

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 770**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08735284 .5**

96 Fecha de presentación: **16.04.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2147078**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **27.01.2010**

54 Título: **Composite con propiedades termocrómicas inversas, material compuesto que contiene el mismo así como su uso**

30 Prioridad:

16.04.2007 DE 102007017791

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

13.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

13.12.2012

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SEEBOTH, ARNO;
MÜHLING, OLAF;
RUHMANN, RALF y
VETTER, RENATE**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 392 770 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

Composite con propiedades termocrómicas inversas, material compuesto que contiene el mismo así como su uso

5 La invención se refiere a un composite con propiedades termocrómicas inversas pasando el composite desde un estado no coloreado hasta un estado coloreado al aumentar la temperatura. El composite contiene a este respecto un colorante, un revelador y un fundente así como una carga inorgánica. Además la invención se refiere a un material compuesto que contiene una matriz de base polimérica que está dopada al menos con un composite con propiedades termocrómicas inversas. Estos materiales compuestos se pueden aplicar en el campo de la tecnología de los sensores, tecnología solar, tecnología de transporte y tecnología médica.

10 Los materiales cromógenos ven alterado su comportamiento óptico bajo la influencia de parámetros externos tales como, por ejemplo, la presión, la luz, los campos eléctricos y la temperatura. La termocromía incluye la propiedad de un material de cambiar su color de forma reversible o irreversible en función de la temperatura. Esto puede ocurrir al cambiar la intensidad y/o el máximo de la longitud de onda. En el documento Seeboth y col. del Chinese Journal of Polymer Science 2007 (2) 123 se expone en detalle la interacción entre la estructura y la termocromía.

15 Los materiales a base de diferentes componentes materiales con propiedades termocrómicas comunes se conocen del estado de la técnica. Comparten que presentan en general un cambio de color o cambio de la transparencia inducidos térmicamente. Los documentos EP 1 084 860, US 4,028,118 y US 4,421,560 describen el cambio del efecto del color en base a un sistema de colorante donante-receptor con al menos dos componentes adicionales. El cambio de color se da en un intervalo de temperatura amplio, tal como de -50 °C a 120 °C o de -40 °C a 80 °C. La diferencia de temperaturas mínima se indica en el documento EP 1,084,860 y es de 30 °C. El sistema de colorante en su conjunto también puede incorporarse a la matriz polimérica, si se quiere, como microcápsulas con un diámetro de aproximadamente 50 µm.

25 La producción de materiales termocrómicos poliméricos con la ayuda por impresión (forrado) de una tinta termocrómica es una solución práctica para algunos requisitos y deseos de la industria del envasado pero que no consigue el objetivo planteado. Así, de acuerdo con el documento US 2002/037421 se imprime en cristales un sistema de colorante para su uso como protección solar o según el documento US 4,121,010 se revisten polímeros con una pintura termocrómica, inducido por el sulfatos, sulfuros, arsénico, bismuto, zinc y otros metales y sus óxidos. Así queda muy reducido el campo de aplicación y se imposibilita que sea una tecnología en continuo y de costes reducidos debido al revestimiento (tecnología de imprimación) adicional necesario.

30 La producción de composites termocrómicos orgánicos se ha seguido optimizando hasta la fecha. Así un composite de base que consiste al menos en un colorante, revelador y fundente se dopa cada vez con más sustancias. En cuanto a la microencapsulación o el control de la interacción entre el colorante, revelador y el fundente el composite cada vez se dopa más con estructuras tensioactivas. Se utilizan caprilatos, malonatos, oxalatos, succinatos, palminatos, estearatos, behenatos o n-dodecilfenoles, dodecilgalatos, tal como se describe en el documento EP 0 677 564.

35 Todos los efectos termocrómicos descritos anteriormente, reversibles o irreversibles, se basan en un cambio de color al aumentar la temperatura, de coloreado a no coloreado o de un estado coloreado a otro estado coloreado. El cambio entre diferentes colores se hace por combinación de varios composites o por efectos de sustracción de color con un colorante no termocrómico.

40 Los composites termocrómicos que pasan de un estado no coloreado a un estado coloreado al aumentar la temperatura, es decir, sistemas con termocromía inversa, se conocen menos hasta la fecha.

45 Se describe un complejo inverso de este tipo, que en este documento se llama también pigmento, en el documento US 2006/01668822 y el documento EP 1 323 540. En ambos documentos el complejo, en analogía con el cambio clásico conocido, consiste en a) un donante electrónico orgánico, b) un aceptor electrónico orgánico c) un medio de reacción orgánico con un punto de fusión por debajo de 50 °C. Lo inconveniente de esta solución es que además de una gran histéresis en el proceso de cambio hay ante todo una estabilidad mecánica y química insuficiente con lo que su uso en i) materiales termoplásticos por medio de tecnología de extrusión ii) durómeros o iii) revestimientos dependientes de la temperatura no resulta posible. Los documentos US 5,849,651, US 5,879,443 y US 5,928,988 se refieren al proceso de cambio de no coloreada a coloreada de una mezcla termocrómica orgánica por el rápido enfriamiento de la fase líquida sin la interacción para formar una matriz.

50 Por el documento DE 40 25 796 A1 se conoce un procedimiento para identificar la potencia o la longitud de onda principal de la luz en el que se irradia un medio coloreado fotosensible. El medio coloreado comprende en este caso un material base, material coloreado sensible al calor y un material que absorbe la luz que libera suficiente calor adquiriendo otro color el material fotosensible por absorción de la luz.

55 El documento WO 2005/032838 A1 se refiere a un procedimiento para producir una película inscriptible térmicamente en la que sobre un sustrato que presenta un pigmento se aplica una tinta térmica mediante una impresora. La tinta comprende un elemento cromogénico, un revelador de color así como un sensibilizador, siendo el sensibilizador dimetiltereftalato. Además la tinta contiene al menos un pigmento.

El documento DE 103 12 464 A1 describe una composición para producir un material duroplástico de propiedades termocrómicas constituido por una mezcla de composite termocrómico y unos componentes de partida para generar el material duroplástico. El composite termocrómico presenta en cada caso al menos uno de los siguientes componentes: colorante, revelador, fundente, sustancia tensioactiva y polímero.

5 Por tanto, la invención se basa en el objetivo de crear un compuesto termocrómico completamente novedoso que reversible o irreversiblemente cambie de no coloreado a coloreado al aumentar la temperatura y de no coloreado a coloreado al disminuir la temperatura y que pueda doparse en una matriz de un material compuesto manteniendo la termocromía.

10 Este objetivo se consigue mediante el composite con las características de la reivindicación 1 y el material compuesto de la reivindicación 10. En la reivindicación 13 se indica un uso según la invención. Las reivindicaciones dependientes restantes muestran perfeccionamientos ventajosos.

15 Según la invención se proporciona un composite con propiedades termocrómicas inversas que contiene al menos un colorante así como al menos un fundente. Además el composite contiene al menos una carga inorgánica que funciona como revelador que influye en las interacciones entre el colorante y el revelador que conducen a la termocromía de tal manera que el estado no coloreado aparece a temperaturas bajas, de modo que al aumentar la temperatura el composite pasa de un estado no coloreado a un estado coloreado. Al aumentar la temperatura se produce un mecanismo de cambio molecular del colorante, mediante lo cual el material compuesto pasa a su forma coloreada. El fundente también puede participar activamente en la interacción entre el colorante y el revelador.

20 Sorprendentemente se ha podido comprobar que el composite según la invención es tanto estable mecánicamente y como resistente químicamente.

En cuanto a las cargas inorgánicas pueden utilizarse compuestos que interaccionen como moléculas individuales con el colorante y/o el fundente. También es posible que la carga inorgánica sea un complejo que interaccione con el colorante y/o el fundente.

25 Los centros de carga o polares de los materiales de relleno dan comienzo a la arquitectura de una estructura de un sistema maestro constituido por colorante, carga inorgánica y fundente. El sistema puede completarse con un revelador orgánico lo que sin embargo no es esencial. Este complejo orgánico-inorgánico híbrido controla el comportamiento termocrómico inverso.

En cuanto a las dos variantes antes mencionadas, la superficie del carga inorgánica puede estar modificada de manera catiónica, aniónica o anfifílica.

30 Pueden estar contenidas sustancias elegidas del grupo constituido por sales metálicas de los primeros y segundos grupos la y IIa de la tabla periódica de elementos, compuestos con base de SiO_x , como, por ejemplo, silicatos y/o cristales de cuarzo y mezclas de los mismos.

35 Las sales metálicas se eligen preferentemente del grupo constituido por cloruro de litio, cloruro de sodio, cloruro de magnesio, cloruro de aluminio, cloruro de boro, cloruro de estaño, cloruro de titanio, cloruro de vanadio, cloruro de óxido de vanadio, cloruro de germanio, cloruro de fósforo, sulfato de magnesio, sulfato de bario, sulfato de sodio, hidrogenosulfato de sodio, hidrogenofosfato de sodio, carbonato de calcio, borax y mezclas de los mismos.

Según la invención, la carga inorgánica que funciona como revelador se elige del grupo constituido por muscovita, nefelinsienita, wollastonita, xonolita y sus mezclas.

40 Otra variante preferida prevé que las cargas inorgánicas estén revestidas con compuestos orgánicos o compuestos orgánicos de silicio. Como compuestos orgánicos se plantean en particular, alcoholes, aminas, naftalina, antraceno y fenantraceno. Los compuestos orgánicos de silicio son preferentemente compuestos de fórmula general $\text{X}_n\text{SiR}_{4-n}$ siendo R = independientemente entre sí alquilo, vinilo, alcoxilo, aminoalquilo o aminoalcoxilo X = independientemente entre sí Cl, OH, OCH_3 , OC_2H_5 . Se prefieren especialmente aminoalquilsilanos, dimetildimetoxisilano, hexametildisilazano, dimetildiclorosilano y mezclas de los mismos. Los grupos alcoxilo o alquilo se eligen preferentemente de entre grupos $\text{C}_1\text{-C}_{16}$ de cadena lineal o ramificados.

45 Las reacciones entre la carga inorgánica y el organosilano o sus formas hidratadas pueden conducir a la formación de centros de Lewis en la superficie. Este mecanismo en el complejo termocrómico orgánico-inorgánico puede producirse tanto antes de como directamente en el paso de extrusión.

50 El colorante contenido en el composite se elige según la invención del grupo constituido por betaínas de piridinio-fenolato, estructuras de sulfaftaleína, colorantes de Reichhardt, colorantes de trifenilmetano, piraninas, colorantes indicadores, colorantes azoicos y sus mezclas.

Según la invención se prevé así que el composite presente un compuesto inorgánico que sirva como revelador y carga inorgánica. Entonces el revelador y la carga inorgánica se presentan como un único compuesto.

Adicionalmente puede formar parte del contenido un revelador inorgánico, preferentemente elegido del grupo constituido por 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano, 2,2'-bis(4-hidroxifenil)sulfona, dodecilester de ácido gálico y sus mezclas.

5 El fundente se elige preferentemente del grupo constituido por octadecanol, dodecanol, ácidos hidroxicarboxílicos, 1-hexadecanol y mezclas de los mismos.

El composite se presenta preferentemente como híbrido orgánico-inorgánico. Se caracteriza, en particular, por que presenta una estabilidad mecánica, térmica y química que permite su procesamiento, por ejemplo, por extrusión o recocido.

El comportamiento de cambio del composite puede ser tanto reversible como irreversible.

10 Según la invención se proporciona también un material compuesto que contiene una matriz de base polimérica con al menos un material compuesto dopado tal como se ha descrito anteriormente.

La matriz se elige en este caso preferentemente del grupo constituido por materiales termoplásticos, durómeros, laca o hidrogeles. Muy preferentemente la matriz es de polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y sus copolímeros y combinaciones.

15 El composite puede quedar distribuido a este respecto preferentemente de forma homogénea en la matriz de modo que la matriz no presente ningún gradiente de concentración en relación con el material compuesto. Para una distribución homogénea ayuda la utilización de una prensa extrusora de doble husillo y la aplicación de productos comerciales que favorecen la dispersión tales como Dispex, Efka, Ruetasolv o Glascol.

20 Los materiales compuestos descritos anteriormente tienen aplicación en la producción de componentes para la tecnología de los sensores, tecnología solar, tecnología de transporte y tecnología médica.

Los materiales con termocromía inversa abren un campo de aplicación totalmente novedoso en la tecnología de los sensores, tecnología solar, tecnología de transporte y tecnología médica. Las posibilidades de aplicación se ven aumentadas al combinarlos con composites termocrómicos clásicos o pigmentos de color no termocrómicos.

25 Por medio del ejemplo siguiente y la figura siguiente se describirá más en detalle la invención sin ánimo de limitarla a esta forma de realización especial mostrada en el documento.

Ejemplo 1

30 Según la invención puede producirse un composite termocrómico inverso usando los componentes individuales lactona de violeta cristal (CVL), xonotlita, tetradecanol, en la relación másica de 1:3:3,4. A continuación el composite se extruye con un 4,5 % en peso a una temperatura superior a 255 °C en una lámina de poliolefina, manteniéndose el efecto termocrómico. Con el aumento de temperatura la película se pone azul. El proceso de cambio termocrómico es reversible en el intervalo de temperatura de 20 °C a 80 °C (véase la figura 1).

La figura 1 muestra la absorción en función de la longitud de onda de la lámina de poliolefina según la invención producida en el ejemplo 1.

Ejemplo 2

35 Un composite termocrómico está constituido por los componentes CVL; muscovita, cloruro de titanio, cloruro de fósforo. La relación másica es de 1:3:2:1,4. El composite se distribuye homogéneamente por extrusión con un 3,7% en peso a una temperatura superior a 260 °C en una lámina de poliolefina. El proceso de cambio termocrómico inverso es reversible entre la temperatura ambiente y 85 °C.

REIVINDICACIONES

1. Composite con propiedades termocrómicas inversas pasando el composite de un estado no coloreado a un estado coloreado al aumentar la temperatura, que contiene:
 - 5 a) un colorante elegido del grupo constituido por betaínas de piridinio-fenolato, estructuras de sulfoftaleína, colorantes de Reichhardt, colorantes de trifenilmetano, piraninas, colorantes indicadores, colorantes azoicos y sus mezclas
 - b) un fundente y
 - c) una carga inorgánica que funciona como revelador elegido del grupo constituido por muscovita, nefelinsienita, wollastonita, xonolita y sus mezclas.
- 10 2. Composite de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** las cargas inorgánicas están revestidos con compuestos orgánicos, en particular elegidos del grupo constituido por alcoholes, aminas, naftalina, antraceno y fenantraceno así como sus derivados y mezclas de los mismos, o compuestos orgánicos de silicio presentando los compuestos orgánicos de silicio en particular la fórmula general $x_n\text{SiR}_{4-n}$ siendo R = independientemente entre sí alquilo, vinilo, alcoxilo, aminoalquilo o aminoalcoxilo
- 15 y siendo x = independientemente entre sí Cl, OH, OCH₃, OC₂H₅.
3. Composite de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el compuesto orgánico de silicio se elige del grupo constituido por aminoalquilsilanos, dimetildimetoxisilano, hexadimetildisilazano, dimetildiclorosilano y mezclas de los mismos.
- 20 4. Composite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el composite contiene un compuesto inorgánico que representa el revelador y carga inorgánica.
5. Composite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el composite es un híbrido orgánico-inorgánico.
- 25 6. Composite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el composite presenta una estabilidad mecánica, térmica y química que permite un procesamiento por extrusión o recocido.
7. Composite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el comportamiento de cambio del composite es reversible o irreversible.
- 30 8. Composite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** adicionalmente está contenido un revelador orgánico, en particular un revelador elegido del grupo constituido por 2,2'-bis(4-hidroxifenil)propano, 2-2'-bis (4-hidroxifenil)sulfona, dodecilester de ácido gálico y mezclas de los mismos.
9. Composite de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el fundente se elige del grupo constituido por octadecanol, dodecanol, ácidos hidroxicarboxílicos, 1-hexadecanol y mezclas de los mismos.
- 35 10. Material compuesto que contiene una matriz de base polimérica con al menos un composite dopado de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
11. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 10, **caracterizado porque** la matriz se elige del grupo constituido por materiales termoplásticos, durómeros, laca o hidrogeles, en particular del grupo constituido por polietileno, polipropileno, poliéster, poliamida, copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno y sus combinaciones.
- 40 12. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 u 11, **caracterizado porque** el composite está distribuido homogéneamente en la matriz y la matriz no presenta un gradiente de concentración en relación con el composite.
- 45 13. Uso de los materiales compuestos de acuerdo con una de las reivindicaciones 10 a 12, para producir componentes para tecnología de los sensores, de tecnología solar, tecnología de transporte y de tecnología médica.

Fig. 1

