

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 455 723**

51 Int. Cl.:

G03C 1/73 (2006.01)

G03F 7/00 (2006.01)

G03F 7/025 (2006.01)

B41M 5/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.07.2009 E 09772851 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014 EP 2316055**

54 Título: **Sustancias policrómicas y su uso**

30 Prioridad:

03.07.2008 GB 0812212

02.04.2009 GB 0905785

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

16.04.2014

73 Titular/es:

**DATALASE LTD (100.0%)
Unit 3, Wheldon Road
Widnes Cheshire WA8 8FW, GB**

72 Inventor/es:

**JARVIS, ANTHONY y
WYRES, CHRISTOPHER, ANTHONY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 455 723 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

Sustancias policrómicas y su uso

Campo de la invención

Esta invención se refiere a nuevos usos de diacetilenos como formadores de colores.

5 Antecedentes de la invención

Los polidiacetilenos pueden ser coloreados. Adicionalmente, por ejemplo, es conocido que la forma azul de poli(ácido 10,12-pentacosadiinoico) es transformado en la forma roja en respuesta a diversos estímulos, por ejemplo, temperatura, pH y tensión mecánica. Esto ha sido utilizado para producir quimiosensores o biosensores colorimétricos, en los que la perturbación surge debido a la unión de un analito dado a un receptor covalentemente unido a un grupo colgante de la cadena principal de polidiacetileno. Generalmente hay una preferencia por estructuras de polidiacetileno como liposomas o películas de Langmuir-Schaefer.

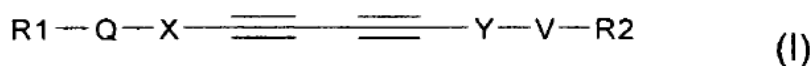
Los diacetilenos pueden ser polimerizados mediante irradiación con luz UV. El uso de un láser UV para provocar el marcado de un diacetileno ha sido descrito, por ejemplo, en el documento US-A- 5149617. Ese documento describe también el modo en el que el polidiacetileno puede experimentar un cambio termocrómico, por ejemplo, de magenta a rojo. Por tanto, una única etapa de irradiación UV está seguida de una etapa de calentamiento separada.

El documento US4705742A describe la exposición diferenciada de un compuesto poliacetilénico conjugado, para desarrollar una gama de colores en una capa sobre un sustrato. La irradiación es con un haz de electrones, a una longitud de onda por debajo de 200 nm.

El documento WO 2006/018640 está basado en parte en una aplicación del modo en que pueden ser controlado los efectos descritos en el documento US4705742A y utilizados para conseguir una impresión multicolor. La publicación describe un método para formar una imagen en un sustrato, que comprende aplicar al sustrato una combinación de diacetileno y un fotoácido o fotobase. El diacetileno es polimerizado mediante radiación. Se usa ácido 10,12-pentacosadiinoico en los ejemplos de esta solicitud.

Sumario de la invención

Un compuesto que experimentará un cambio de color tras una irradiación tiene la siguiente estructura general:



en la que X, Y, Q, W, R1 y R2 son según la reivindicación 1.

Según un segundo aspecto de la invención, un método para conferir color a un material usando un compuesto anteriormente descrito comprende someter el material a irradiación. El compuesto puede estar dentro o sobre la superficie de un sustrato.

Descripción detallada de la invención

Los compuestos de diacetileno de la presente invención caen en la categoría de:

Diacetilenos moleculares discretos.

El término "alquileo", como se usa anteriormente, incluye sistemas de cadena lineal y ramificados y puede contener también otros grupos funcionales conocidos en química orgánica como grupos alcohol, amino o de ácido carboxílico.

El término fenileno como se usa anteriormente es un sistema que comprende al menos un anillo aromático con la fórmula general $-C_6H_4-$. Sin embargo, esto no excluye la funcionalización adicional de dicho sistema de anillos.

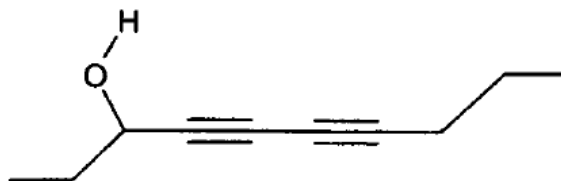
El grupo de puente puede ser cualquier grupo adecuado tomado de la química orgánica y sus ejemplos incluyen: O, S, NHR' (en que R' es hidrógeno o alquilo), amido, éster o grupos tioéster, carbonilo o grupos carbamato. Q y V pueden comprender el grupo parental de puente divalente no funcionalizado como amino, alcohol, tiol o ácido carboxílico. Pueden estar presentes tanto Q como V o, alternativamente, solamente V. El diacetileno puede ser simétrico o asimétrico.

Cuando R1 y R2 en los compuestos anteriores son grupos alquilo, pueden ser de cadena lineal o ramificados. Pueden incluir adicionalmente otros grupos funcionales conocidos en química orgánica como grupos alcohol, amino, ácido carboxílico y similares y sistemas de anillos aromáticos. Pueden estar presentes grupos insaturados como grupos alqueno y alquino.

Los grupos R1, R2, Q, V, X e Y, en una realización de la invención, pueden comprender grupos iónicos, que pueden ser aniónicos o catiónicos. Ejemplos incluyen grupos sulfonato ($-\text{SO}_3^-$) y grupos amonio.

Los diacetilenos formadores de colores preferidos son los que son capaces de forma al menos dos colores distintos seleccionados entre azul, rojo, verde, cian, magenta y amarillo. Los compuestos de diacetileno particularmente preferidos para ser usados en esta invención son los que dan lugar a una conductividad eléctrica así como a un color tras la polimerización.

Cualquiera o ambos de los grupos X e Y están sustituidos en la posición α con respecto al diacetileno con un grupo funcional. El grupo funcional es hidroxilo. Por ejemplo, el compuesto tiene un grupo α -hidroxilo, como se muestra a continuación.



El compuesto de diacetileno que es "activable" es decir, tiene una primera forma sólida que es relativamente no reactiva respecto a la luz pero que tras la "activación" se transforma en una segunda forma que es relativamente reactiva a la luz y, por tanto, es capaz de experimentar una reacción de cambio de color para crear una imagen visible, tiene utilidad particular en la presente invención. Sin limitaciones por consideraciones teóricas, la activación podría ser una recristalización, modificación de la forma cristalina, combinación de co-cristales o un procedimiento de fusión/re-solidificación.

Son particularmente preferidos los diacetilenos que tras una activación inicial de fusión y re-solidificación son incoloros, pero se vuelven azules tras una exposición a la luz, particularmente UV. Los compuestos de diacetileno más preferidos son ácidos carboxílicos o derivados de los mismos en los cuales:



en la que R y/o R' comprende un grupo COX y está sustituido en α con respecto al grupo diacetileno.

X es: $-\text{NH}_2$, $-\text{OY}$, $-\text{SY}$, en que Y es H o cualquier grupo que comprende al menos un átomo de carbono.

Todavía, son particularmente preferidos los derivados en los que el grupo de ácidos carboxílicos ha sido funcionalizado en forma de una amida, éster o tioéster. Esto se pueden preparar fácilmente haciendo reaccionar un ácido diacetileno-carboxílico con un agente clorante como cloruro de oxalilo y haciendo reaccionar seguidamente el cloruro de ácido de diacetileno con un compuesto nucleofílico como una amina, alcohol o tiol.

El diacetileno activable es generalmente usado conjuntamente con un agente absorbedor de luz NIR que es un compuesto que absorbe luz en el intervalo de longitud de onda de 700 a 2500 nm.

Una fuente de luz NIR, como un láser de fibra NIR, es usada para calentar la composición que comprende el diacetileno que puede estar en la forma de un revestimiento en las zonas en las que se requiere la imagen. Una fuente de luz UV, como una lámpara germicida, es seguidamente usada para inundar el revestimiento con luz UV. Sin embargo, el compuesto de diacetileno solo experimenta una reacción de cambio de color para crear una imagen en las zonas que fueron inicialmente expuestas a luz NIR. Las zonas del revestimiento no expuestas a luz NIR experimentan una reacción de cambio de color insignificante, permanecen esencialmente incoloras y son estables a la radiación de fondo. Puede ser usado un cabezal de impresión térmica para iniciar la etapa de pre-activación basada en calor.

Ejemplos específicos de agentes absorbedores de luz NIR incluyen:

- i. Agentes absorbedores de NIR orgánicos
- ii. Polímeros "conductores" absorbedores de NIR
- iii. Agentes absorbedores de NIR inorgánicos.
- iv. Agentes absorbedores inorgánicos no estequiométricos.

Los agentes absorbedores NIR particularmente preferidos son los que esencialmente no tienen absorbancia en la zona visible del espectro (400 a 700 nm) y, por tanto, dan lugar a revestimientos que aparentan ser visiblemente incoloros.

Los agentes absorbedores NIR orgánicos son conocidos como colorantes/pigmentos NIR. Ejemplos incluyen, pero sin limitación: grupos de metalo-porfirinas, metalo-tiolenos y politiolenos, metalo-ftalocianinas, variantes aza de estos, variantes reagrupadas de estos, sales de pirilio, escuarilios, croconios, aminios, diimonios, cianinas e indolenino-cianinas.

5 Ejemplos de compuestos orgánicos que pueden ser usados en la presente invención se exponen en el documento US 6911262 y se proporcionan en la publicación Chemistry and Technology of Organic dyes, J Griffiths (ed), Oxford: Blackwell Scientific, 1984 y en Infrared Absorbing Dyes, M Matsuoka (ed), New York: Plenum Press, 1990. Ejemplos adicionales de los colorantes o pigmentos NIR de la presente invención se pueden encontrar en la serie Epolight® suministrada por Epolin, Newark, NJ, USA, la serie ADS suministrada por American Dye Source Inc, Quebec, Canada; las series SDA y SDB suministrada por HW Sands, Jupiter, FL, USA, la serie Lumogen® suministrada por BASF de Alemania, particularmente Lumogen® IR765 y IR788® y IR788®; y la serie Pro-Jet® de colorantes suministrada por FujiFilm Imaging Colorants, Blackley, Manchester, Reino Unido, particularmente Pro-Jet® 830NP, 900NP, 825LDI y 830LDI. Ejemplos adicionales se exponen en el documento WO 08/050153.

15 Ejemplos de polímeros "conductores" absorbedores NIR incluyen PEDOT como el producto Baytron® suministrado por HC Starck. Otros ejemplos se exponen en el documento WO 05/12442.

Ejemplos de agente absorbedores NIR inorgánicos incluyen sales de cobre (II). Es particularmente preferido el hidroxil-fosfato de cobre (II) (CHP). Otros ejemplos se exponen en el documento WO 05/068207.

20 Ejemplos de agentes absorbedores inorgánicos no estequiométricos incluyen óxido de indio-estaño reducido, óxido de antimonio-estaño reducido y nitrato de titanio reducido. Otros ejemplos se exponen en el documento WO 05/095516. El óxido de indio-estaño reducido es particularmente preferido en combinación con un láser de 1550 nm a 2550 nm.

Es particularmente preferido que el perfil de absorción del agente absorbente NIR coincida aproximadamente con la(s) longitud (es) de emisión de la fuente de luz NIR empleada.

25 Pueden ser usadas otros agentes absorbedores de la luz, en lugar del agente absorbedor NIR, incluyen agentes absorbedores de la luz UV (200 a 400 nm), visible (400 a 700 nm) y del infrarrojo medio (~ 10,6 micrómetros). Ejemplos incluyen colorantes/pigmentos, absorbedores UV y agentes de tipo Iridin.

30 Los compuestos de la presente invención pueden ser usados para conferir color a productos termoplásticos. Ejemplos de los productos termoplásticos en los que pueden ser incorporados los compuestos de diacetileno de la presente invención son: arilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), acrílicos, celuloideos, acetato de celulosa, etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-alcohol vinílico (EVAL), fluoroplásticos (PTFEs, que incluye FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE), ionómeros, Kydex (una aleación acrílica/PVC), polímeros de cristales líquidos (LCP), poliacetales (POM o acetal), poliacrilatos, acrílicos, poliacrilonitrilo (PAN o acrilonitrilo), poliamidas (PA o nilón), poliamida-imidas (PAI), poliariil-éter-cetonas (PAEK o cetona), polibutadienos (PBD), polibutilenos (PB), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), policiclohexileno-dimetileno-tereftalato (PCT), policarbonato (PC), polihidroxiclcanoatos (PHAs), policetonas (PK), poliésteres, polietileno (PE) incluidas las porciones de baja densidad (LDPE) y alta densidad (HDPE), poliéter-éter-cetonas (PEEK), polieterimidas (PEI), polietersulfonas (PES), poli(clorinatos de etileno) (PEC), polimidas (PI), poli(ácido láctico) (PLA), polimetilpenteno (PMP), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), politalamida (PPA), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polisulfonas (PSU), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC) y Spectralon. Son particularmente preferidos los productos termoplásticos que pueden ser moldeados en partes en forma de envases, por ejemplo botellas, cierres y tapones; o películas y productos no tejidos o partes adecuadas para ser usadas en artículos de FMCG.

45 Los compuestos de la presente invención pueden ser incluidos también en formulaciones de revestimiento superficial como tintas o pinturas. El revestimiento puede ser seguidamente aplicados a un sustrato e irradiado para conferir color al sustrato. El sustrato puede ser papel, tarjetas, vidrio, plástico, película, metal, madera o productos textiles.

El diacetileno puede ser directamente insertado en el sustrato así como aplicado como revestimiento sobre su superficie. Por ejemplo, en el papel, la adición de diacetileno de cambio de color a la pasta patelera durante la fabricación da lugar a un sustrato que puede ser coloreado/ cubierto con imágenes sin necesidad de revestimientos superficiales.

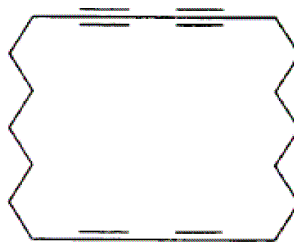
50 El diacetileno puede ser usado en cualquier aplicación en la que se requiera una formación de color activada por la luz.

55 El revestimiento superficial o sustrato termoplástico al que ha sido aplicado el diacetileno puede comprender adicionalmente sustancias adicionales. Ejemplos incluyen: absorbedores de luz con un máximo de absorbancia en el intervalo de 200 nm a 20 micrómetros que incluyen UV (benzotiazoles) visible, NIR (polímeros conductores, sales de cobre (como CHP), productos no estequiométricos como r-ITO y colorantes NIR orgánicos y pigmentos y

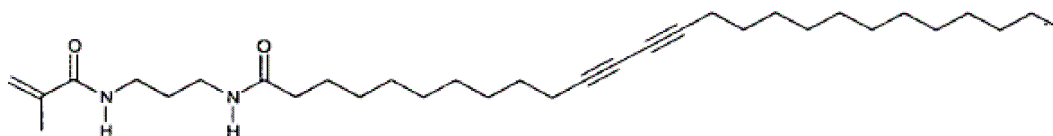
- 5 absorbedores de IR medio como los tipos Iriodin; colorantes y pigmentos tradicionales; agentes blanqueantes, abrillantadores ópticos; modificadores de la reología; aglutinantes; depuradores de radicales libres; agentes formadores de colores que pueden ser inorgánicos como un oxianión metálico, por ejemplo, octamolibdato de amonio u orgánico como colorantes leuco; productos carbonizables como azúcares y polisacáridos, por ejemplo, sacarosa; agentes modificadores del pH como ácidos o álcalis, de hecho, cualquier sustancia por los expertos en la técnica de termoplásticos, revestimientos superficiales y sustratos.

Ejemplos

1. (Referencia) Se realizó una reacción de acoplamiento de Cadiot-Chodkiewicz sobre 1,9-decadiino para producir

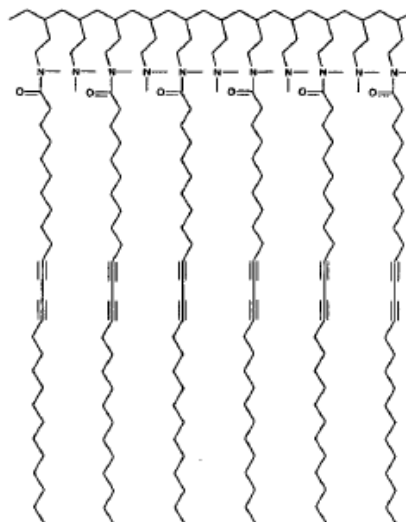


- 10 2. (Referencia) se convirtió ácido 10,12-pentacociinóico en su forma de cloruro de ácido y se hizo reaccionar con hidrocloreuro de N-(3-aminopropil) metacrilamida para producir:



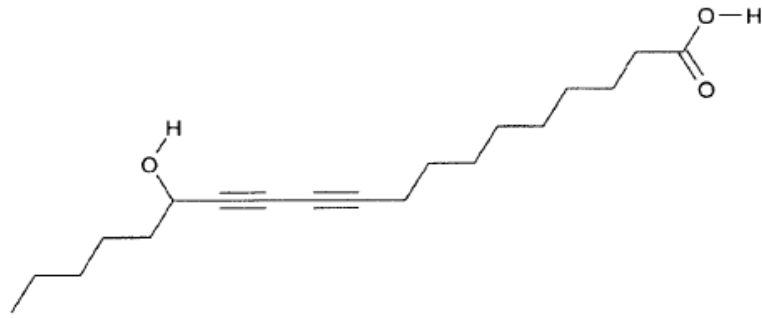
La polimerización del grupo metacrilamido produce una especie polímera en la que está presente diacetileno en grupos laterales colgantes.

- 15 3. (Referencia) se convirtió ácido 10,12-pentacociinóico en su forma de cloruro de ácido y se hizo reaccionar con polialilamina para producir:

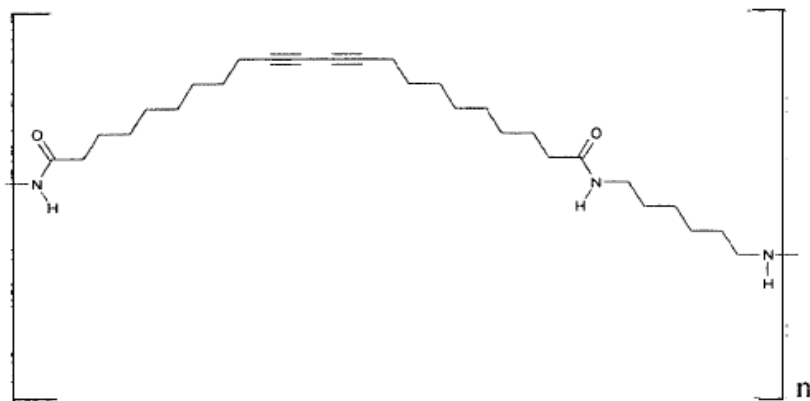


en la que el diacetileno está presente en grupos laterales colgantes.

4. Se acopló ácido 10-undecinoico sobre 1-octin-3-ol para producir:

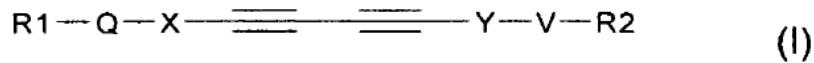


5. (Referencia) se convirtió ácido 10,12-docosanoico en su forma de cloruro de ácido, que se hio reaccionar con 1,6-hexametilendiamina para producir el siguiente polímero:



REIVINDICACIONES

1. Un compuesto de diacetileno de fórmula (I):



5 en a que uno de X e Y es un grupo alquileo divalente de cadena lineal ramificado de hasta 24 átomos de C, un grupo fenileno divalente o una combinación de alquileo y fenileno, y el otro es un enlace o un grupo alquileo divalente de cadena lineal o ramificado de hasta 24 átomos de C, un grupo fenileno divalente o una combinación de alquileo y fenileno;

en que X y/o Y están sustituidos con un grupo hidroxilo en la posición α con respecto al grupo diacetileno;

10 V es un grupo de puente divalente seleccionado entre -S-, -O-, -NHR'-, amido, éster, tioéster, carbonilo y un grupo carbamato, en que R' es hidrógeno o alquilo;

Q es un enlace o un grupo de puente divalente como se definió anteriormente; R1 es H o alquilo; y R2 es alquilo.

2. Un método para conferir color a un material, que incluye un compuesto según la reivindicación 1, que comprende someter el material a irradiación.

3. Un método según la reivindicación 2, en el que el material es una resina termoplástica.

15 4. Un método según la reivindicación 2, en el que el material es una formulación de revestimiento superficial que ha sido aplicada a un sustrato.

5. Un método según la reivindicación 2, en el que el material está insertado en un sustrato.

6. Un método según las reivindicaciones 2 a 5, en el que la irradiación es una radiación ultravioleta.

20 7. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la irradiación es ultravioleta y seguidamente infrarrojos, opcionalmente seguida de una irradiación adicional.

8. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 5, en el que la irradiación es infrarrojos y seguidamente ultravioleta, opcionalmente seguido de una irradiación adicional.

9. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 8, en el que la irradiación es no coherente o radiación láser.

25 10. Un método según cualquiera de las reivindicaciones 2 a 9, en el que el material se hace conductor de la electricidad cuando es sometido a irradiación.