

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 547 132**

51 Int. Cl.:

B41M 5/26 (2006.01)

B41M 5/28 (2006.01)

G03C 1/73 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.01.2009 E 09151069 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.08.2015 EP 2082890**

54 Título: **Material termoplástico que comprende sustancias policromas**

30 Prioridad:

25.01.2008 EP 08150652

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

02.10.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**ROGERS, NEIL JOHN;
LAMB, CHRISTOPHER y
JARVIS, ANTHONY NICHOLAS**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 547 132 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

Material termoplástico que comprende sustancias policromas

5 La presente invención se refiere a procedimientos de procesado de material termoplástico que comprende un polímero y una sustancia policroma, a temperaturas elevadas, por encima de la temperatura de fusión del material termoplástico, para formar artículos plásticos tales como recipientes, en especial, recipientes para envasado como botellas y cierres.

Puede hacerse que un material termoplástico y los artículos plásticos acabados que contienen estas sustancias policromas cambien de color tras irradiación con, por ejemplo, radiación ultravioleta y/o infrarroja.

10 Se sabe que los compuestos basados en diacetileno, $X-C\equiv C-C\equiv C-Y$, cuando se polimerizan, adoptan diferentes propiedades de color. La polimerización se consigue de forma típica mediante exposición a ciertos tipos de radiación, tal como radiación ultravioleta. Diferenciar la intensidad de la radiación causa diferentes grados de polimerización y diferentes colores.

15 Se sabe que estas propiedades pueden utilizarse para conseguir impresiones multicolor. Véase, por ejemplo: el documento US 4.705.742, "Processless multicolour imaging", expedida el 10 de noviembre de 1987, cedida a Gaf Corporation; y el documento WO2006/018640, "Multi-colour printing", publicado el 23 de febrero de 2006, Sherwood Technologies Ltd. Ambos documentos describen procedimientos de aplicación de revestimientos que comprenden diversos compuestos de diacetileno a la superficie de un sustrato con el propósito de irradiar y formar una imagen sobre la superficie del sustrato.

20 Sin embargo, sería deseable dispersar compuestos de diacetileno en un material termoplástico y, a continuación, formar artículos plásticos acabados mediante, por ejemplo, moldeo por soplado, moldeo por inyección, extrusión. Una ventaja de conseguir dichos artículos plásticos estaría en el envasado de productos, tales como bienes de consumo, en recipientes, de manera tal que cualquier dato, codificación de color y similares puedan ser inscritos en una botella o cierre hacia el final del proceso de envasado, en, o incluso después de la línea de envasado. Esto evita la necesidad de alimentar numerosas botellas y/o cierres diferentes a una línea de envasado para cambios de productos, reduciendo de este modo el inventario de envasado y mejorando la eficiencia de envasado.

25 Sin embargo, existe un problema puesto que los compuestos de diacetileno, como el ácido 10,12-pentacosadiinoico, se degradan rápidamente a las temperaturas de procesado que son superiores a la temperatura de fusión de las resinas termoplásticas usadas comúnmente. Dichas temperaturas de procesado son necesarias para el moldeo por soplado, el moldeo por inyección, la extrusión y procesos similares. Además, tales compuestos de diacetileno tienen una baja compatibilidad con, y no se mezclan en las poliolefinas.

30 La presente invención está basada en el descubrimiento de que ciertas modificaciones funcionales a la molécula basada en diacetileno mejoran considerablemente su resistencia térmica en condiciones de procesado elevadas, mejoran su compatibilidad con el polímero (por ejemplo, la poliolefina) y mejoran su compatibilidad en el artículo acabado. Esto hace posible apreciar las ventajas expuestas anteriormente.

35 Los documentos WO96/21885, WO92/07297, US4.863.832 y US4.734.355 se refieren a películas y otros artículos que están revestidos con una capa que comprende una sustancia policroma.

Sumario de la invención

40 La presente invención se refiere a un procedimiento de procesado de material termoplástico para formar un artículo plástico, en el que el procedimiento comprende la etapa de procesar el material termoplástico a una temperatura mayor que la temperatura de fusión, T_m , del termoplástico, preferiblemente a una temperatura de 100 °C a 500 °C, en el que el material termoplástico comprende polímero y al menos una sustancia policroma, donde la sustancia policroma es un diacetileno funcionalizado que tiene la fórmula que tiene la estructura general:



45 en la que X es H o alquilo, Y es un grupo alquileo divalente, Q es O, S o NR, R es H o alquilo y Z es H o alquilo, y n es 0 o 1, y comprende además la etapa de irradiar el artículo plástico para colorear al menos una región del artículo plástico.

Descripción detallada de la invención

Sustancias policromas usadas en la presente invención son compuestos de diacetileno del tipo que sufrirán un cambio de color tras la irradiación y que tienen la siguiente estructura general:



en la que X es H o alquilo, Y es un grupo alquileo divalente, Q es O, S o NR, R es H o alquilo, y Z es alquilo, y n es 0 o 1.

Se apreciará que las sustancias polícromas usadas en la invención son éteres, tioéteres, amidas o derivados de ácidos carboxílicos. Cada grupo alquilo o alquileo incluye de forma típica hasta 20 o más átomos de carbono y pueden ser cíclicos o acíclicos, saturados o insaturados, alifáticos o aromáticos. Puede ser preferible que un grupo alquilo, por ejemplo, el grupo R y/o Z, incluya insaturación. Además, el grupo Z puede incluir una estructura de diacetileno adicional, de manera que el compuesto sea un dímero. X o Z pueden estar sustituidos, por ejemplo, X está sustituido con $(CO)_n-QZ$, de modo que el compuesto es difuncional.

La presencia del grupo Z tiene el efecto de incrementar la compatibilidad con termoplásticos. Esto puede mejorar la facilidad de procesado y la resistencia a la separación/migración de fases. Si Z incluye un enlace insaturado, por ejemplo $C=C$ o $C\equiv C$, éste puede sufrir reticulación y/o polimerización, bloqueando de este modo la cadena en el estado que está coloreada.

Los ácidos carboxílicos de los cuales derivan los compuestos usados en la invención incluyen compuestos conocidos o pueden prepararse fácilmente por un experto con conocimientos medios en la técnica. Un ejemplo particularmente preferido de dicho ácido es PDA y sus derivados de ácido carboxílico, incluyendo los esteres, tioésteres y amidas.

El compuesto de diacetileno puede comprender otros grupos funcionales conocidos dentro de la química orgánica, tales como alcohol, amino, carbonilo tal como aldehído o cetona, ácido carboxílico o derivado de ácido carboxílico, éter, halógeno, alqueno, alquino, nitro, nitrilo o cualquier tipo de anillo alifático o aromático y similares. Ejemplos preferidos son derivados del grupo alcohol, tales como éteres. Ejemplos particularmente preferidos son grupos derivados de ácido carboxílico, tales como esteres, tioésteres, anhídridos y amidas.

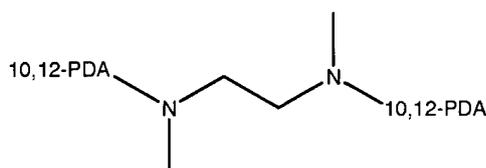
Se prefieren compuestos de diacetileno iniciales que incluyen grupos ácido carboxílico puesto que estos pueden convertirse fácilmente en grupos cloruro de carbonilo mediante reacción con un agente de cloración tal como cloruro de oxalilo o cloruro de tionilo y similares. A continuación, el compuesto intermedio de cloruro de carbonilo puede reaccionar con las especies nucleófilas tales como alcoholes, tioles, aminas o grupos carboxilatos proporcionando el éster, tioéster, amida o compuestos de diacetileno de anhídrido deseados. El éster, tioéster, amida o compuestos de diacetileno del grupo anhídrido resultantes pueden ser monofuncionalizados por reacción del grupo cloruro de carbonilo con una molécula correactante que comprende solo un grupo nucleófilo o la molécula correactante puede comprender al menos dos grupos nucleófilos produciendo un compuesto deseado que comprende más de un resto diacetileno. Son particularmente preferidas las aminas que reaccionan para dar lugar a amidas. Es adecuada cualquier amina primaria, amina secundaria o amina terciaria. La amina puede comprender un nitrógeno nucleófilo tal como 1-aminobutano o propargilamina o, al menos, dos grupos nitrógeno nucleófilo tales como etilendiamina o 1,12-diaminododecano.

Se prefieren de forma más particular los derivados de ácido carboxílico del ácido 10,12-pentacosadiinoico tales como esteres, tioésteres, anhídridos y amidas. Se prefieren de forma aun más particular los derivados de amida que comprenden el grupo $-CONR-$, en el que R es H o cualquier grupo que comprenda al menos un átomo de carbono. Estos pueden producirse haciendo reaccionar ácido 10,12-pentacosadiinoico con un agente de cloración que convierte el grupo del ácido carboxílico en un cloruro de carbonilo seguido de reacción con una amina.

Otros compuestos de diacetileno que pueden usarse para formar compuestos para su uso en la presente invención incluyen, aunque sin quedar limitados a los mismos: ácido 5,7-docosadiinoico, ácido 5,7-dodecadiinoico, ácido 4,6-dodecadiinoico, ácido 5,7-eicosadiinoico, 5,7-eicosadiin-1-ol, ácido 6,8-heneicosadiinoico, ácido 8,10-heneicosadiinoico, ácido 12,14-heptacosadiinoico, ácido 2,4-heptadecadiinoico, ácido 4,6-heptadecadiinoico, 2,4-heptadecadiin-1-ol, ácido 5,7-hexadecadiinoico, ácido 2,10,12-heneicosadiinoico, ácido 10,12-heptacosadiinoico, ácido 10,12-docosadiinoico, ácido 10,12-octadecadiinoico, ácido 10,12-pentacosadiinoico, ácido 10,12-tricosadiinoico, 2,4-hexadiin-1,6-diol, 1,6-bis-(4-metoxifenil)-1,6-difenil-hexa-2,4-diin-1,6-diol, 1,1,1,8,8,8-hexafenil-octa-3,5-diin-2,7-diol, 1,1,6,6-tetraquis-(3-metoxifenil)-hexa-2,4-diin-1,6-diol, 1,1,6,6-tetraquis-bifenil-4-il-hexa-2,4-diin-1,6-diol, 1,1,6,6-tetrafenil-hexa-2,4-diin-1,6-diol, 10,12-pentacosadiin-ol y derivados de los mismos.

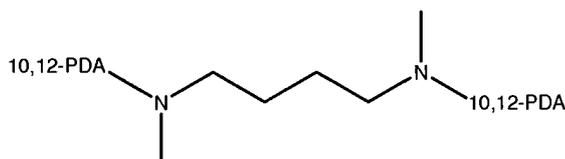
Los compuestos preferidos poseen al menos un grupo derivado de alcohol tal como éter. Los compuestos más preferidos poseen al menos un grupo derivado de ácido carboxílico tal como éster, tioéster, amida o anhídrido. Un ácido específicamente preferido es ácido 10,12-pentacosadiinoico y son particularmente preferidos sus derivados de ácido carboxílico tales como esteres, tioésteres, anhídridos y amidas de ácido 10,12-pentacosadiinoico.

A continuación se muestran algunos ejemplos específicos de sustancias polícromas usadas en la invención:

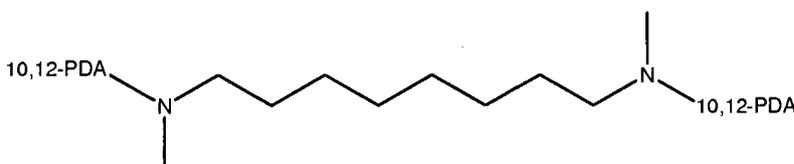


50

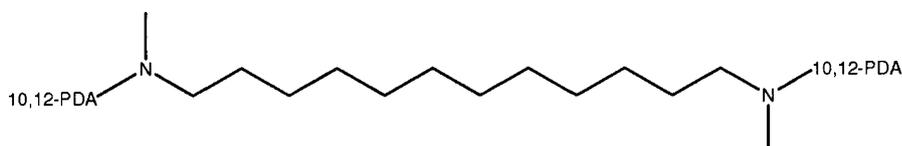
2. Reacción con etilendiamina



3. Reacción con 1,4-diaminobutano

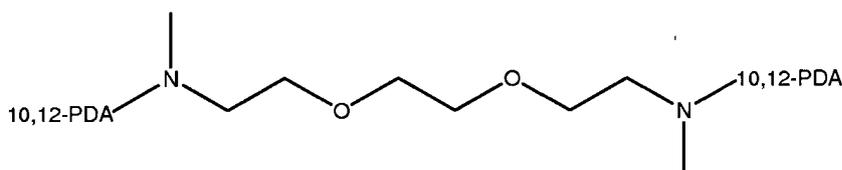


4. Reacción con 1,8-diaminooctano



5

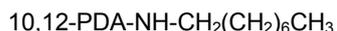
5. Reacción con 1,12-diaminododecano



6. Reacción con bis-etoxietilendiamina



10 7. Reacción con etilamina



8. Reacción con ocilamina



15 9. Reacción con propargilamina

El compuesto de diacetileno puede ser no iónico, bipolar, catiónico o aniónico.

20 Los compuestos preferidos particularmente son aquellos que inicialmente son incoloros o de bajo color visual y se vuelven coloreados tras la irradiación. Son más preferidos aquellos que inicialmente son incoloros o de bajo color visual y se vuelven coloreados tras la irradiación y luego cambiarán a un color, diferente del primero, tras irradiación posterior con el mismo o diferente tipo de radiación.

Se puede usar cualquier tipo de radiación que lleve a cabo las reacciones de cambio de color. Esto incluye radiación láser o no coherente, de banda ancha o monocroma. Tipos de radiación específica incluyen radiación ultravioleta, infrarroja cercana, media o lejana, visible, microondas, rayos gamma, rayos X o de haz de electrones.

25 Son particularmente preferidos los ejemplos que cambian de incoloro o de bajo color visual a coloreado al exponerse a irradiación ultravioleta y luego cambian a un color diferente al primero tras una posterior exposición a irradiación infrarroja.

La irradiación láser es preferida para escribir texto y dibujar diseños directamente en el material termoplástico que comprende los compuestos de la presente invención, puesto que la formación de imágenes por láser puede controlarse convenientemente por computadora con el software adecuado. Sin embargo, también pueden obtenerse

efectos similares haciendo pasar la radiación a través de una máscara antes de que ésta llegue al material termoplástico que comprende los compuestos de la presente invención.

Las sustancias policromas de la presente invención pueden usarse solas o mezcladas con otros tipos de compuestos que sufrirán reacciones de cambio de color tras la irradiación. Ejemplos preferidos de otros tipos de compuestos que sufren reacciones de cambio de color tras la irradiación son aquellos que pertenecen a la categoría de transferencia de carga. Estos son compuestos que son incoloros o de bajo color cuando son neutros pero que desarrollan color cuando adquieren una carga. De forma típica, estos compuestos son bases que comprenden nitrógeno que al ser protonadas forman compuestos coloreados. Ejemplos preferidos son aminas y carbazoles. Estos compuestos se usan a menudo en combinación con una especie generadora de ácido que puede ser iniciada de forma térmica o fotolítica o ambas. Algunos ejemplos adecuados incluyen los dados a conocer en el documento WO2006/051309.

Otros ejemplos preferidos de otros tipos de compuestos que sufren reacciones de cambio de color tras irradiación son los 'leucocolorantes'. Se describen leucocolorantes apropiados en "Dyestuffs and Chemicals for Carbonless Copy Paper" presentado en la Conferencia de Revestimientos (1983, San Francisco, CA págs. 157-165) de la División de Colorantes y Productos Químicos de Ciba-Geigy Corp., Greensboro, NC. Se entiende que los leucocolorantes son incoloros en medios neutros y alcalinos, pero se vuelven coloreados cuando reaccionan con una sustancia ácida o aceptora de electrones. Ejemplos adecuados incluyen compuestos tales como los compuestos de trifenilmetanoftalida, compuestos de azaftalida, compuestos de isoindolftalida, compuestos de vinilftalida, compuestos de espiropirano, compuestos de rodamina lactama, compuestos de lactona y dilactona, azul de benzoil leuco metileno (BLMB), derivados de bis-(p-di-alquiloaminoaril)metano, xantenos, indolilas, auraminas, compuestos de cromenoindol, compuestos de pirrolo-pirrol, compuestos de fluoreno y compuestos de fluorano y bisfluorano, siendo preferidos los compuestos de fluorano. Productos leucocolorantes comerciales particularmente preferidos incluyen la gama Pergascript® de Ciba Speciality Chemicals, Basilea, Suiza y los de Yamada Chemical Co. Ltd, Kyoto, Japón. Otros incluyen los elaborados por Nisso Chemical Co GmbH una filial de Nippon Soda Co. Ltd. Tokio, Japón. Estos compuestos se usan con frecuencia en combinación con especies generadoras de ácidos que pueden ser iniciadas de forma térmica o fotolítica o ambas. Las especies generadoras de ácido particularmente preferidas son las que son termoestables y actúan a través de un mecanismo fotolítico. Un ejemplo preferido de un agente generador de ácido son las sales hexafluorofosfato de triarilsulfonio mezcladas en carbonato de propileno.

La sustancia policroma usada en la presente invención se mezcla con un polímero para formar un material termoplástico. El material termoplástico puede comprender adicionalmente cualquier otro aditivo conocido por los expertos en la técnica tales como aglutinantes, pigmentos, colorantes, resinas, lubricantes, solubilizadores, materiales en forma de partículas, agentes fluorescentes y similares. Particularmente preferidos son agentes opacificadores tales como dióxido de titanio, pigmentos de nacarado y agentes fluorescentes. También pueden usarse absorbedores de la radiación. La exposición del material termoplástico que comprende los compuestos de diacetileno de la presente invención a la irradiación producirá una reacción de cambio de color que puede usarse para crear texto, diseños, dispositivos u otras imágenes y efectos.

Ejemplos de materiales termoplásticos en los cuales pueden incorporarse los materiales policromos de la presente invención son: Acrilonitrilo butadieno estireno (ABS), acrílico, celuloide, acetato de celulosa, etileno-acetato de vinilo (EVA), etileno-alcohol vinílico (EVAL), plásticos fluorados (PTFE, que incluye FEP, PFA, CTFE, ECTFE, ETFE), ionómeros, Kydex®, una marca registrada de una aleación de acrílico/PVC, polímero de cristal líquido (LCP), poliacetal (POM o acetal), poliacrilato (acrílico), poliacrilonitrilo (PAN o acrilonitrilo), poliamida (PA o nylon), poliamida-imida (PAI), poliariétercetona (PAEK o cetona), polibutadieno (PBD), polibutileno (PB), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de ciclohexileno dimetileno) (PCT), policarbonato (PC), polihidroxialcanoatos (PHA), policetona (PK), poliéster, polietileno (PE) incluyendo versiones de baja densidad (LDPE) y alta densidad (HDPE), poliéter étercetona (PEEK), poliéter imida (PEI), poliéter sulfona (PES)- véase polisulfona, polietileno clorado (PEC), poliimida (PI), poli(ácido láctico) (PLA), polimetilpenteno (PMP), poli(óxido de fenileno) (PPO), poli(sulfuro de fenileno) (PPS), poliftalamida (PPA), polipropileno (PP), poliestireno (PS), polisulfona (PSU), poli(cloruro de vinilo) (PVC), poli(cloruro de vinilideno) (PVDC), Spectralon®. Las más preferidos son las poliolefinas y, en particular, polietileno, poli(tereftalato de etileno), polipropileno o mezclas de los mismos.

Preferiblemente, el material termoplástico usado en la presente invención comprende: de 90 % a 99,99 % en peso del polímero; de 0,01 % a 10 % en peso de la sustancia policroma; y opcionalmente otros aditivos (tales como los aditivos descritos en la presente memoria).

La sustancia policroma y/u otras sustancias usadas en la presente invención pueden incorporarse en el material termoplástico usando un proceso de mezcla madre sólida o líquida. Ejemplos adecuados de éstos se proporcionan por Americhem Inc de Cuyahoga Falls, OH, Estados Unidos, Hampton Colours de Stroud, Reino Unido, Riverdale Color de Perth Amboy, NJ, Estados Unidos y ColorMatrix de Berea, OH, Estados Unidos.

Los materiales termoplásticos pueden formarse en formas complejas por diversos procesos, principalmente, procesos de moldeo, procesos de extrusión, etc. En estos procesos, el material termoplástico caliente, de forma típica, hasta una temperatura superior a su temperatura de fusión, T_m , de modo que el material termoplástico puede ser conformado en la forma deseada. Temperaturas de proceso preferidas se encuentran entre aproximadamente 100 °C y 500 °C. En los procesos de moldeo, se dispone un molde, que comprende generalmente dos o más partes que pueden cerrarse para

5 formar una cavidad de moldeo. En los procesos de moldeo por inyección, el material termoplástico es inyectado en la cavidad de moldeo. En procesos de moldeo por soplado, se coloca una preforma o macarrón calentada en el molde y se inyecta aire dentro de la preforma o macarrón de forma que ésta se expande dentro de la cavidad del molde para formar un cuerpo hueco. En procesos de extrusión, se fuerza el material termoplástico calentado a presión a través de una boquilla de extrusión. Muchas variantes sobre estos procesos básicos se practican en la industria, tales como, por ejemplo, el moldeo por inyección - estiramiento - soplado y el moldeo por extrusión - soplado.

10 La resina termoplástica activable por color puede utilizarse para fabricar envases y artículos de varias formas tales como los producidos por los siguientes ejemplos no limitantes: moldeo por soplado, moldeo por extrusión - soplado, moldeo por inyección - soplado, moldeo por estiramiento - soplado, moldeo por inyección - estiramiento - soplado, moldeo por inyección, moldeo por inyección de preformas, sobremoldeo, moldeo por inyección multicapa, extrusión, extrusión de plástico, extrusión de lámina, extrusión de película, recubrimiento por extrusión, extrusión por revestimiento, coextrusión, moldeo por compresión y termoconformado.

15 En un proceso preferido, el material termoplástico se forma primero en fibras, por ejemplo, mediante procesos de extrusión (referidos comúnmente como "hilado"). Las fibras hiladas pueden usarse para preparar hojas de fibras no tejidas que parecen telas o mediante tejido, tejido de punto, etc. Tales hojas tejidas o no tejidas que comprenden material termoplástico tal como se define en la presente memoria son "artículos plásticos" de acuerdo con la presente invención y pueden tratarse seguidamente mediante la etapa de irradiación de la hoja para colorear al menos una región de la hoja. De esta manera, se pueden conseguir diversos efectos que incluyen texto, diseños, dispositivos u otras imágenes y efectos tales como tiras o motas de color en hojas tejidas o no tejidas.

20 En un proceso particularmente preferido, se usa coextrusión para formar un artículo a partir de dos o más termoplásticos. Usar un proceso de coextrusión permite incorporar sustancia policroma solo en una de las capas coextrudidas o en más de una, pero no todas las capas coextrudidas. Esto permite conseguir el procedimiento de la presente invención usando menos sustancia policroma de la que sería necesaria si la sustancia policroma estuviera distribuida de modo uniforme por toda una capa individual del material termoplástico ofreciendo así la oportunidad de ahorrar en costos.

30 Estos procesos son útiles para la formación de envases y elementos de envases que pueden ser envases primarios, envases secundarios y/o envases adicionales. Realizaciones de envases ejemplo incluyen cajas de plástico, bolsas, bolsitas, latas, botellas, envases que se apoyan boca abajo, botes, envases blíster, envases tipo bisagra y combinaciones de los mismos. El envase primario incluye cualquier recipiente, incluyendo su cierre, bomba, tapón, pico, asa, tapa, cubierta, ventanas de película plástica. El envase secundario incluye cualquier material adicional que se asocie con el envase primario, tal como, por ejemplo, un recipiente tal como una caja o funda polimérica o envoltura/cubierta que rodea, contiene o está en contacto, al menos parcialmente, con el envase primario. La composición activable por color puede adoptar además la forma de una etiqueta u otro elemento de envase que puede ser fijada al propio producto de consumo, material publicitario que esté relacionado con el producto de consumo y/o envase del producto de consumo. Estos elementos de envase, que comprenden los compuestos de diacetileno usados en la presente invención son particularmente adecuados para su uso en productos de consumo de gran rotación tales como productos para el cuidado del hogar y personal, puesto que puede grabarse cualquier dato en el recipiente o cierre más tarde corriente abajo. Estos compuestos de la presente invención también pueden producir múltiples colores sin necesidad de mezclas multicomponentes y el usuario puede elegir qué color desea sencillamente controlando la irradiación. La exposición de la parte que comprende los compuestos de diacetileno usados en la presente invención a irradiación dará lugar a una reacción de cambio de color que puede usarse para crear texto, diseños, dispositivos u otras imágenes y efectos tales como tiras o motas de color. De forma alternativa o adicional, los compuestos de diacetileno pueden ser distribuidos de forma selectiva en lugar de ser distribuidos de forma homogénea en el material termoplástico para poder lograr los efectos deseados.

45 Pueden usarse efectos de superficie para complementar o mejorar los efectos de color generados por la presente invención. Por ejemplo, parte o toda la superficie del artículo coloreado puede gofrarse, hacerse rugosa o perfilarse.

50 El termoplástico que comprende las sustancias policromas y/u otras sustancias usadas en la presente invención pueden comprender adicionalmente otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica del procesado de termoplásticos. Son particularmente preferidos los agentes opacificadores tales como el dióxido de titanio, los pigmentos de nacarado y agentes fluorescentes y absorbedores de la radiación tales como absorbedores de UV y NIR. Otros aditivos incluyen agentes de recalentamiento, aditivos de deslizamiento, antioxidantes, estabilizadores frente a la luz y el calor, desactivadores metálicos, estabilizadores de PVC, plastificantes, lubricantes, auxiliares de procesado de PVC, modificadores de impacto, retardantes de la llama, agentes antiestáticos, blanqueadores fluorescentes, bioestabilizadores, antimicrobianos, agentes de soplado químicos, agentes de nucleación de peróxidos orgánicos, agentes antiacetaldehído, barreras de oxígeno, barreras de dióxido de carbono, auxiliares de procesado, estabilizadores y HALS.

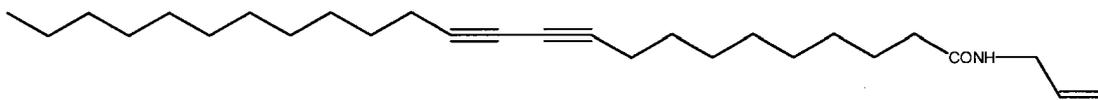
55 Los siguientes Ejemplos 1, 2 y 6 hasta el 17 ilustran la invención.

EJEMPLOS

Ejemplo de referencia 1 - Compuesto de monoamida diacetileno 1

5 Se disolvió ácido 10,12-pentacosadiinoico (de GFS Chemicals, 8,0 g) en diclorometano (150 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta solución se añadió cloruro de oxalilo (de Aldrich, 6,0 g) seguido de la adición de 10 gotas de DMF. La mezcla de reacción se agitó entonces a 20 °C durante 4 horas.

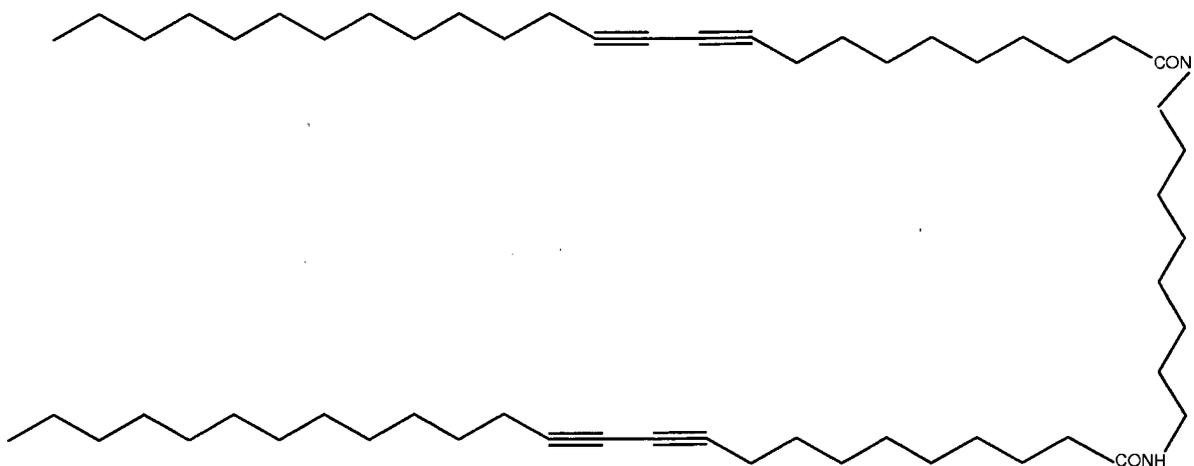
10 Se añadió propargilamina (de GFS Chemicals, 1,27 g) disuelta en solución acuosa de hidróxido sódico al 10 % (50 g) a la mezcla de reacción de cloruro de ácido 10,12-pentacosadiinoico durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó agitar a continuación durante 30 minutos a 20 °C. A continuación, se dejó que se separaron las fases de la mezcla de reacción durante la noche. La fase DCM inferior se retiró entonces y se colocó en un congelador durante la noche. El precipitado resultante se recogió usando filtración a vacío y se secó en un horno a 40 °C.



Ejemplo de referencia 2 - Compuesto de bisamida diacetileno 2

15 Se disolvió ácido 10,12-pentacosadiinoico (de GFS Chemicals, 8,0 g) en diclorometano (150 ml) bajo una atmósfera de nitrógeno. A esta solución, se añadió cloruro de oxalilo (de Aldrich, 6,0 g) seguido de la adición de 10 gotas de DMF. A continuación, se agitó la mezcla de reacción a 20 °C durante 4 horas.

Se añadió 1,8-diaminooctano (de GFS Chemicals, 1,58 g) disuelto en una solución acuosa de hidróxido sódico al 10 % (50 g) a la mezcla de reacción del cloruro de ácido 10,12-pentacosadiinoico durante 10 minutos. La mezcla de reacción se dejó agitar a continuación durante 30 minutos a 20 °C. El precipitado resultante se recogió por filtración a vacío y se secó en un horno a 40 °C.



20 Ejemplo 3 - Aplicación del compuesto 1 a un sustrato usando una técnica de estucado superficial.

Se formuló una tinta que comprende:

- (i) Compuesto 1 5 g
- (ii) Una solución al 15 % de Elvacite 2028®
(de Lucite International, un copolímero de metacrilato de bajo peso molecular) en MEK 95 g

La formulación de tinta se molió durante 10 minutos usando un molino Eiger-Torrance® de microesferas de 50 ml.

25 Se extendió la tinta sobre un papel de fotocopia y sobre película blanca de PET HiFi® de 50 µm para dar un peso de estuco de aproximadamente 3 a 6 g/m².

Ambos sustratos estucados eran inicialmente blancos y se volvieron azules al ser expuestos a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del sustrato estucado a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo, luego naranja y luego a amarillo.

- 5 Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W, conectado a un ordenador personal (PC) compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el sustrato estucado. Estas imágenes podrían producirse en un color o en varios colores dependiendo de la fluencia aplicada.

Ejemplo 4 - Aplicación del compuesto 2 a un sustrato usando una técnica de estucado superficial

Se formuló una tinta que comprende:

- | | |
|--|------|
| (i) Compuesto 2 | 5 g |
| (ii) Una solución al 15 % de Elvacite 2028®
(de Lucite International, un copolímero de metacrilato de bajo peso molecular) en MEK | 95 g |

- 10 La formulación de tinta se molió durante 10 minutos usando un molino Eiger-Torrance® de microesferas de 50 ml.

Se extendió la tinta sobre un papel de fotocopia y sobre película blanca de PET HiFi® de 50 µm para dar un peso de estuco de aproximadamente 3 a 6 g/m².

- 15 Ambos sustratos estucados eran inicialmente blancos y se volvieron azules al ser expuestos a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del sustrato estucado a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W, conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el sustrato estucado.

- 20 Ejemplo 5 - Aplicación de ácido 10,12-pentacosadiinoico a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección

Se mezcló ácido 10,12-pentacosadiinoico con polipropileno Borealis® HG 385 MO (150 g). A continuación, la mezcla se modeló por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 220 °C.

- 25 La pieza resultante, un cierre, era inicialmente incolora y de un azul muy tenue al ser expuesto a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de azul muy tenue a un rojo muy tenue.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto muy tenue y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

Ejemplo 6 - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección

- 30 El compuesto 1 (1,5 g) se mezcló con polipropileno Borealis® HG 385 MO® (150 g). A continuación, la mezcla se modeló por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 220 °C.

- 35 La pieza resultante, un cierre, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

Los colores obtenidos con el compuesto 1 fueron más intensos que los obtenidos con la misma cantidad de ácido 10,12-pentacosadiinoico.

- 40 Ejemplo 7 - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección con dióxido de titanio

Como en el Ejemplo 6 pero con la adición de dióxido de titanio (1 %).

El cierre resultante era inicialmente blanco y se volvió azul al ser expuesto a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

- 5 Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

Ejemplo 8 - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por extrusión-soplado

Se mezcló el compuesto 1 (1,5 g) con polietileno Hastalen® ACP5831 D (150 g). A continuación, la mezcla se moldeó por extrusión-soplado usando una máquina de moldeo por extrusión-soplado ajustada a 190 °C.

- 10 La pieza resultante, un envase de botella, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

- 15 Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la botella.

Ejemplo 9 - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por extrusión-soplado con dióxido de titanio

Como en el Ejemplo 6 pero con la adición de dióxido de titanio (1 %).

- 20 La botella resultante era inicialmente blanca y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

- 25 Ejemplo 10 - Aplicación del compuesto 2 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección

Se mezcló el compuesto 2 (1,5 g) con polipropileno Borealis® HG 385 MO (150 g). A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 220 °C.

- 30 La pieza resultante, un cierre, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

Los colores obtenidos con el compuesto 2 fueron mucho más intensos que los obtenidos con la misma cantidad de 10,12-PDA.

- 35 Ejemplo 11 - Aplicación del compuesto 2 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección con dióxido de titanio

Como en el Ejemplo 10 pero con la adición de dióxido de titanio (1 %).

- 40 El cierre resultante era inicialmente blanco y se volvió azul al ser expuesto a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

Ejemplo 12a - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección

- 45 Se mezcló el compuesto 1 (1,5 g) con Polipropileno Borealis® HG 385 MO (150 g). A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 220 °C.

La pieza resultante, una preforma de botella, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición de la preforma a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la preforma.

Ejemplo 12b - Moldeo por soplado y estiramiento de las preformas preparadas en el Ejemplo 12a en botellas

5 Se moldearon las preformas de polipropileno preparadas en el Ejemplo 12a por soplado y estiramiento en botellas. Esto se realizó con preformas tanto coloreadas como sin colorear. En cada caso, las áreas sin colorear de las botellas resultantes se volvieron azules al ser expuestas a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición de la botella a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo.

10 Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la botella.

Ejemplo 13a - Aplicación del compuesto 2 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección

Se mezcló el compuesto 2 (1,5 g) con Polipropileno Borealis® HG 385 MO (150 g). A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 220 °C.

15 La pieza resultante, una preforma de botella, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición de la preforma a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la preforma.

20 Ejemplo 13b - Moldeo por soplado y estiramiento de las preformas preparadas en el Ejemplo 13a en botellas

25 Se moldearon las preformas de polipropileno preparadas en el Ejemplo 13a por soplado y estiramiento en botellas. Esto se realizó con preformas tanto coloreadas como si colorear. En cada caso, las áreas sin colorear de las botellas resultantes se volvieron azules al ser expuestas a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición de la botella a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la botella.

Ejemplo 14a - Aplicación del compuesto 2 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección

30 Se mezcló el compuesto 2 (1,5 g) con poliéster Melinar® B60 (150 g). A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 280 °C.

La pieza resultante, una preforma de botella, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición de la preforma a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

35 Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la preforma.

Ejemplo 14b - Moldeo por soplado y estiramiento de las preformas preparadas en el ejemplo 14a en botellas

40 Se moldearon las preformas de poliéster preparadas en el Ejemplo 14a por soplado y estiramiento en botellas. Esto se realizó con preformas tanto coloreadas como si colorear. En cada caso, las áreas sin colorear de las botellas resultantes se volvieron azules al ser expuestas a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. La posterior exposición de la botella a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en la botella.

45 Ejemplo 15 - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección en combinación con agentes de transferencia de carga

Se mezcló el compuesto 1 (1,5 g) con polietileno Hastalen® ACP5831 D (150 g), junto con *N*-etil carbazol (1,5 g) trifenilamina (0,5 g) y sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio (50 %) mezcladas en carbonato de propileno (2,0 g).

50 A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 190 °C.

La pieza resultante, un cierre, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

- 5 Tras la exposición prolongada a radiación UV de banda ancha, las áreas incoloras se volvieron inicialmente azules y luego verdes. El calentamiento del cierre incoloro con una pistola térmica y la posterior exposición del cierre caliente a radiación UV de banda ancha dio lugar a la formación de un color verde.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

- 10 Ejemplo 16 - Aplicación del compuesto 1 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección en combinación con un leuco colorante

Se mezcló el compuesto 1 (1,5 g) con polietileno Hastalen® ACP5831 D (150 g), junto con amarillo Y726 Yamada® (0,75 g) y sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio (50 %) mezcladas en carbonato de propileno (1,5 g).

- 15 A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 190 °C.

La pieza resultante, un cierre, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

- 20 Tras la exposición prolongada a radiación UV de banda ancha, las áreas incoloras se volvieron inicialmente azules y luego verdes. El calentamiento del cierre incoloro con una pistola térmica y la posterior exposición del cierre caliente a radiación UV de banda ancha dio lugar a la formación de un color amarillo.

Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

- 25 Ejemplo 17 - Aplicación del compuesto 2 a un termoplástico usando un proceso de moldeo por inyección en combinación con un leuco colorante

Se mezcló el compuesto 2 (1,5 g) con polietileno Hastalen® ACP5831 D (150 g), junto con amarillo Y726 Yamada® (0,5 g) y azul Pergacript® SRB (0,5 g) y sales de hexafluorofosfato de triarilsulfonio (50 %) mezcladas en carbonato de propileno (2,0 g).

- 30 A continuación, la mezcla se moldeó por inyección usando una máquina de moldeo por inyección ajustada a una temperatura de cilindro de 190 °C.

La pieza resultante, un cierre, era inicialmente incolora y se volvió azul al ser expuesta a radiación ultravioleta de banda ancha suministrada por una máquina de curado por UV Jenten®. Una posterior exposición del cierre a radiación infrarroja usando una pistola térmica Bosch® dio lugar a un cambio de color azul a magenta, luego a rojo seguido por naranja y amarillo.

- 35 Tras la exposición prolongada a radiación UV de banda ancha, las áreas incoloras se volvieron inicialmente azules y luego verdes. El calentamiento del cierre incoloro con una pistola térmica y la posterior exposición del cierre caliente a radiación UV de banda ancha dio lugar a la formación de un color verde.

- 40 Se usó un láser UV de 266 nm, 3 W conectado a un PC compatible IBM para escribir texto y dibujar diseños y dispositivos en el cierre.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Procedimiento de procesado de material termoplástico para formar un artículo plástico, en el que el procedimiento comprende la etapa de procesar el material termoplástico a una temperatura mayor que la temperatura de fusión, T_m , del termoplástico, preferiblemente a una temperatura de 100 °C a 500 °C, en el que el material termoplástico comprende polímero y al menos una sustancia polícroma, donde la sustancia polícroma es un diacetileno funcionalizado que tiene la fórmula que tiene la estructura general:



- 10 en la que X es H o alquilo, Y es un grupo alquileo divalente, Q es O, S o NR, R es H o alquilo y Z es H o alquilo, y n es 0 o 1, y comprende además la etapa de irradiar el artículo plástico para colorear al menos una región del artículo plástico.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el polímero es una poliolefina, preferentemente, polietileno, poli(tereftalato de etileno), polipropileno o mezclas de los mismos.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material termoplástico comprende:
 15 de 90 % a 99,99 % en peso del polímero; y
 de 0,01 % a 10 % en peso de la sustancia polícroma.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la etapa de procesado del plástico comprende moldeo por soplado, moldeo por inyección o extrusión.

5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el material termoplástico comprende además uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en agentes opacificadores, agentes de nacarado,
 20 agentes fluorescentes, absorbedores de la radiación, aglutinantes, pigmentos, colorantes, resinas, lubricantes, solubilizadores, materiales en forma de partículas y mezclas de los mismos; preferiblemente, agentes opacificadores, agentes de nacarado, agentes fluorescentes, absorbedores de UV, absorbedores de IR y mezclas de los mismos.

6. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que la sustancia polícroma tiene la fórmula $X-C\equiv C-C\equiv C-Y-COOH$.

7. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que en la sustancia polícroma Q es NR.

- 25 8. Procedimiento según la reivindicación 1 o 7, en el que en la sustancia polícroma, R y/o Z incluye insaturación.

9. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en que el material termoplástico comprende además al menos otra sustancia capaz de cambiar el color tras irradiación.

10. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la otra sustancia es un agente de transferencia de carga.

- 30 11. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que el agente de transferencia de carga es un compuesto que comprende al menos un átomo de nitrógeno.

12. Procedimiento según la reivindicación 11, en el que el agente de transferencia de carga es una amina aromática.

13. Procedimiento según la reivindicación 12, en el que el agente de transferencia de carga es un carbazol.

14. Procedimiento según la reivindicación 9, en el que la otra sustancia es un leuco colorante.

- 35 15. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el material termoplástico comprende además un agente generador de fotoácido.