedores habituales tales como anhídridos o aminas, con o sin aceleradores.
- 40 28. Polímeros naturales tales como celulosa, caucho, gelatina y derivados homólogos químicamente modificados de los mismos, por ejemplo acetatos de celulosa, propionatos de celulosa y butiratos de celulosa, o los éteres de celulosa tales como metil celulosa; así como colofonias y sus derivados.
- 45 29. Mezclas de los polímeros anteriormente mencionados (polimezclas), por ejemplo PP/EPDM, Poliamida/EPDM o ABS, PVC/EVA, PVC/ABS, PVC/MBS, PC/ABS, PBTP/ABS, PC/ASA, PC/PBT, PVC/CPE, PVC/acrilatos, POM/PUR termoplástica, PC/PUR termoplástica, POM/acrilato, POM/MBS, PPO/HIPS, PPO/PA 6.6 y copolímeros, PA/HDPE, PA/PP, PA/PPO, PBT/PC/ABS o PBT/PET/PC.

Por ejemplo, el polímero es un polímero orgánico tal como un polímero orgánico sintético, especialmente un polímero termoplástico.

Preferiblemente, el polímero es como se mencionó bajo los ítems 1 - 3, en particular polipropileno, copolímero de polipropileno, copolímero de polietileno o polietileno, especialmente polipropileno o polietileno.

- 50 La incorporación dentro de los polímeros orgánicos puede efectuarse, por ejemplo, mezclando en o aplicando a los componentes del sistema termocrómico reversible como se definió anteriormente y, si se desea, aditivos adicionales por medio de los métodos que son habituales en el arte. La incorporación puede realizarse antes



o durante la operación de dar forma, o por medio de la aplicación de los componentes disueltos o dispersados del sistema termocrómico reversible al polímero, con o sin evaporación posterior del solvente. En el caso de elastómeros, estos pueden ser estabilizados también como retículos. Una posibilidad adicional para la incorporación de los compuestos mencionados anteriormente en los polímeros es añadirlos antes, durante o directamente después de la polimerización de los correspondientes monómeros o antes del entrecruzamiento. En este contexto los compuestos mencionados anteriormente pueden ser añadidos como están o además en forma encapsulada (por ejemplo en ceras, aceites o polímeros).

Los compuestos mencionados aquí pueden ser añadidos también en la forma de una mezcla madre que contiene dicho compuesto en una concentración, por ejemplo, de 2,5 a 25 % en peso con el material portador.

Los compuestos mencionados aquí pueden ser incorporados juiciosamente por medio de los siguientes métodos:

- como emulsión o dispersión (por ejemplo a retículos o polímeros en emulsión),
- como una mezcla seca durante la mezcla de componentes adicionales o mezclas poliméricas,
- por medio de introducción directa en el aparato de procesamiento (por ejemplo extrusoras, mezcladoras internas, etc.),
- como solución o fundido.

Los componentes del sistema termocrómico reversible, con o sin aditivos adicionales, pueden ser también rociados sobre el material portador tal como un artículo plástico, fibra, película, papel o recubrimiento. El sistema es capaz de diluir otros aditivos (por ejemplo los aditivos convencionales indicados más abajo) o sus fundidos de manera que también puedan ser rociados junto con estos aditivos sobre el material portador.

De interés es también una composición termocrómica reversible como se definió anteriormente, que contiene aditivos adicionales.

Preferiblemente, los aditivos adicionales son

antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizadores de luz, desactivadores metálicos, estabilizadores de proceso, tiosinergistas, depuradores de peróxido, depuradores de oxígeno, coestabilizadores básicos, agentes de nucleación, rellenos, agentes reforzadores, agentes ignífugos y/o colorantes adicionales con la condición de que los colorantes adicionales no supriman y no enmascaren el efecto termocrómico.

Más preferiblemente, los aditivos adicionales son

antioxidantes fenólicos, antioxidantes amínicos, fosfitos, fosfonitos, hidroxilaminas, nitronas, benzofuranonas, indolinonas, 2-(2-hidroxifenil)benzotriazoles, 2-hidroxibenzofenonas, 2-(2-hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, oxamidas, aminas estéricamente impedidas, pigmentos y/o colorantes.

Ejemplos generales de aditivos adecuados son:

#### 1. Antioxidantes

1.1. Monofenoles alquilados, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2-tert-butil-4,6-dimetilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclopentil-4-metilfenol, 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles que son lineales o ramificados en las cadenas laterales, por ejemplo, 2,6-di-nonil-4-metilfenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilundec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metilheptadec-1'-il)fenol, 2,4-dimetil-6-(1'-metiltridec-1'-il)fenol y mezclas de los mismos.

1.2. Alquiltiometilfenoles, por ejemplo 2,4-dioctiltiometil-6-tert-butilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-metilfenol, 2,4-dioctiltiometil-6-etilfenol, 2,6-di-dodeciltiometil-4-nonilfenol.

1.3. Hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metoxifenol, 2,5-di-tertbutilhidroquinona, 2,5-di-tert-amilhidroquinona, 2,6-difenil-4-octadeciloxifenol, 2,6-di-tert-butilhidroquinona, 2,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxianisol, 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil estearato, bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) adipato.

1.4. Tocoferoles, por ejemplo  $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y mezclas de los mismos (vitamina E).

1.5. Tiodifenil éteres hidroxilados, por ejemplo 2,2'-tiobis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-tiobis(4-octilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-3-metilfenol), 4,4'-tiobis(6-tert-butil-2-metilfenol), 4,4'-tiobis(3,6-di-secamilfenol), 4,4'-bis(2,6-dimetil-4-hidroxifenil)-disulfuro.

1.6. Alquilidienbisfenoles, por ejemplo 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenbis[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)-fenol], 2,2'-metilenbis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-

- metilenbis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenbis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenbis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenbis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenbis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenbis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilenbis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenilo)-3-n-dodecil mercaptobutano, etilén glicol bis[3,3-bis(3'-tert-butil-4'-hidroxifenil)butirato], bis(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)diciclopentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxi-fenil)butano, 2,2-bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxi-fenil)propano, 2,2-bis(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)pentano.
- 10 1.7. Compuestos O-, N- y S-bencilo, por ejemplo 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxi-dibencil éter, octadecil-4-hidroxi-3,5-dimetilbencilmercaptoacetato, tridecil-4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilmercaptoacetato, tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)amina, bis(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)ditiotereftalato, bis(3,5-ditert-butil-4-hidroxi-bencil)sulfuro, isooctil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilmercaptoacetato.
- 15 1.8. Malonatos hidroxibencilados, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-2-hidroxi-bencil)malonato, di-octadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilbencil)malonato, didodecil mercaptoetil-2,2-bis (3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)malonato.
- 1.9. Compuestos hidroxibencil aromáticos, por ejemplo 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)-2,3,5,6-tetrametil benceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencil)fenol.
- 20 1.10. Compuestos de triazina, por ejemplo 2,4-bis(octilmercapto)-6-(3,5-di-tert-butil)-4-hidroxi-anilino-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-anilino)-1,3,5-triazina, 2-octilmercapto-4,6-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenoxi)-3,5-triazina, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenoxi)-1,2,3-triazina, 1,3,5-tris(3,5-ditert-butil-4-hidroxi-bencil)isocianurato, 1,3,5-tris(4-tert-butil-3-hidroxi-2,6-dimetilbencil)isocianurato, 2,4,6-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-feniletil) -1,3,5-triazina, 1,3,5-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)-hexahidro-1,3,5-triazina, 1,3,5-tris (3,5-diciclohexil-4-hidroxi-bencil)isocianurato.
- 25 1.11. Bencilfosfonatos, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilfosfonato, dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-bencilfosfónico. 1.12. Acilaminofenoles, por ejemplo 4-hidroxi-lauranilida, 4-hidroxiestearanilida, octil -N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)carbamato.
- 30 1.13. Ésteres del ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]octano.
- 35 1.14. Ésteres del ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis-(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano; 3,9-bis[2-{3-(3-tert-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propioniloxi}-1,1-dimetil etil]-2,4,8,10-tetraoxa-espiro[5.5]-undecano.
- 40 1.15. Ésteres del ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxi-fenil)propiónico con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]octano.
- 45 1.16. Ésteres del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil acético con alcoholes mono- o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilén glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilén glicol, dietilén glicol, trietilén glicol, pentaeritritol, tris(hidroxi-etil)isocianurato, N,N'-bis(hidroxi-etil)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanodiol, trimetilolpropano, 4-hidroxi-metil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo [2.2.2]octano.
- 50 1.17. Amidas del ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil)propiónico por ejemplo N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)hexametilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi fenilpropionil)trimetilendiamida, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenilpropionil)hidrazida, N,N'-bis[2-(3-[3,5-di-tert-butil-4-hidroxi-fenil]propioniloxi)etil]oxamida (Naugard®XL-1, suministrada por Uniroyal).
- 55

1.18. Ácido ascórbico (vitamina C)

1.19. Antioxidantes amínicos, por ejemplo N,N'-di-isopropil-p-fenilendiamina, N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-etil-3-metilpentil)-p-fenilendiamina, N,N'-bis(1-metilheptil)-p-fenilendiamina, N,N'-dicrolohexil-p-fenilendiamina, N,N'-difetil-p-fenilendiamina, N,N'-bis(2-naftil)-p-fenilendiamina, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, 4-(p-toluenosulfamoil)difenilamina, N,N'-dimetil-N,N'-di-sec-butil-p-fenilendiamina, difenilamina, N-alildifenilamina, 4-isopropoxidifenil-amina, N-fenil-1-naftilamina, N-(4-tert-octilfenil)-naftilamina, N-fenil-2-naftilamina, difenilamina octilada, por ejemplo p,p'-di-tert-octildifenilamina, 4-n-butilaminofenol, 4-butirilaminofenol, 4-nonanoilaminofenol, 4-dodecanoilaminofenol, 4-octadecanoilaminofenol, bis(4-metoxifenil)amina, 2,6-di-tert-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 tert-octilada, una mezcla de mono- y tert-butil/tert-octildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono- y nonildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono- y dodecildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono- y isopropil/isohehexildifenilaminas dialquiladas, una mezcla de mono- y tert-butildifenilaminas dialquiladas, 2,3-dihidro-3,3-dimetil-4H-1,4-benzotiazina, fenotiazina, una mezcla de mono- y tert-butil/tert-octilfenotiazinas dialquiladas, una mezcla de mono y tert-octil-fenotiazinas dialquiladas, N-alilfenotiazina, N,N,N',N'-tetrafenil-1,4-diaminobut-2-eno.

2. Absorbentes de UV y estabilizadores de luz

2.1. 2-(2'-Hidroxifenil)benzotriazoles, por ejemplo 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)-benzotriazol, 2-(3', 5'-di-tert-butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2 - (5'-tert - butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2 - (2'-hidroxi-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil)benzotriazol, 2- (3',5'-di-tert-butil-2' - hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2 - (3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-metilfenil)-5-cloro-benzotriazol, 2 - (3' - sec-butil-5'-tert-butil-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2- (2'-hidroxi-4'-octiloxifenil) benzotriazol, 2 - (3', 5'-di-tert-amil-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2- (3',5'-bis-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-2'-hidroxifenil) benzotriazol, 2 - (3' - tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-octiloxicarboniletil)fenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-5'- [2-(2-etilhexil oxi)-carboniletil]-2'-hidroxifenil)-5-cloro-benzotriazol, 2-(3'-tertbutil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarbonil etil)fenil) - 5 -cloro-benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxi-5'-(2-metoxicarboniletil)fenil)benzotriazol, 2 - (3'-tert-butil-2'-hidroxi -5' -(2-octiloxicarboniletil)fenil) benzotriazol, 2- (3'-tert - butil-5'-[2-(2-etil hexiloxi) carboniletil]-2'-hidroxifenil)benzotriazol, 2-(3'-dodecil- 2'- hidroxil- 5' -metilfenil) benzotriazol, 2-(3'-tert-butil-2'-hidroxifenil)-5-(2-isooctiloxicarboniletil)fenilbenzotriazol, 2,2'-metilen-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-6-benzotriazol-2-ilfenil]; el producto de transesterificación de 2-[3'-tert-butil-5'-(2-metoxicarboniletil)-2'-hidroxifenil]-2H-benzotriazol con polietilén glicol 300; [R - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub> - COO - CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>, donde R = 3'-tert-butil-4'-hidroxi-5'-2H-benzotriazol-2-ilfenil, 2-[2'-hidroxi-3'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-5'-(1,1,3,3-tetrametilbutil)-fenil]-benzotriazol; 2-[2'-hidroxi-3'-(1,1,3,3-tetrametilbutil) -5'-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-fenil]benzotriazol.

2.2. 2-Hidroxibenzofenonas, por ejemplo los derivados 4-hidroxi, 4-metoxi, 4-octiloxi, 4-deciloxi, 4-dodeciloxi, 4-benciloxi, 4,2',4'-trihidroxi y 2'-hidroxi-4,4'-dimetoxi.

2.3. Ésteres de ácidos benzóicos sustituidos y no sustituidos, por ejemplo 4-tert-butil-fenil salicilato, fenil salicilato, octilfenil salicilato, dibenzoil resorcinol, bis(4-tert-butilbenzoil)resorcinol, benzoil resorcinol, 2,4-di-tertbutilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, hexadecil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato, octadecil 3,5-di-tertbutil-4-hidroxibenzoato, 2-metil-4,6-di-tert-butilfenil 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibenzoato.

2.4. Acrilatos, por ejemplo etil  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato, isooctil  $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato, metil  $\alpha$ -carbometoxicinamato, metil  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxicinamato, butil  $\alpha$ -ciano- $\beta$ -metil-p-metoxi-cinamato, metil  $\alpha$ -carbometoxi-p-metoxicinamato, N-( $\beta$ -carbometoxi- $\beta$ -cianovinil)-2-metilindolina, neopentil tetra( $\alpha$ -ciano- $\beta,\beta$ -difenilacrilato).

2.5. Compuestos de níquel, por ejemplo complejos de níquel de 2,2'-tio-bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenol], tales como el complejo 1:1 o 1:2, con o sin ligandos adicionales tales como n-butilamina, trietanolamina o N-ciclohexildietanolamina, dibutilditiocarbamato de níquel, sales de níquel de los ésteres de monoalquilo, por ejemplo el metil o etil éster, del ácido 4-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencilfosfónico, complejos de níquel de cetoximas, por ejemplo de 2-hidroxi-4-metilfenilundecilcetoxima, complejos de níquel de 1-fenil-4-lauroil-5-hidroxipirazol, con o sin ligandos adicionales.

2.6. Aminas estéricamente impedidas, por ejemplo 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-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)sebacato, bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil) n-butil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilmalonato, el condensado de 1-(2-hidroxietil)-2,2,6,6-tetrametil-4-hidroxipiperidina y ácido succínico, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-tert-octilamino-2,6-dicloro-1,3,5 - triazina, tris(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)nitritotriacetato, tetraquis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butanotetracarboxilato, 1,1'-(1,2-etanodil)-bis(3,3,5,5 - tetrametilpiperazina), 4 - benzoil-2, 2,6,6-tetrametilpiperidina, 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, bis (1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-2-n-butil-2-(2-hidroxi-3,5-di-tert-butilbencil)malonato, 3-n-octil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)sebacato, bis(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)succinato, condensados lineales o cíclicos de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-morfolino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, el condensado de 2-cloro-4,6-bis(4-n-

butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, el condensado de 2-cloro-4,6-di-(4-n-butilamino-1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-1,3,5-triazina y 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano, 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro[4.5]decano-2,4-diona, 3-dodecil-1-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, 3-dodecil-1-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidil)pirrolidin-2,5-diona, una mezcla de 4-hexadeciloxi- y 4-esteariloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, un condensado de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexametilendiamina y 4-ciclohexilamino-2,6-dicloro-1,3,5-triazina, un condensado de 1,2-bis(3-aminopropilamino)etano y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como 4-butilamino-2,2,6,6-tetrametilpiperidina (CAS Reg. No. [136504-96-6]); un condensado de 1,6-hexanodiamina y 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina así como N,N'-dibutilamina y 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-oxoespiro[4,5]decano, un producto de reacción de 7,7,9,9-tetrametil-2-cicoundecil-1-oxa-3,8-diaza-4-oxoespiro[4,5]decano y epiclorohidrina, 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) hexametilendiamina, un diéster del ácido 4-metoximetileno malónico con 1,2,2,6,6-pentametil-4-hidroxipiperidina, poli[metilpropil-3-oxi-4-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)] siloxano, un producto de reacción del copolímero de anhídrido de ácido maleico - $\alpha$ -olefina con 2,2,6,6-tetrametil-4-aminopiperidina o 1,2,2,6,6-pentametil-4-aminopiperidina, 2,4-bis[N-(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-4-il)-N-butilamino]-6-(2-hidroxietil)amino-1,3,5-triazina, 1-(2-hidroxi-2-metilpropoxi)-4-octadecanoiloxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina, 5-(2-etilhexanoil)-oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, Sanduvor (Clariant; CAS Reg. No. 106917-31-1), 5-(2-etilhexanoil)oximetil-3,3,5-trimetil-2-morfolinona, el producto de reacción de 2,4-bis-[(1-ciclohexiloxi-2,2,6,6-piperidin-4-il)butilamino]-6-cloro-s-triazina con N,N'-bis(3-aminopropil)etilendiamina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(2,2,6,6-tetrametilpiperazin-3-ona-4-il)amino)-s-triazina, 1,3,5-tris(N-ciclohexil-N-(1,2,2,6,6-pentametilpiperazin-3-ona-4-il)-amino)-s-triazina.

2.7. Oxamidas, por ejemplo 4,4'-dioctiloxianilida, 2,2'-dietoxioxanilida, 2,2'-dioctiloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2,2'-didodeciloxi-5,5'-di-tert-butoxanilida, 2-etoxi-2'-etiloxanilida, N,N'-bis(3-dimetilaminopropil)oxamida, 2-etoxi-5-tert-butil-2'-etoxanilida y su mezcla con 2-etoxi-2'-etil-5,4'-di-tert-butoxanilida, mezclas de oxanilidas o y p-metoxi-disustituidas y mezclas de oxanilidas o- y p-etoxi-disustituidas.

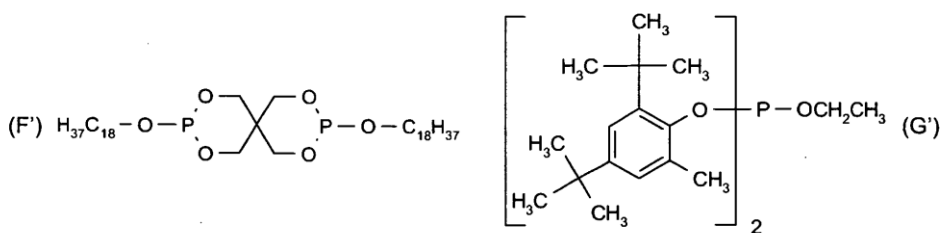
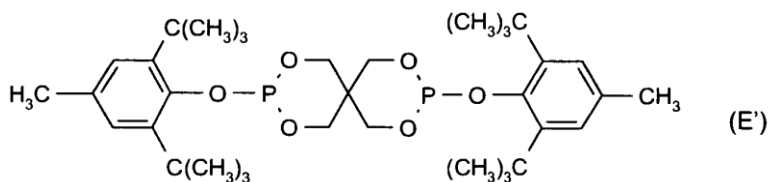
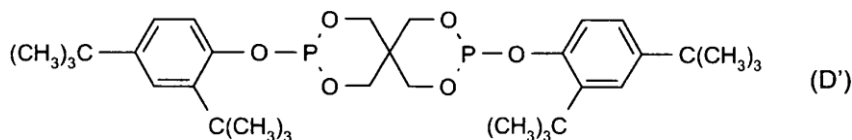
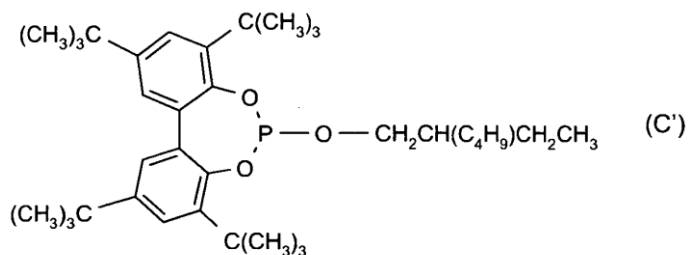
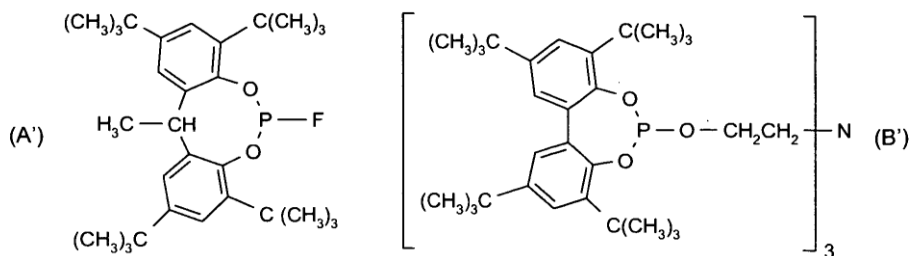
2.8. 2-(2-Hidroxifenil)-1,3,5-triazinas, por ejemplo 2,4,6-tris(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2,4-dihidroxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(2-hidroxi-4-propiloxifenil)-6-(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-octiloxifenil)-4,6-bis(4-metilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-dodecil oxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-trideciloxifenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-butiloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-octiloxipropiloxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-1,3,5-triazina, 2-[2-hidroxi-4-(2-hidroxi-3-dodeciloxipropoxi)fenil]-4,6-bis(2,4-dimetil)-fenilo)-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-hexiloxi)fenil-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-metoxifenil)-4,6-difenil-1,3,5-triazina, 2,4,6-tris[2-hidroxi-4-(3-butoxi-2-hidroxipropoxi)fenil]-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxifenil)-4-(4-metoxifenil)-6-fenil-1,3,5-triazina, 2-(2-hidroxi-4-[3-(2-etilhexil-1-oxi)-2-hidroxipropiloxi]fenil)-4,6-bis(2,4-dimetilfenil)-1,3,5-triazina, 2,4-bis(4-[2-etilhexiloxi]-2-hidroxifenil)-6-(4-metoxifenil)-1,3,5-triazina.

3. Desactivadores de metal, por ejemplo N,N'-difeniloxamida, N-salicilal-N'-saliciloil hidrazina, N,N'-bis(saliciloil)hidrazina, N,N'-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilpropionil)hidrazina, 3-saliciloilamino-1,2,4-triazol, bis(benciliden)oxalil dihidrazida, oxanilida, isoftaloil dihidrazida, sebacoil bisfenilhidrazida, N,N'-diacetiladipoil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)oxalil dihidrazida, N,N'-bis(saliciloil)tiopropionil dihidrazida.

4. Fosfitos y fosfonitos, por ejemplo trifenil fosfito, difenilalquil fosfitos, fenildialquil fosfitos, tris(nonilfenil) fosfito, trilaureil fosfito, trioctadecil fosfito, diestearilpentaeritrol difosfito, tris(2,4-di-tert-butilfenil) fosfito, diisododecil pentaeritrol difosfito, bis(2,4-di-tert-butilfenil)pentaeritrol difosfito, bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritrol difosfito, bis(2,6-di-tert-butil-4-metilfenil)pentaeritrol difosfito, diisododeciloxipentaeritrol difosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)pentaeritrol difosfito, bis(2,4,6-tris(tert-butilfenil)pentaeritrol difosfito, triestearil sorbitol trifosfito, tetraquis(2,4-di-tert-butilfenil)4,4'-bifenil difosfonito, 6-isooctiloxi-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12H-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)metil fosfito, bis(2,4-di-tert-butil-6-metilfenil)etil fosfito, 6-fluoro-2,4,8,10-tetra-tert-butil-12-metil-dibenz[d,g]-1,3,2-dioxafosfocina, 2,2',2''-nitrilo-[trietiltris(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito], 2-etilhexil(3,3',5,5'-tetra-tert-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil)fosfito, 5-butil-5-etil-2-(2,4,6-tri-tert-butilfenoxi)-1,3,2-dioxafosfirano.

Los siguientes fosfitos son especialmente preferidos:

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



5

5. Hidroxilaminas, por ejemplo N,N-dibencilhidroxilamina, N,N-dietilhidroxilamina, N,N-dioctilhidroxilamina, N,N-dilaurilhidroxilamina, N,N-ditetradecilhidroxilamina, N,N-dihexadecilhidroxilamina, N,N-dioctadecilhidroxilamina, N-hexadecil-N-octadecilhidroxilamina, N-heptadecil-N-octadecilhidroxilamina, N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

10 6. Nitronas, por ejemplo, N-bencil-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-ocatadecil-alfa-pentadecilnitrona, N-heptadecil-alfa-heptadecilnitrona, N-octadecil-alfa-hexadecilnitrona, nitrona derivada de N,N-dialquilhidroxilamina derivada de amina de sebo hidrogenado.

15 7. Tiosinergistas, por ejemplo dilauril tiodipropionato, dimistil tiodipropionato, diestearil tiodipropionato o diestearil disulfuro.

8. Depuradores de peróxido, por ejemplo ésteres de ácido β-tiodipropiónico, por ejemplo los lauril, estearil, miristil o tridecil ésteres, mercaptobencimidazol o la sal de zinc de 2-mercaptobencimidazol, dibutilditiocarbamato de zinc, dioctadecil disulfuro, pentaeritrol tetrakis(β-dodecilmercapto)propionato.

9. Estabilizadores de poliamida, por ejemplo sales de cobre en combinación con compuestos yoduros y/o fosfuros y sales de manganeso divalente.

10. Coestabilizadores básicos, por ejemplo melamina, polivinilpirrolidona, dicianidamida, trialil cianurato, derivados de urea, derivados de hidracina, aminas, poliamidas, poliuretanos, sales de metal alcalino y sales de metal alcalinotérreo de ácidos grasos superiores, por ejemplo estearato de calcio, estearato de zinc, behenato de magnesio, estearato de magnesio, ricinoleato de sodio y palmitato de potasio, pirocatecolato de antimonio o pirocatecolato de zinc.

11. Agentes de nucleación, por ejemplo sustancias inorgánicas, tales como talco, óxidos metálicos, tales como dióxido de titanio u óxido de magnesio, fosfatos, carbonatos o sulfatos, preferiblemente de metales alcalinotérreos; compuestos orgánicos, tales como ácidos mono- o policarboxílicos y las sales de los mismos, por ejemplo ácido 4-tert-butilbenzoico, ácido adípico, ácido difenilacético, succinato de sodio o benzoato de sodio; compuestos poliméricos, tales como copolímeros iónicos (ionómeros). Se prefieren especialmente 1,3:2,4-bis(3',4'-dimetilbenciliden) sorbitol, 1,3:2,4-di(parametildibenciliden)sorbitol, y 1,3:2,4-di(benciliden)sorbitol.

12. Rellenos y agentes reforzadores, por ejemplo carbonato de calcio, silicatos, fibras de vidrio, cuentas de vidrio, asbestos, talco, caolín, mica, sulfato de bario, óxidos metálicos e hidróxidos, negro de carbón, grafito, harina de madera y harinas o fibras de otros productos naturales, fibras sintéticas.

13. Otros aditivos, por ejemplo plastificantes, lubricantes, emulsificantes, pigmentos, aditivos reológicos, catalizadores, agentes de control de flujo, brillantadores ópticos, agentes a prueba de fuego, agentes antiestáticos y agentes espumantes.

14. Benzofuranonas e indolinonas, por ejemplo aquellas divulgadas en 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 ó 3-[4-(2-acetoxietoxi)fenil]-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 5,7-di-tert-butyl-3-[4-(2-estearoiloxietoxi)fenil]benzofuran-2-ona, 3,3'-bis[5,7-di-tert-butyl-3-(4-[2-hidroxi-etoxi]fenil)benzofuran-2-ona], 5,7-di-tert-butyl-3-(4-etoxifenil)benzofuran-2-ona, 3-(4-acetoxi-3,5-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 3-(3,5-dimetil-4-pivaloiloxi fenil)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 3-(3,4-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 3-(2,3-dimetilfenil)-5,7-di-tert-butylbenzofuran-2-ona, 3-(2-acetil-5-isooctilfenil)-5-isooctilbenzofuran-2-ona.

Los aditivos adicionales son juiciosamente empleados en cantidades de 0,1 - 10 % en peso, por ejemplo 0,2 - 5 % en peso, con base en el material portador.

Otra modalidad de esta invención es un artículo que comprende una composición que contiene un material portador seleccionado del grupo que consiste de un polímero, un solvente y una cera; y un sistema termocrómico reversible.

El artículo es preferiblemente un artículo para el hogar.

También se prefiere una película, un papel, una fibra o una cera de vela. Se prefiere adicionalmente un artículo plástico.

De especial interés es un artículo termocrómico reversible que es elaborado por extrusión o moldeo por inyección.

El sistema termocrómico reversible como el describió anteriormente puede ser utilizado para indicar cambios de temperatura en aparatos o dispositivos. Los efectos de cambio de temperatura cambian el color que puede ser evaluado por el ojo humano o por medio de dispositivos ópticos resultando en una señal del efecto.

Una aplicación de los sistemas termocrómicos reversibles como los descritos anteriormente es en el mercado de artículos para el hogar. Por razones de seguridad a menudo existe la necesidad de que la parte calentada de un cierto dispositivo sea evidente a través de la apariencia de un color diferente claramente distinguible.

Por ejemplo, en aparatos pequeños a menudo es deseable que las tazas calientes o sus respectivas tapas, teteras y cafeteras, tostadores, parrillas interiores, ollas de cocimiento lento, calentadores de alimentos al vapor, gofres, sistemas de empacado al vacío, sartenes, freidoras, planchas y ollas arroceras, donde puede indicarse la alta temperatura por medio de un color diferente de una parte del artículo mismo o de un rótulo. La parte o el rótulo pueden ser cambiados, de tal manera que ellos puedan ser reemplazados con uno nuevo disponible ya sea en el empaque original o con el proveedor, cuando el efecto de cambio de color ya no sea visible.

Una modalidad particularmente preferida de la presente invención se relaciona con el uso del sistema termocrómico reversible para indicar la alta temperatura de las tazas de bebida calientes o sus respectivas tapas por medio de cambio de color.

Estos sistemas termocrómicos reversibles pueden ser utilizados en aparatos grandes como estufas, secadoras, hornos, calentadores, limpiadores a vapor, lavavajillas y lavadoras.

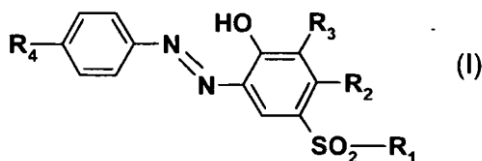
La aplicación de un sistema termocrómico reversible no se limita a la incorporación en partes plásticas de aparatos para el hogar, sino que puede encontrar aplicación también en muchas otras áreas, por ejemplo:

- cubiertas agrícolas para propósitos de regulación de la luz, con el propósito de afectar positivamente el desarrollo y cosecha de cultivos;
- 5 • tintas en general, para ser usadas en sistemas de impresión o en laminados que cambian de color, opcionalmente como una composición microencapsulada;
- fibras y telas en general (tanto tejidas como no tejidas), para prendas que tienen características de lujo y de moda y para propósitos de indumentaria y que no son de prendas de vestir con características funcionales, incluida protección de marca;
- 10 • juguetes, incluidos tejidos para ropa y objetos moldeados para aumentar el atractivo y la apariencia del artículo;
- empaques para alimentos y para productos no alimenticios, como indicadores de temperatura ("muy caliente": el artículo tiene que ser refrigerado; o "a la temperatura adecuada": el artículo está en su mejor momento para ser consumido);
- 15 • artículos promocionales tales como mensajes ocultos en marbetes, tarjetas o etiquetas; cucharas, pitillos o agitadores para bebidas frías - calientes.

De interés es un artículo termocrómico reversible hecho de la composición según la definición anterior.

- 20 Otras modalidades de la presente invención se relacionan con el uso de una mezcla que contienen los componentes a) y b) como se definió anteriormente como un sistema termocrómico reversible; y un proceso para colorear termocrómicamente en forma reversible un material portador que comprende la incorporación allí de un sistema termocrómico como se definió anteriormente.

Una modalidad adicional de la presente invención se relaciona con un compuesto de la fórmula (I) o un tautómero del mismo



en donde

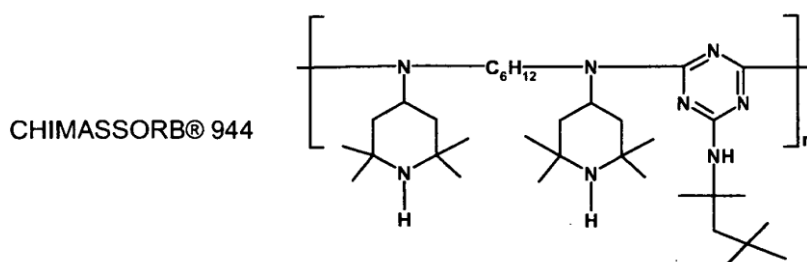
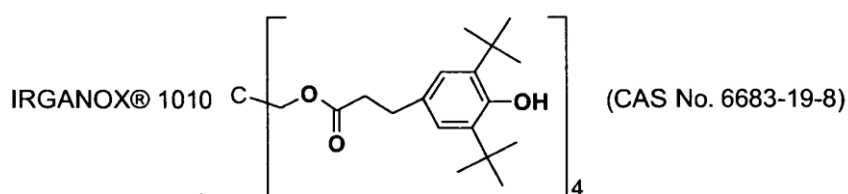
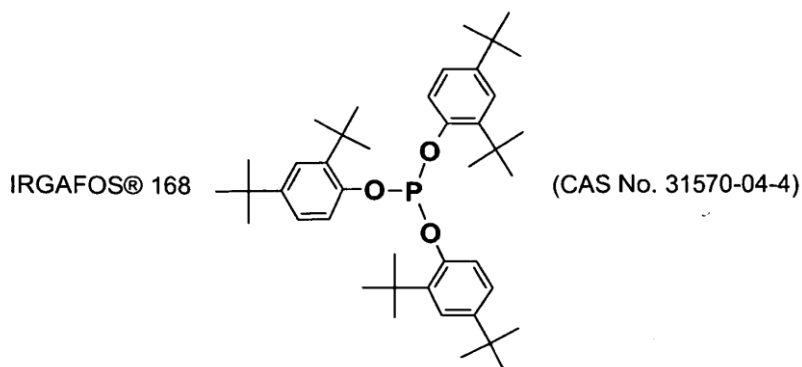
- 25 R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> sustituido por 1, 2 ó 3 alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>; o fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>;
- R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo -CH=CH-CH=CH-; y
- R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> o (4-nitrofenil)azo.

- 30 Los compuestos descritos aquí pueden ser sintetizados en analogía con métodos conocidos en el arte a partir de materiales de partida conocidos, ver por ejemplo E. Jusa, L. Gruen, Monatshefte fuer Chemie (1934), 64, 267; GB 910,222; DE 951,471; G. Schetty, Helvetica Chimica Acta (1962), 45, 1026; A. M. Hammam, I. M. Issa, S. A. Amin, H. Dissoki, Journal of Indian Chemical Society (1977), 54, 729; M. Kamel, S. A. Amin, Journal fuer Praktische Chemie (1967), 36, 230.

- 35 En los siguientes ejemplos, los porcentajes dados son porcentajes en peso a menos que se establezca otra cosa. Los porcentajes se dan siempre en porcentajes de la formulación, composición y/o combinación a menos que se establezca otra cosa.

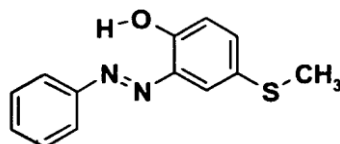
Aditivos comercialmente disponibles utilizados en los siguientes ejemplos:

IRGANOX® B215 es una mezcla de IRGAFOS® 168 (66.6%) e IRGANOX® 1010 (33.3%)



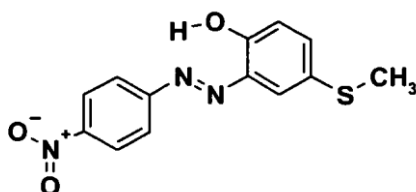
(CAS No. 71878-19-8, 70624-18-9).

- 5 Ejemplo 1: Preparación del material de partida 2-fenilazo-4-metilfeno.



- 10 Se disuelven 5 g (53,7 mmoles) de anilina en HCl concentrado (13 ml) / agua (90 ml) y diazotizada con 3,89 g (56,4 mmoles) de nitrato de sodio (disuelto en agua (8 ml)), a 0 - 5°C. Se añade lentamente la solución resultante a una solución de 7,52 g (53,7 mmoles) de 4-metilfeno en NaOH 2 N (54 ml). Después de agitar durante la noche se neutraliza la mezcla con HCl 2 N, se filtra el precipitado, se seca, y se disuelve en tolueno (800 ml). Se seca la solución sobre sulfato de sodio anhidro, se filtra a través de gel de sílice, y se evapora. La recristalización en metanol produce 7,53 g (57 %) de cristales de color marrón oscuro, p. f. 70 - 80°C.

Ejemplo 2: Preparación del material de partida 2-(4'-nitrofenilazo)-4-metilfeno.

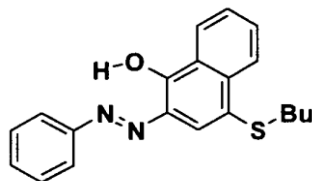


- 15 Este se prepara en forma similar al Ejemplo 1 utilizando 19,6 g (142 mmoles) de 4-nitro-anilina, solución de nitrato de sodio al 10% (103,5 ml), y 20 g (142 mmoles) de 4-metilfeno.

Rendimiento: 18,81 g (46%) de cristales de color rojo - marrón, p. f. 140 - 143°C.



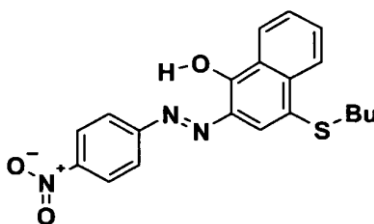
Ejemplo 3: Preparación del material de partida 2-(fenilazo)-4-butiltio-1-naftol.



Este se prepara en forma similar al Ejemplo 1 utilizando 0,8 g (8,6 mmoles) de anilina, 0,65 g (9,5 mmoles) de nitrito de sodio, y 2 g (8,6 mmoles) de 4-butiltio-1-naftol.

- 5 Rendimiento: 2,74 g (94%) de cristales de color rojo oscuro, p. f. 81 - 82°C.

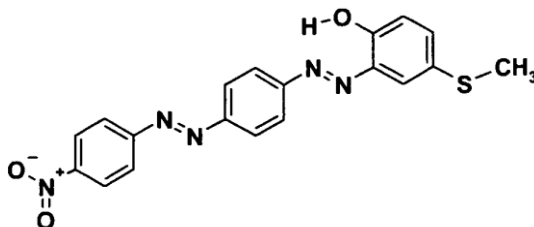
Ejemplo 4: Preparación del material de partida 2-(4-nitrofenilazo)-4-butiltio-1-naftol.



Este se prepara en forma similar al Ejemplo 1 utilizando 1,3 g (9,46 mmoles) de 4-nitro-anilina, 0,72 g (10,3 mmoles) de nitrito de sodio, y 2 g (8,6 mmoles) de 4-butiltio-1-naftol.

- 10 Rendimiento: 1,3 g (39%) de cristales de color púrpura oscuro, p. f. 182 - 183°C.

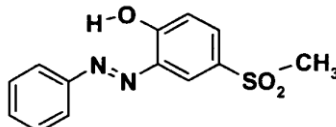
Ejemplo 5: Preparación del material de partida 2-(4'-nitrofenilazo-4-fenilazo)-4-metiltio-fenol.



Este se prepara en forma similar al Ejemplo 1 utilizando 1 g (4,13 mmoles) de 4-(4'-nitrofenilazo)-anilina, 0,31 g (4,54 mmoles) de nitrito de sodio, y 0,58 g (4,13 mmoles) de 4-metiltio-fenol.

- 15 Rendimiento: 0,78 g (48%) de cristales, p. f. 188 - 192°C.

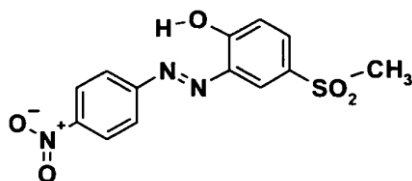
Ejemplo 6: Preparación de 2-fenilazo-4-metilsulfonil-fenol.



- 20 Se disuelven 2 g (8,18 mmoles) de 2-fenilazo-4-metiltio-fenol (producto del Ejemplo 1) en cloroformo (20 ml), se añaden 2,96 g (17,18 mmoles) de ácido 3-cloroperbenzoico, y se agita la mezcla a reflujo durante 18 h. Se diluye la mezcla con solución de carbonato de potasio al 15% (50 ml), se agita a 25°C, se destila el cloroformo al vacío, y se neutraliza el residuo con HCl 2 N. Se filtra el precipitado, se lava con agua, luego con metanol, y se seca.

Rendimiento: 1,45 g (64 %) de cristales de color anaranjado oscuro, p. f. 157 - 161 °C.

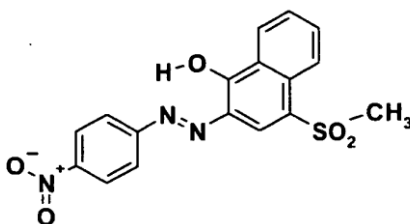
Ejemplo 7: Preparación de 2-(4'-nitrofenilazo)-4-metilsulfonil-fenol.



Se oxidan 15 g (52 mmoles) de 2-(4'-nitrofenilazo)-4-metiltio-fenol (producto del Ejemplo 2) es en forma similar al Ejemplo 6, utilizando 22,36 g (129 mmoles) de ácido 3-cloroperbenzoico en cloroformo (200 ml).

Rendimiento: 12,82 g (76 %) de cristales de color anaranjado dorado, p. f. 225 - 227°C.

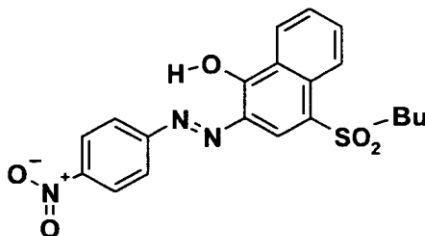
- 5 Ejemplo 8: Preparación de 2-(4'-nitrofenilazo)-4-metilsulfonil-1-naftol.



Se oxidan 0,5 g (1,47 mmoles) de 2-(4'-nitrofenilazo)-4-metiltio-1-naftol (preparado de acuerdo con E. Jusa et al., Monatshefte für Chemie 64 (1934), 267 - 286) en forma similar al Ejemplo 6, utilizando 0,63 g (3,7 mmoles) de ácido 3-cloroperbenzoico en cloroformo (10 ml).

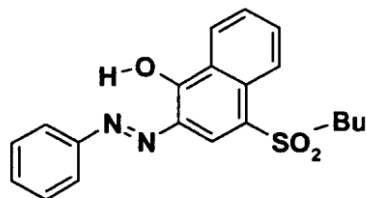
- 10 Rendimiento: 0,2 g (37 %) de cristales de color rojo oscuro, p. f. 296°C.

Ejemplo 9: Preparación de 2-(4'-nitrofenilazo)-4-butilsulfonil-1-naftol.



- 15 Se oxida 1 g (2,6 mmoles) de 2-(4-nitrofenilazo)-4-butiltio-1-naftol (producto del Ejemplo 4) en forma similar al Ejemplo 6, utilizando 1,13 g (3,7 mmoles) de ácido 3-cloroperbenzoico en cloroformo (30 ml). Rendimiento: 0,97 g (90 %) de cristales de color rojo, p. f. 252 - 253°C.

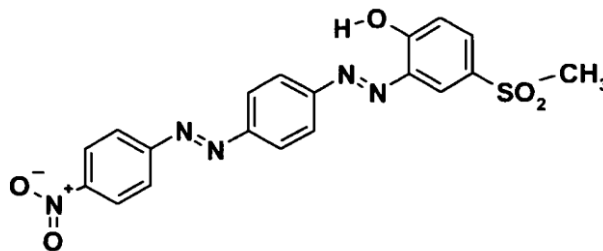
Ejemplo 10: Preparación de 2-(fenilazo)-4-butilsulfonil-1-naftol.



Se oxida 1 g (3 mmoles) de 2-(fenilazo)-4-butiltio-1-naftol (producto del Ejemplo 3) en forma similar al Ejemplo 6, utilizando 1,28 g (7,4 mmoles) de ácido 3-cloroperbenzoico en cloroformo (10 ml).

- 20 Rendimiento: 0,64 g (58 %) de cristales de color rojo, p. f. 156 - 158°C.

Ejemplo 11: Preparación de 2-(4'-nitrofenilazo)-4-fenilazo)-4-metilsulfonil-fenol.



Se oxida 1 g (3 mmoles) de 2-(4'-nitrofenilazo-4-fenilazo)-4-metiltio-fenol (producto del Ejemplo 5) en forma similar al Ejemplo 6, utilizando 0,65 g (3,8 mmoles) de ácido 3-cloroperbenzoico en cloroformo (10 ml).

Rendimiento: 0,45 g (83 %) de cristales de color anaranjado oscuro, p. f. 260 - 262°C.

## 5 Ejemplos de Aplicación

### Ejemplo A: Cintas extruidas de polipropileno.

10 Se seca un polvo de polipropileno Profax PH 350 de Basell en un horno al vacío durante ocho horas a 60°C. Se añaden IRGANOX® B215 al 0,05% y CHIMASSORB® 944 al 0,5% (ambos productos de Ciba Specialty Chemicals) al polvo de polipropileno seco. Se añaden los compuestos en una cantidad como la indicada en la Tabla 1 para obtener las formulaciones finales. Se mezclan las formulaciones en un mezclador turbo y se extruye en una extrusora de doble tornillo equipada con un dado plano. En esta forma, se producen las cintas de polipropileno con un ancho de 5mm y un espesor de alrededor de 1 mm. La temperatura de procesamiento es aproximadamente de 220°C.

**Tabla 1**

Compuesto del	Cantidad	Color a 25°C	Color a 100-140°C
Ejemplo 7	0,1%	rojo	amarillo
Ejemplo 9	0,1%	purpura oscuro	amarillo - anaranjado

15

### Ejemplo B: Extruido de cintas de polietileno (baja densidad).

20 Se seca un polvo de polietileno Riblene FF29 de Polimeri Europe en un horno al vacío durante ocho horas a 60°C. Se añaden IRGANOX® B215 al 0,05% y CHIMASSORB® 944 al 0,5% (ambos productos de Ciba Specialty Chemicals) al polvo de polipropileno seco. Se añaden los compuestos en una cantidad como la indicada en la Tabla 2 para obtener las formulaciones finales. Se mezclan las formulaciones en un mezclador turbo y se extruye en una extrusora de doble tornillo equipada con un dado plano. En esta forma, se producen las cintas de polietileno con un ancho de 5 mm y un espesor de alrededor de 1 mm. La temperatura de procesamiento es aproximadamente de 230°C.

**Tabla 2**

Compuesto del	Cantidad	Color a 25°C	Color a 90-110°C
Ejemplo 7	0,1%	anaranjado - rojo	amarillo
Ejemplo 8	0,1%	purpura oscuro	amarillo - anaranjado

25

### Ejemplo C: Extruido de cintas de polietileno (alta densidad).

30 Se seca un polvo de polietileno MG 9641 de Borealis en un horno al vacío durante ocho horas a 60°C. Se añaden IRGANOX B215 al 0,05% y CHIMASSORB® 944 al 0,5% (ambos productos de Ciba Specialty Chemicals) al polvo de polipropileno seco. Se añaden los compuestos en una cantidad como la indicada en la Tabla 3 para obtener las formulaciones finales. Se mezclan las formulaciones en un mezclador turbo y se extruye en una extrusora de doble tornillo equipada con un dado plano. En esta forma, se producen las cintas de polietileno con un ancho de 5 mm y un espesor de alrededor de 1 mm. La temperatura de procesamiento es aproximadamente de 230°C.

**Tabla 3**

Compuesto del	Cantidad	Color a 25°C	Color a 90-110°C
Ejemplo 9	0,1%	púrpura	amarillo - anaranjado

Ejemplo D: Moldeo por inyección de placas de polipropileno.

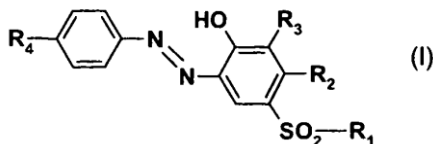
5 A un polvo de polipropileno Moplen HP500H de Basell (que tiene un índice de fusión de 1,8 (230 °C / 2,16 Kg)), se le añaden CHIMASSORB 944 al 0,5% de Ciba Specialty Chemicals y una cantidad del compuesto como la indicada en la Tabla 4 para obtener las formulaciones finales. Se mezclan las formulaciones en un mezclador turbo y se extruye en una extrusora de doble tornillo OMC a 190 - 230°C para producir gránulos de polímero que son posteriormente convertidos en placas de 2 mm de espesor por medio de una máquina de moldeo por inyección Negribossi, operando a una temperatura máxima de 230°C.

**Tabla 4**

Compuesto del	Cantidad	Color a 25°C	Color a 110-140°C
Ejemplo 7	0,1%	rojo - púrpura	anaranjado

REIVINDICACIONES

1. Un sistema termocrómico reversible que comprende  
 a) un compuesto de la fórmula (I) o un tautómero del mismo



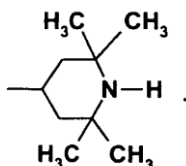
5 en donde

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, alquenilo C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> sustituido por 1, 2 ó 3 alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>; o fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> juntos forman un grupo -CH=CH-CH=CH-; y

R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> o (4-nitrofenil)azo; y

- 10 b) un compuesto que contiene un grupo de la fórmula



2. Un sistema termocrómico reversible de acuerdo con la reivindicación 1 en donde

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>10</sub>, alilo, ciclohexilo o bencilo;

15 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo -CH=CH-CH=CH-; y R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub> o (4-nitrofenil)azo.

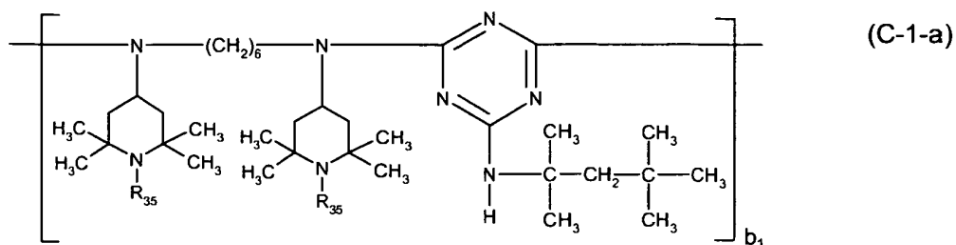
3. Un sistema termocrómico reversible de acuerdo con la reivindicación 1 en donde

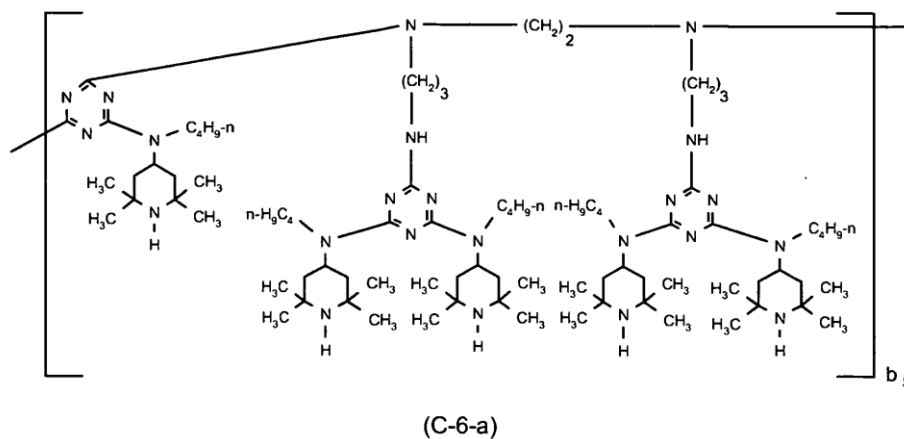
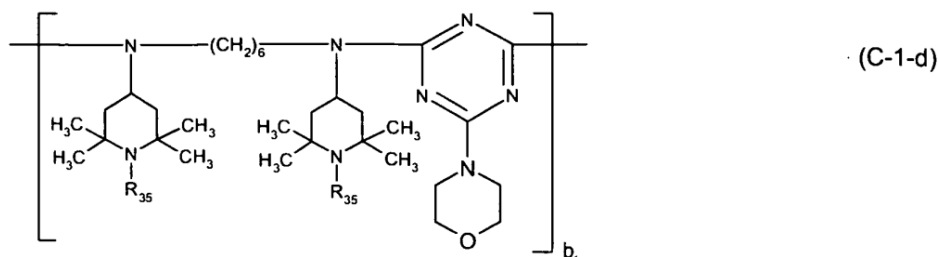
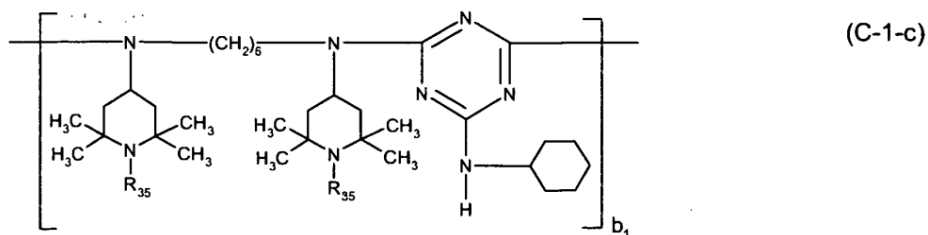
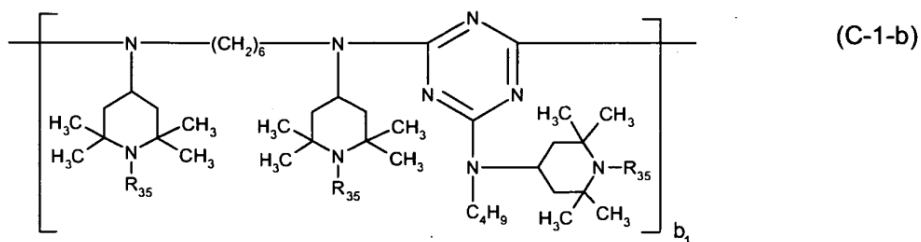
R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>;

R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> forman juntos un grupo -CH=CH-CH=CH-; y R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub> o (4-nitrofenil)azo.

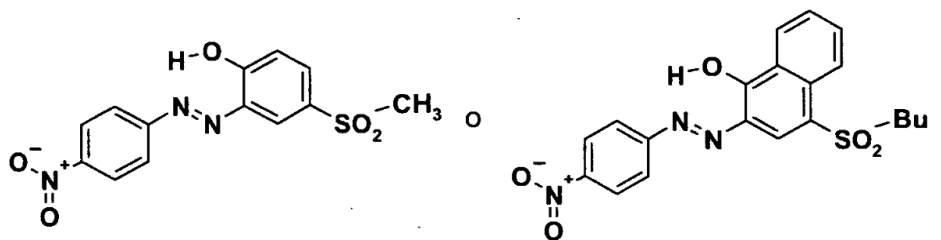
- 20 4. Un sistema termocrómico reversible de acuerdo con la reivindicación 1 en donde

el componente b) es un compuesto de la fórmula (C-1-a), (C-1-b), (C-1-c), (C-1-d) o (C-6-a)



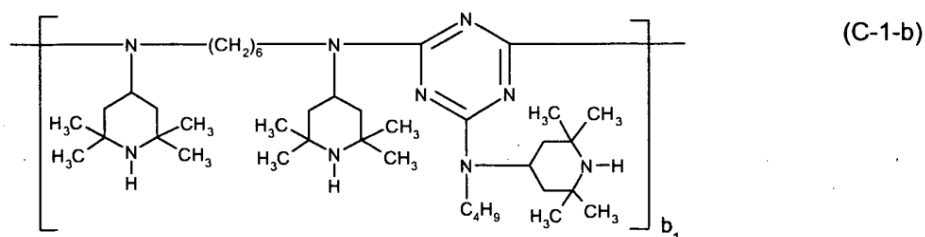
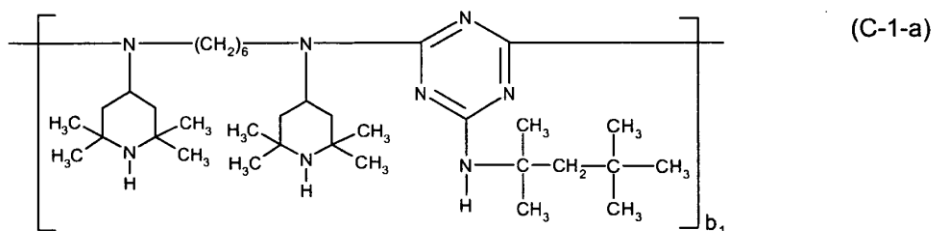


- 5 en donde b1 y b5 son un número de 2 a 20.
5. Un sistema termocrómico reversible de acuerdo con la reivindicación 4 en donde el componente b) es un compuesto de la fórmula (C-1-a) o (C-1-b).
  6. Un sistema termocrómico reversible de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el componente a) es un compuesto de la fórmula

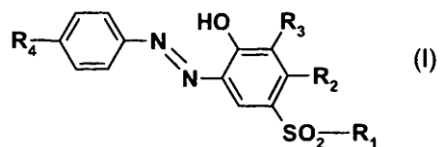


y

el componente b) es un compuesto de la fórmula (C-1-a) o (C-1-b)



- 5 en donde  $b_1$  es un número de 2 a 20;
7. Un sistema termocrómico reversible de acuerdo con la reivindicación 1 en donde la proporción en peso del componente a) con respecto al componente b) es de 1:1 a 1:20.
8. Una composición que contiene un portador seleccionado del grupo que consiste de un polímero, un solvente y una cera; y
- 10 un sistema termocrómico reversible como el definido en la reivindicación 1.
9. Una composición de acuerdo a la reivindicación 8 en donde el material portador es un recubrimiento o una tinta.
- 15 10. Una composición de acuerdo a la reivindicación 8, que contiene adicionalmente un aditivo adicional seleccionado del grupo que consiste de antioxidantes, absorbentes de UV, estabilizadores de luz, desactivadores metálicos, estabilizadores de proceso, tiosinergistas, depuradores de peróxido, depuradores de oxígeno, coestabilizadores básicos, agentes de nucleación, rellenos, agentes reforzadores, agentes ignífugos y/o colorantes adicionales.
11. Un artículo que comprende una composición que contiene un material portador seleccionado del grupo que consiste de un polímero, un solvente y una cera; y un
- 20 sistema termocrómico reversible como el definido en la reivindicación 1.
12. Un artículo de acuerdo a la reivindicación 11, que es un artículo para el hogar.
13. Un artículo de acuerdo a la reivindicación 11, que es una película, un papel, una fibra o una cera para vela.
14. El uso de una mezcla que contiene los componentes a) y b) como se define en la reivindicación 1 como sistema termocrómico reversible.
- 25 15. Un proceso para colorear termocrómicamente en forma reversible un material portador que comprende la incorporación allí de un sistema termocrómico como el definido en la reivindicación 1.
16. Un compuesto de la fórmula (I) o un tautómero del mismo



en donde

R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>18</sub>, alqueno C<sub>2</sub> - C<sub>18</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub>, cicloalquilo C<sub>3</sub> - C<sub>12</sub> sustituido por 1, 2 ó 3 alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>; o fenilalquilo C<sub>7</sub> - C<sub>12</sub>;

5 R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son hidrógeno o R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> juntos forman un grupo -CH=CH-CH=CH-; y

R<sub>4</sub> es hidrógeno, -NO<sub>2</sub>, -SO<sub>2</sub>-R<sub>1</sub> o (4-nitrofenil)azo



**REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN**

Este listado de referencias citado por el solicitante es únicamente para conveniencia del lector. No forma parte del documento europeo de la patente. Aunque se ha tenido gran cuidado en la recopilación, no se pueden excluir los errores o las omisiones y la OEP rechaza toda responsabilidad en este sentido.

**5 Documentos de patente citados en la descripción**

- EP 299921 A [0004]
- EP 28318 A [0035]
- EP 1803 A [0035]
- US 5679733 A [0036]
- 10 • US 3640928 A [0036]
- US 4198334 A [0036]
- US 5204473 A [0036]
- US 4619958 A [0036]
- US 4110306 A [0036]
- 15 • US 4110334 A [0036]
- US 4689416 A [0036]
- US 4408051 A [0036]
- SU 768175 A [0036]
- US 5049604 A [0036]
- 20 • US 4769457 A [0036]
- US 4356307 A [0036]
- US 4619956 A [0036]
- US 5182390 A [0036]
- GB 2269819 A [0036]
- 25 • US 4292240 A [0036]
- US 5026849 A [0036]
- US 5071981 A [0036]
- US 4547538 A [0036]
- US 4976889 A [0036]
- US 4086204 A [0037]
- US 6046304 A [0037] [0047]
- US 4331586 A [0037]
- US 4108829 A [0037]
- US 5051458 A [0037]
- WO 9412544 A [0037]
- DD 262439 A [0037]
- US 4857595 A [0037]
- US 4529760 A [0037]
- US 4477615 A [0037]
- US 4325863 A [0112]
- US 4338244 A [0112]
- US 5175312 A [0112]
- US 5216052 A [0112]
- US 5252643 A [0112]
- DE 4316611 A [0112]
- DE 4316622 A [0112]
- DE 4316876 A [0112]
- EP 0589839 A [0112]
- EP 0591102 A [0112]
- EP 1291384 A [0112]
- GB 910222 A [0127]
- DE 951471 [0127]

**Literatura citada en la descripción que no es de patente**

- 30 • **E. Jusa ; L. Gruen.** Monatshefte fuer Chemie, 1934, vol. 64, 267 [0127]
- **G. Schetty.** Helvetica Chimica Acta, 1962, vol. 45, 1026 [0127]
- **A. M. Hammam ; I. M. Issa ; S. A. Amin ; H. Dissoki.** Journal of Indian Chemical Society, 1977, vol. 54, 729 [0127]
- 35 • **M. Kamel ; S. A. Amin.** Journal fuer Praktische Chemie, 1967, vol. 36, 230 [0127]
- **E. Jusa et al.** Monatshefte fuer Chemie, 1934, vol. 64, 267 - 286 [0147]