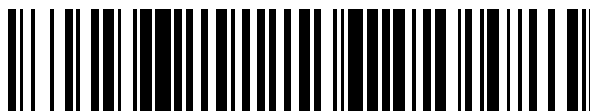


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 585**

51 Int. Cl.:

**C09K 9/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.09.2009 E 09783254 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 2358840**

54 Título: **Composiciones de color cambiante, multicolor, fotoactivas, y dosímetros de UV**

30 Prioridad:

**02.10.2008 US 194959 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**10.04.2013**

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)  
67056 Ludwigshafen, DE**

72 Inventor/es:

**JEGANATHAN, SURULIAPPA GOWDER;  
FORSYTHE, NEIL COLIN WILLIAM;  
LIVOTI, VINCENT y  
TAPLIN, WALTER**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 400 585 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 de color cambiante, multicolor, fotoactivas, y dosímetros de UV

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de los Estados Unidos serie No. 61/194,959 presentada el 2 de octubre de 2008, cuya divulgación se incorpora aquí en su totalidad como referencia.

5 Una composición de color cambiante, multicolor, fotoactivo comprende tanto un material fotocromático y un sistema cromogénico fotosensible provisto el cual sufre una secuencia de cambios de color por exposición a radiación ultravioleta. También se provee un artículo plástico, recubrimiento o formulación de tinta, y un indicador ultravioleta o dosímetro que comprende la composición que cambia de color.

10 Hay muchas razones para monitorear la luz ultravioleta (UV), esto es la luz con longitud de onda por debajo de aproximadamente 400 nm. Los efectos nocivos del componente UV de la luz solar que llega a la tierra, luz con longitudes de onda de aproximadamente 280 a aproximadamente 400 nanómetros, son ampliamente reconocidos y están relacionados con numerosos problemas de salud humana tales como cáncer de piel, cataratas, quemaduras solares, envejecimiento de la piel etc. La luz ultravioleta de origen natural también es responsable por la degradación de una variedad de materiales, incluyendo plásticos, recubrimientos, colorantes etc.

15 Por otro lado, la luz ultravioleta tiene una variedad de usos valiosos en comercio e industria, por ejemplo, los recubrimientos y otros sistemas poliméricos son curados con radiación UV, y las fuentes artificiales de radiación UV se emplean comúnmente en una variedad de campos comerciales.

20 Dado que la luz UV no puede ser vista o detectada fácilmente de alguna otra manera por los sentidos humanos, se han desarrollado dispositivos para monitorear y medir la exposición a radiación ultravioleta. Estos dispositivos pueden alertar simplemente de la presencia de la luz UV, pueden proveer información cualitativa acerca de la intensidad o la cantidad acumulada de irradiación UV a la cual una persona o material ha estado expuesta, o el dispositivo puede medir cuantitativamente la cantidad de exposición a la radiación UV. Estos dispositivos pueden ser utilizados, por ejemplo, para alertar acerca de la cantidad de luz UV potencialmente nociva a la cual una persona o artículo están siendo expuestos, o puede señalar a un fabricante cuanta radiación UV potencialmente útil ha sido aplicada a un recubrimiento o plástico curable con UV.

25 Tal como se utiliza aquí, un indicador de UV es un dispositivo que alerta de la presencia de una intensidad mínima definida de radiación UV; un dosímetro es un dispositivo que indica la cantidad de radiación UV a la cual ha estado expuesto un sujeto. Un dosímetro puede ser semicuantitativo. Por ejemplo, un dosímetro puede contener un indicador que cambia de color cuando se ha encontrado un nivel predeterminado de exposición, o dosis, de radiación UV, o un cambio continuo de color puede estar correlacionado con cantidades específicas de dosis acumulativas de UV.

30 Se conocen los indicadores y dosímetros de UV que usan materiales fotocromáticos. Los materiales fotocromáticos, por ejemplo, colorantes fotocromáticos, cambian de color por exposición a la activación con luz, en este caso luz UV, y frecuentemente revierten al color original cuando se retira la luz activadora. En muchos casos, el material original no activado es incoloro o claro. Puesto que las formas activadas de muchos colorantes fotocromáticos son de alguna manera inestables, la cantidad de degradación del colorante, determinada por ejemplo, mediante un descenso en la intensidad del color de la forma activada, pueden utilizarse como medida de la cantidad de exposición UV. Así, puede prepararse un dosímetro sencillo semicuantitativo utilizando materiales fotocromáticos.

35 Por ejemplo, la Patente de los Estados Unidos 5, 914,197, incorporada aquí en su totalidad como referencia, divulga una banda para la muñeca que comprende un colorante fotocromático reversible en donde la forma de intensidad de color por exposición puede ser utilizada como una medida de la intensidad de la luz UV presente.

40 La Patente de los Estados Unidos 4,705,046, incorporada aquí en su totalidad como referencia, divulga un dispositivo para la medición cualitativa de la radiación UV recibida por la piel el cual consiste de una banda laminar que comprende un material fotocromático y un material de referencia. El material de referencia es de forma adecuada un colorante que coincide cercanamente con el color del material fotocromático después de exposición a una cantidad predeterminada de radiación UV. Se puede establecer visualmente la exposición a radiación UV por una comparación directa de las densidades de color del material fotocromático y del material de referencia durante la exposición a la luz solar.

45 Otros dispositivos similares se encuentran en las patentes de los Estados Unidos Nos. 6,132,681; 6,818, 904; 5,986,273; 5,589,398; 3,787,687, 5,117,116, 4,659,649, 5,296,275, 3,903,423, 5,581,0906 y 734,440, cuyas divulgaciones se incorporan aquí en su totalidad como referencia. La publicación de la solicitud de Patente de los Estados Unidos No. 2001/0019110, 2004/0109789 y 2002/0022008 cuyas divulgaciones se incorporan aquí como referencia en su totalidad; y la WO 2007/137936.

Los materiales cromogénicos también pueden ser usados en dosímetros simples. Los sistemas cromogénicos comprenden un formador de color y un activador. Tales sistemas se encuentran comúnmente en la formación de color sensible a presión. Por ejemplo, se encapsula un activador para evitar el contacto con el formador de color. La presión aplicada rompe la cápsula liberando el activador causando la reacción que da lugar al color.

- 5 También se conocen sistemas cromogénicos los cuales son activados por la luz UV. Por ejemplo, las sales onio, ácidos fotolantes y bases fotolantes y muchos otros activadores sensibles a UV han sido utilizados como formadores de color en una variedad de sistemas comerciales. En estos sistemas, la cantidad de ácido generado, y por lo tanto la cantidad de formación de color, se determina mediante el nivel de la dosis de los UV. Así, puede desarrollarse un sistema donde la cantidad de color desarrollado está relacionada con la dosis UV.
- 10 La Patente de los Estados Unidos 5, 612,541, incorporada aquí en su totalidad como referencia, divulga dosímetros de UV que comprenden un sistema cromogénico. En una realización, un formador de color y un activador de ácido de Lewis encapsulado con pobre estabilidad de color se aplican como una capa a un dosímetro de UV. La presión aplicada libera el ácido de Lewis y se crea un color inicial de tiempo cero. Debido a la inestabilidad de color del ácido de Lewis, la intensidad del color recién formado disminuye sustancialmente con el transcurso de unas pocas horas cuando se expone a la luz solar. En una realización alternativa, se utiliza un sistema cromogénico fotoactivo inicialmente claro el cual cambia a tintes crecientemente más oscuros cuando se expone a la luz UV. Comparando el color del dosímetro de cualquiera de las realizaciones durante o después de la exposición a UV con los colores de una carta de referencia, correlacionadas con la tinción del sistema de color cromogénico después de dosis específicas de UV, se obtiene una medición de la cantidad de exposición a UV.
- 15 El uso de los dosímetros cromogénicos activados por UV en ciertas aplicaciones tales como aplicaciones donde es posible el contacto con la piel, puede complicarse por el uso de fotoactivadores potencialmente nocivos o tóxicos. La WO 2008022952 (equivalente a la solicitud de Patente de los Estados Unidos copendiente No. 12/310,260 la cual se incorpora aquí como referencia), divulga un dosímetro de UV el cual comprende un formador de color y un ácido o base fotolantes en donde el ácido fotolante es un éster de sulfonil oxima.
- 20 Los activadores fotosensibles de un sistema cromogénico también pueden ser extremadamente sensibles y altamente reactivos. Por ejemplo, en el sistema de WO 08022952, puede presentarse un desarrollo completo de color, tal como desde claro a magenta durante 2 minutos bajo radiación UV. Esto puede ser un problema en dosímetros de UV en donde es deseable un cambio más lento tal como en dosímetros utilizados para alertar de la sobreexposición de la piel a la luz solar donde el dispositivo necesita operar durante una o más horas.
- 25 La Patente de los Estados Unidos No. 5, 627,278, incorporada aquí en su totalidad como referencia, divulga que los derivados de fenol pueden ser utilizados como activadores fotosensibles para formadores de color cromogénicos. Los fenoles son ácidos débiles que se convierten en ácidos más fuertes cuando se exponen a la radiación UV y pueden ser utilizados en sistemas cromogénicos fotoactivos. Los activadores de fenol ácidos fotolantes pueden seleccionarse de tal manera que respondan menos a la luz UV y requieren una dosis más alta de UV para efectuar un cambio de color completo, que por ejemplo, el éster de sulfonil oxima anterior.
- 30
- 35

Una dificultad con mucho de los dosímetros de UV sencillos basados en una química particular, por ejemplo, fotocromicos o cromogénicos, es que los cambios de color están relacionados típicamente con los cambios de intensidad de un color individual, por ejemplo, el desarrollo gradual de un color a partir de un sustrato inicialmente claro o el desvanecimiento gradual de un material coloreado a uno claro. Esto puede hacer que una lectura exacta del nivel de dosis sea difícil puede causar en un usuario alguna incertidumbre acerca de si está trabajando.

40

La presente invención provee una composición de cambio de color fotoactiva multicolor que comprende tanto un material fotocromico como un sistema cromogénico fotosensible. La composición tiene la ventaja de la diferencia en la velocidad de formación del color de un material fotocromico orgánico, la velocidad de desaparición de color de un material fotocromico y la velocidad de formación del color del material cromogénico para sufrir una secuencia de cambios de color por exposición al UV. La composición se incorpora fácilmente en, por ejemplo, plásticos y recubrimientos incluyendo tintas. En una realización, se provee un dosímetro de UV el cual por exposición a radiación de UV cambia de color de claro a azul debido al colorante fotocromico, y por exposición continuada a UV, el color azul se desvanece y se forma un color rojo debido a la formación más lenta del sistema cromogénico. En otra realización, se provee un dosímetro de UV, que comprende un pigmento amarillo, un colorante fotocromico y un sistema cromogénico, el cual por exposición a la radiación UV cambia de color de amarillo a verde a rojo. Empleando más de un cambio de color, el dosímetro presente provee una medición de niveles de dosis intermedios y puntos finales más explícitos.

45

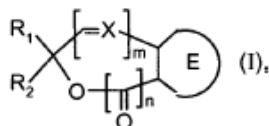
50

La invención provee una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso que cambia de color fotoactiva multicolor que comprende:

A) un polímero orgánico y

B) de aproximadamente 2 a aproximadamente 75% en peso, por ejemplo, desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 60% en peso, con base en el peso total de los componentes A y B, de una composición que cambia de color fotoactiva multicolor que comprende

- 5 a) de 1 a 5 partes en peso de uno o más materiales fotocromicos, tales como un colorante fotocromico organico, por ejemplo, un colorante fotocromico de espiropirano o espirooxazina,
- b) de 1 a 20 partes en peso de uno o más ácidos fenolicos fotolabiles tales como un antioxidante fenolico oculto, por ejemplo un tocoferol o tocotrienol, y
- c) de 1 a 10 partes en peso de uno o más formadores de color cromogenicos sensibles de la formula



10 en donde

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente uno de otro son C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo o C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>heteroarilo, siendo ambos opcionalmente sustituidos por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>aril)amino o halógeno; o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un anillo o sistema de anillo, que comprenden opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo consistente de O, S y N;

15 m y n son cada uno un entero 0 o 1, con la condición de que n es 1 y m es 0;

X es CH o N; y

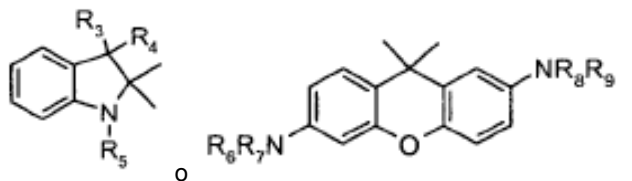
E denota un anillo o sistema de anillo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo o C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>heteroarilo, en donde el anillo o sistema de anillo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo o C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>heteroarilo opcionalmente está sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, NO<sub>2</sub>, CN o halógeno.

20 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> como C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo por ejemplo son fenilo o fenilo sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquioxo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, e.g. metoxo o dimetilamino. Típicamente, cuando tales sustituyentes están presentes están situados en la posición p del anillo fenilo.

R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> como C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>heteroarilo por ejemplo son indol o pirazol, ambos opcionalmente sustituidos con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino y/o halógeno.

25 En donde R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> forman juntos un anillo o sistema de anillo, que comprende opcionalmente heteroátomos, siendo dichos heteroátomos por ejemplo O, N o S, por ejemplo, O y N, típicamente O.

Por ejemplo, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos son



en donde

30 R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> son C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alquilo, por ejemplo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo; típicamente R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son metilo o etilo y R<sub>6</sub>-R<sub>9</sub> son hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo, tales como fenilo, naftilo o antrilo, por ejemplo fenilo, o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquilo, en particular bencilo. Los sustituyentes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo y fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alquilo en los anillos fenilo opcionalmente son sustituidos con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, hidroxilo y/o halógeno.

35 Fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquilo es por ejemplo bencilo, feniletilo, α-metilbencilo, fenilpentilo, fenilhexilo o α,α-dimetilbencilo, frecuentemente bencilo. Fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>alquilo sustituido es sustituido una a cuatro veces, por ejemplo una, dos o tres veces, muy frecuentemente dos o tres veces, típicamente sobre el anillo fenilo.

Halógeno significa fluoro, cloro, bromo, o yodo, por ejemplo, cloro.

- 5  $C_1-C_{24}$ -Alquilo (así como, por ejemplo  $C_1-C_{20}$ -,  $C_1-C_{18}$ -,  $C_1-C_{14}$ -,  $C_1-C_{12}$ -,  $C_1-C_8$ -,  $C_1-C_6$ - o  $C_1-C_4$ alquil) es una cadena alquilo ramificada o no ramificada que contiene ese número de átomos de carbono, que incluyen por ejemplo, metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, sec-, iso-, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, n-nonilo, n-decilo, n-undecilo, n-dodecilo, n-tridecilo, n-tetradecilo, n-pentadecilo, n-hexadecilo, n-heptadecilo, n-octadecilo, n-nonadecilo, n-eicosilo, por ejemplo  $C_1-C_8$ -alquilo incluye metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, sec-, iso-, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, n-heptilo, n-octilo, particularmente preferido  $C_1-C_6$ -alquilo tales como metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, sec-, iso-, tert.-butilo, n-pentilo, n-hexilo, y  $C_1-C_4$ -alquilo incluye metilo, etilo, n-, i-propilo, n-, sec-, iso-, tert.-butilo.

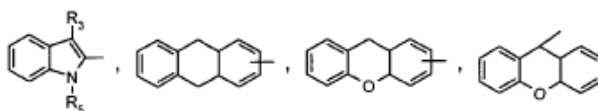
$C_5-C_8$ -Cicloalquilo indica ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, o ciclooctilo, lo más frecuentemente ciclohexilo.

- 10  $C_2-C_{24}$ -Alqueno es una cadena alquilo ramificada o no ramificada que contiene ese número de átomos de carbono que también contiene uno o más dobles enlaces carbono/carbono y incluye por ejemplo, etenilo, n-, i-propenilo, n-, sec-, iso-, tert.-butenilo, n-pentenilo, n-hexenilo, n-heptenilo, n-octenilo, n-nonenilo, n-decenilo, n-undecenilo, n-dodecenilo, n-tridecenilo, n-tetradecenilo, n-pentadecenilo, n-hexadecenilo, n-heptadecenilo, n-octadecenilo, n-nonadecenilo, n-eicosenilo.
- 15 De la misma forma, alcoxi, tales como  $C_1-C_{12}$ -,  $C_1-C_{10}$ -,  $C_1-C_8$ -,  $C_1-C_6$ - o  $C_1-C_4$ -alcoxi es una cadena alquilo ramificada o no ramificada que contiene el número especificado de carbonos los cuales están conectados al resto de los compuestos a través de un átomo de oxígeno e incluye por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi, tert-butiloxi, pentiloxi, hexiloxi, heptiloxi, 2,4,4-trimetilpentiloxi, 2-etilhexiloxi, octiloxi, noniloxi, deciloxi o dodeciloxi, por ejemplo, metoxi, etoxi, propoxi, isopropoxi, n-butiloxi, sec-butiloxi, iso-butiloxi, tert-butiloxi.
- 20 Residuo heterocíclico o sistema de anillo heterocíclico significa un residuo heterocíclico monocíclico o bicíclico opcionalmente sustituido tal como residuos pirrolidino, piperidino, morfolino, benzotiazol, 1,2,4-triazol, imidazol, pirazol, tetrazol, tiazolin-2-tiona, imidazolin-2-tiona, N-metil-imidazolon-2-tiona y 5-(3-fenil-1,3,4-tia-diazol-2(3H)-tiona), 2-piridina, 4-piridina, 3-piridazina, 2-pirimidina, 2-tiazol, 2-tioazolina, 3-(1,2,4-triazol) y 5-(2-mercapto-1,3,4-tiadiazol), naftiridina, purine y pteridina, bencimiazol, benzotriazol, benzoxazolin-2-tiona, 2-benzoxazol, mercaptobenzoxazol,
- 25 mercaptobenzotiazol y quinolinilo.

- Heteroarilo  $C_5-C_{14}$  en el contexto de la presente invención es un anillo aromático o sistema de anillo, que comprende al menos un heteroátomo. El número 5–14 denota el número total de átomos de anillo e incluye tanto átomos de carbono como heteroátomos. Dichos heteroátomos se seleccionan típicamente del grupo consistente de O, S y/o N. Ejemplos de heteroarilo incluyen tienilo, benzo-[b]tienilo, nafto[2,3-b]tienilo, tiantrenilo, dibenzofurilo, cromenilo, xantenilo, tioxantilo,
- 30 fenoxatiinilo, pirrolilo, imidazolilo, pirazolilo, pirazinilo, pirimidinilo, piridazinilo, indolizino, isoindolilo, indolilo, indazolilo, purinilo, quinolizino, isoquinolilo, quinolilo, ftalazinilo, naftiridinilo, quinoxalinilo, quinazolinilo, cinolinilo, pteridinilo, carbazolilo,  $\beta$ -Carbolinilo, fenantridinilo, acridinilo, perimidinilo, fenantrolinilo, fenazinilo, isotiazolilo, fenotiazinilo, isoxazolilo, furazanilo, terfenilo, fluorenilo, fenoxazinilo, 9,10-dioxo-9,10-dihidroantracen-2-ilo, 3-benzo[b]tienilo, 5-benzo[b] tienilo, 2-benzo[b]tienilo, 4-dibenzofurilo, 4,7-dibenzofurilo, 4-metil-7-dibenzofurilo, 2-xantenilo, 8-metil-2-xantenilo, 3-xantenilo, 2-fenoxatiinilo, 2,7-fenoxatiinilo, 2-pirrolilo, 3-pirrolilo, 5-metil-3-pirrolilo, 2-imidazolilo, 4-imidazolilo, 5-imidazolilo, 2-metil-4-imidazolilo, 2-etil-4-imidazolilo, 2-etil-5-imidazolilo, 3-pirazolilo, 1-metil-3-pirazolilo, 1-propil-4-pirazolilo, 2-pirazinilo, 5,6-dimetil-2-pirazinilo, 2-indolizino, 2-metil-3-isoindolilo, 2-metil-1-isoindolilo, 1-metil-2-indolilo, 1-metil-3-indolilo, 1,5-dimetil-2-indolilo, 1-metil-3-indazolilo, 2,7-dimetil-8-purinilo, 2-metoxi-7-metil-8-purinilo, 2-quinolizino, 3-isoquinolilo, 6-isoquinolilo, 7-isoquinolilo, 3-metoxi-6-isoquinolilo, 2-quinolilo, 6-quinolilo, 7-quinolilo, 2-metoxi-3-quinolilo, 2-metoxi-6-quinolilo, 6-ftalazinilo, 7-ftalazinilo, 1-metoxi-6-ftalazinilo, 1,4-dimetoxi-6-ftalazinilo, 1,8-naftiridin-2-ilo, 2-quinoxalinilo, 6-quinoxalinilo, 2,3-dimetil-6-quinoxalinilo, 2,3-dimetoxi-6-quinoxalinilo, 2-quinazolinilo, 7-quinazolinilo, 2-dimetilamino-6-quinazolinilo, 3-cinolinilo, 6-cinolinilo, 7-cinolinilo, 3-metoxi-7-cinolinilo, 2-pteridinilo, 6-pteridinilo, 7-pteridinilo, 6,7-dimetoxi-2-pteridinilo, 2-Carbazolilo, 3-carbazolilo, 9-metil-2-carbazolilo, 9-metil-3-carbazolilo,  $\beta$ -carbolin-3-ilo, 1-metil- $\beta$ -carbolin-3-ilo, 1-metil- $\beta$ -Carbolin-6-ilo, 3-fenantridinilo, 2-acridinilo, 3-acridinilo, 2-perimidinilo, 1-metil-5-perimidinilo, 5-fenantrolinilo, 6-fenantrolinilo, 1-fenazinilo, 2-fenazinilo, 3-isotiazolilo, 4-isotiazolilo, 5-isotiazolilo, 2-fenotiazinilo, 3-fenotiazinilo, 10-metil-3-fenotiazinilo, 3-isoxazolilo, 4-isoxazolilo, 5-isoxazolilo, 4-metil-3-furazanilo, 2-fenoxazinilo y 10-metil-2-fenoxazinilo.

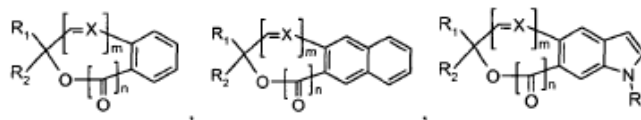
$C_1-C_{12}$ Dialquilamino denota  $(C_1-C_{12}alquil)_2N$ -,  $C_1-C_{12}$ alquilamino es  $(C_1-C_{12}alquil)-NH$ -, en donde el  $C_1-C_{12}$ alquilo se define como se indicó anteriormente.

- 50 El término "sistema de anillos" se refiere a un número de anillos carbocíclicos o heterocíclicos, los cuales están condensados, siendo dichos anillos similares o diferentes, por ejemplo:

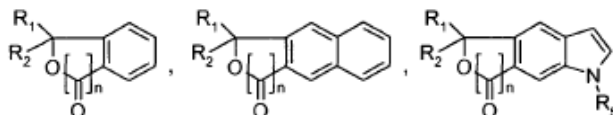


etc.

Por ejemplo, el formador de color cromogénico es de las siguientes fórmulas:



etc, por ejemplo:

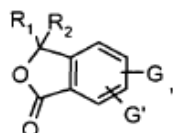


5

etc.

Es obvio que los formadores de color en donde las estructuras como las mostradas arriba son modificadas por sustituyentes específicos o anillos adosados también son adecuados en el contexto de la presente invención.

Por ejemplo, el compuesto de la fórmula I es un compuesto de la fórmula



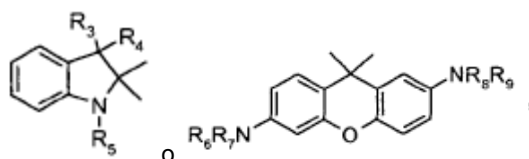
10

en donde

G y G' son independientemente H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, NO<sub>2</sub>, CN o halógeno, R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son seleccionados de fenilo, fenilo sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, fenilo sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, indol, indol sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, y/o halógeno, pirazol y pirazol sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino y/o halógeno,

15

o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un anillo o sistema de anillo seleccionado de



en donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> son C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alquilo, por ejemplo

C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo, típicamente R<sub>3</sub> y R<sub>4</sub> son metilo o etilo, y R<sub>6</sub>-R<sub>9</sub> son hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo, tales como fenilo, naftilo o antrilo, o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquilo, en particular bencilo, en donde los anillos aromáticos de los sustituyentes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo y fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alquilo son opcionalmente sustituidos con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, hidroxilo y/o halógeno.

20

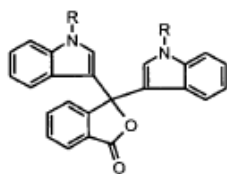
Frecuentemente, el formador de colores de las siguientes fórmulas, en donde R es hidrógeno o alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>:



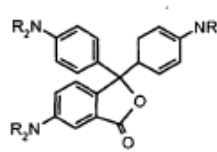
Amino fluorano

Diamino fluorano

25



Bisindolil ftalida



Aminofenil ftalida

El ácido fotolabile b de la invención comprende un fenol, generalmente un fenol oculto tal como un antioxidante fenólico oculto. Un fenol oculto es un compuesto fenólico que porta un sustituyente que no es hidrógeno, típicamente un grupo alquilo, adyacente al hidroxifenólico. Por ejemplo, antioxidantes fenólicos ocultos están descritos en la solicitud de Patente publicada de los Estados Unidos No. 2007/0050927, páginas 6-11, la cual se incorpora aquí como referencia e incluye compuestos de las siguientes clases:

Monofenoles alquilados, alquiltimetilfenoles, hidroquinonas, hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, alquilenbisfenoles, malonatos hidroxibencilados, compuestos de hidroxibencilo aromáticos, ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxifenil-3-metilfenil)propiónico, ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, o ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo acético, y amidas del ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico.

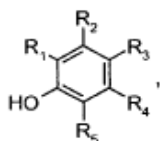
Por ejemplo, un antioxidante fenólico oculto útil como fotosensibilizador en la presente composición puede ser seleccionado de:

- 15 • monofenoles alquilados los cuales incluyen, por ejemplo 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-etilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-n-butilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-isobutilfenol, 2,6-diciclohexil-4-etilfenol, 2-( $\alpha$ -metilciclohexil)-4,6-dimetilfenol, 2,6-dioctadecil-4-metilfenol, 2,4,6-riciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles los cuales 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;
- 20 • hidroquinonas e hidroquinonas alquiladas las cuales incluyen, por ejemplo, 2,6-di-tert-butil-4-etoxifenol, 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-hidroxifenilo estearato, bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) adipato;
- 25 • alquildenbisfenoles los cuales incluyen, por ejemplo, 2,2'-metilenebis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenebis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenebis-[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenebis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenebis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenebis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenebis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenebis[6-( $\alpha$ , $\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenebis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilenebis(6-tert-butil-2-metilfenol), 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxifenil-2-metilfenil) butano, 2,6-bis(3-tert-butil-5-metil-2-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxifenil-2-metilfenil) butano, 1,1-bis(5-tert-butil-4-hidroxifenil-2-metilfenil)-3-n-dodecilmercaptobutano, etilen glicol bis[3,3-bis(3-tert-butil-4-hidroxifenil)butirato], bis(3-tert-butil-4-hidroxifenil-5-metilfenil)diclo-pentadieno, bis[2-(3'-tert-butil-2-hidroxifenil-5-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil]tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil) butano, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propano, 2,2-bis-(5-tert-butil-4-hidroxifenil-2-metilfenil)-4-n-dodecilmercaptobutano, 1,1,5,5-tetra-(5-tert-butil-4-hidroxifenil-2-metilfenil)pentano;
- compuestos de bencilo los cuales incluyen, por ejemplo, 3,5,3',5'-tetra-tert-butil-4,4'-dihidroxi-di-bencil éter;
- 35 • malonatos hidroxibencilados los cuales incluyen, por ejemplo, dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)-malonato, di-octadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxifenil-5-metilbencil)-malonato, di-odecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato;
- compuestos de hidroxibencilo aromáticos los cuales incluyen, por ejemplo 1,3,5-tris-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno, 1,4-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-2,3,5,6-tetrametilbenceno, 2,4,6-tris(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)fenol;
- 40 • malonatos hidroxibencilados los cuales incluyen, por ejemplo dioctadecil-2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-2-hidroxibencil)-malonato, di-octadecil-2-(3-tert-butil-4-hidroxifenil-5-metilbencil)-malonato, di-odecilmercaptoetil-2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)-malonato, bis[4-(1,1,3,3-tetrametilbutil)fenil]-2,2-bis(3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencil)malonato;
- 45 • bencilfosfonatos los cuales incluyen, por ejemplo dimetil-2,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dietil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfonato, dioctadecil-5-tert-butil-4-hidroxifenil-3-metilbencilfosfonato, la sal de calcio del monoetil éster del ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxibencilfosfónico;

- acilaminofenoles que incluyen, por ejemplo, anilida del ácido 4-hidroxi-láurico, anilida del ácido 4-hidroxi-esteárico, 2,4-bis-octilmercapto-6-(3,5-tert-butil-4-hidroxianilino)-s-triazina y octil-N-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)-carbamato;
- ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo, con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilenglicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano;
- ésteres de ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico los cuales incluyen por ejemplo, ésteres con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, tris(hidroxietyl)isocianurato, N,N'-bis(hidroxietyl)oxamida, 3-tiaundecanol, 3-tiapentadecanol, trimetilhexanediol, trimetilolpropano, 4-hidroximetil-1-fosfa-2,6,7-trioxabicyclo[2.2.2]octano;
- ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico los cuales incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono o polihídricos, por ejemplo con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentilo glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, entaeritritol; y
- ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil acético los cuales incluyen, por ejemplo, ésteres con alcoholes mono o polihídricos por ejemplo, con metanol, etanol, octanol, octadecanol, 1,6-hexanediol, 1,9-nonanediol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol.

Ejemplos particulares son compuestos seleccionados de 2,6-di-tert-butil-4-metilfenol, 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-diocta-decil-4-metilfenol, 2,4,6-triciclohexilfenol, 2,6-di-tert-butil-4-metoximetilfenol, nonilfenoles los cuales 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, 2,2'-metilenebis(6-tert-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenebis(6-tert-butil-4-etilfenol), 2,2'-metilenebis-[4-metil-6-( $\alpha$ -metilciclohexil)fenol], 2,2'-metilenebis(4-metil-6-ciclohexilfenol), 2,2'-metilenebis(6-nonil-4-metilfenol), 2,2'-metilenebis(4,6-di-tert-butilfenol), 2,2'-etilidenebis(4,6-di-tertbutilfenol), 2,2'-etilidenebis(6-tert-butil-4-isobutilfenol), 2,2'-metilenebis[6-( $\alpha$ -metilbencil)-4-nonilfenol], 2,2'-metilenebis[6-( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)-4-nonilfenol], 4,4'-metilenebis(2,6-di-tert-butilfenol), 4,4'-metilenebis-(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-hidroxibencil)-4-metilfenol, 1,1,3-tris(5-tert-butil-4-hidroxi-2-metilfenil)butano, etilen glicol bis[3,3-bis(3-tert-butil-4-hidroxifenil)butirato], bis[2-(3'ert-butil-2-hidroxi-5-metilbencil)-6-tert-butil-4-metilfenil]-tereftalato, 1,1-bis-(3,5-dimetil-2-hidroxifenil)butano, 2,2-bis-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propano y ésteres de ácido  $\beta$ -(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ácido  $\beta$ -(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico o ácido 3,5-ditert-butil-4-hidroxifenilo acético con metanol, etanol, n-octanol, i-octanol, octadecanol, 1,6-hexanodiol, 1,9-nonanodiol, etilen glicol, 1,2-propanodiol, neopentil glicol, tiodietilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, pentaeritritol, trimetilhexanediol o trimetilolpropano.

El fenol es frecuentemente un compuesto de la fórmula



en donde

$R_1, R_2, R_3, R_4$  y  $R_5$  son independientemente uno de otro hidrógeno, O-R, O-CO-R, COOR,

$C_1$ - $C_{24}$ -alquilo,  $C_2$ - $C_{24}$ -alqueno, arilo, por ejemplo fenilo o fenilo sustituido una a tres veces con  $C_1$ - $C_8$ alquilo, alquilo o alqueno que puede ser interrumpido una o más veces por uno o más carbonilo, carbonilo oxi o átomo de oxígeno y alquilo, alqueno, alquilo interrumpido, alqueno interrumpido o arilo puede ser sustituido una o más veces por uno o más  $C_1$ - $C_8$  alquilo, halógeno, O-R, O-CO-R, (CO)R, COOR, o

cualesquiera dos de los adyacentes  $R_1, R_2, R_3, R_4$  y  $R_5$  pueden formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 o 6 miembros anillo carbocíclico o heterocíclico que puede ser sustituido una o más veces por uno o más, O-R, O-CO-R, COOR,  $C_1$ - $C_{24}$ -alquilo,  $C_2$ - $C_{24}$ -alqueno, arilo,

en donde R is hidrógeno,  $C_1$ - $C_{24}$ -alquilo,  $C_2$ - $C_{24}$ -alqueno, arilo, por ejemplo fenilo o fenilo sustituido una a tres veces con  $C_1$ - $C_8$ alquilo, o  $C_1$ - $C_{24}$ -alquilo o  $C_2$ - $C_{24}$ -alqueno los cuales son interrumpidos una o más veces por carbonilo,



carboniloxi o átomo de oxígeno y/o sustituido una o más veces con uno o más halógeno, hidroxilo, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxycarbonilo, o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> carbonilalcoxi.

Típicamente al menos uno de R<sub>1</sub> y R<sub>5</sub> son diferentes a hidrógeno, por ejemplo metilo, dodecilo o t-butilo.

Por ejemplo, R<sub>1</sub> es alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>,

- 5 R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente uno de otro hidrógeno, O-R, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, alquilo que puede ser interrumpido una o más veces por uno o más átomos de oxígeno y/o sustituido uno o más veces por uno o más halógenos, O-R, O-CO-R, (CO)R, COOR,

o,

- 10 cualquiera de los dos R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> adyacentes pueden formar un anillo carboxicíclico o heterocíclico de 5 o 6 miembros, anillos carboxicíclicos o heterocíclicos que pueden estar sustituidos una o dos veces por uno o más O-R, O-CO-R, COOR, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo,

en donde R es hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno, o C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo o C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno interrumpido una o más veces con átomos de oxígeno y / o sustituido una o más veces por uno o más halógeno, hidroxilo, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxycarbonilo, o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> carbonilalcoxi.

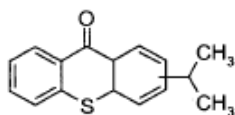
- 15 En una realización particular, el ácido fotolatente de la invención es un tocoferol, por ejemplo α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol y mezclas de los mismos tales como en la vitamina E.

Los fenoles se utilizan como el ácido fotolatente en parte porque no son tan sensibles como muchos otros activadores fotosensibles bien porque son absorbentes de UV relativamente débiles o porque incluso cuando están expuestos a UV los ácidos formados no son particularmente fuertes o, en el caso de fenoles ocultos, no son accesibles cinéticamente.

- 20 Esto ofrece una ventaja adicional cuando se preparan dosímetros que se utilizan para monitorear exposiciones a UV a largo plazo o de baja intensidad en que las formulaciones pueden ser preparadas fácilmente cuyo cambio de color permanece un periodo más largo de tiempo. Ajustando la cantidad de activador fenólico se puede controlar la dosis de UV requerida para cualquier cambio de color predeterminado permitiendo preparar un sistema en donde el material fotocromático puede formar color y luego significativamente desvanecerse antes de que la formación discernible de color del sistema cromogénico sea fácilmente discernible.

Otros ácido fotolaterentes incluyen ácidos carboxílicos tales como derivados del ácido benzoico, vitamina C, etc. Cuando se utilizan los activadores fotosensibles fenólicos o de ácido carboxílico de la invención, no se necesitan otros compuestos fotoiniciadores y típicamente son excluidos.

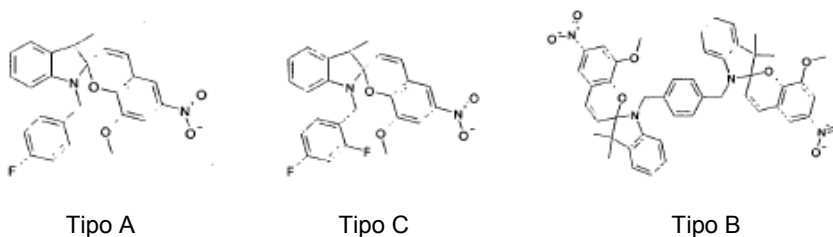
- 30 Se ha encontrado, sin embargo, que la velocidad de cambio de color debida al sistema cromogénico también puede efectuarse mediante la adición de fotosensibilizadores o agentes de transferencia de energía. Muchos de tales compuestos son conocidos y están disponibles comercialmente e incluyen, por ejemplo, tioxantonas y benzofenonas. En un ejemplo, la velocidad de cambio de color fue incrementada significativamente mediante la adición de isopropil tioxantona a un sistema cromogénico que comprende un formador de color de aminofenil ftalida y vitamina E como ácido fotolatente.



- 35 isopropiltioxantona (ITX)

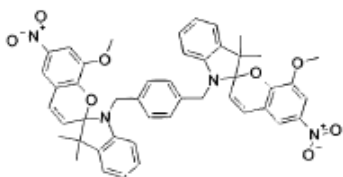
La combinación de los componentes b y c, más cualquier fotosensibilizador o agente de transferencia de energías opcionales, representan el sistema cromogénico fotoactivo comprendido por la invención.

- 40 El material fotocromático (a) comprende típicamente un colorante fotocromático orgánico, por ejemplo, un espiropirano o un colorante fotocromático de espirooxacina, tal como se describió por ejemplo en la solicitud de Patente de los Estados Unidos publica 2007/0172951, cuya divulgación se incorpora aquí como referencia, por ejemplo como un colorante de las fórmulas:



Es obvio que los formadores de color en donde se muestran las estructuras son modificados por sustituyentes específicos o anillos adosados resultando también adecuados en el contexto de la presente invención.

5 En una realización, el material fotocromico es



Más de un colorante fotocromico, formador cromogénico de color o ácido fotolatente puede estar presente en la composición de la invención.

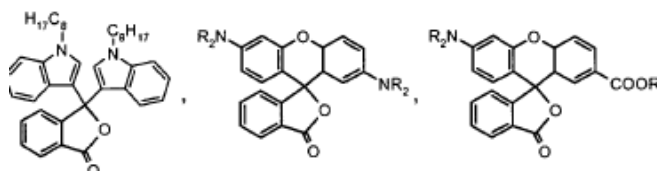
10 Otros colorantes tales como colorantes o pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos también pueden estar presentes en la tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso con cambio de color puesto que no enmascaran completamente los cambios de color de la composición de la invención cuando se exponen a UV.

15 Otros colorantes tales como colorantes o pigmentos orgánicos y pigmentos inorgánicos también pueden estar presentes en un sustrato que está recubierto, impreso sobre o laminado con una tinta, recubrimiento o película plástica que comprende la composición de cambio de color de la invención. En una realización de la invención, se provee un dosímetro en donde la tinta de la invención está impresa en un patrón específico sobre un sustrato que ya contiene un patrón de color que representa el color en el cual la tinta de la invención se convierte después de una dosis específica de radiación.

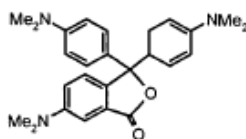
20 Los materiales de las presentes composiciones de cambio de color son todos bien conocidos y pueden ser preparados por medios convencionales tal como se encuentra en la literatura por ejemplo, GB 2, 120,243 y EP-A-0 330 613. Muchos de los componentes están disponibles comercialmente.

Por ejemplo, en una realización particular, la composición cambiante de color fotoactiva multicolor de la invención comprende los siguientes materiales disponibles comercialmente:

- 1) como material fotocromico, el colorante tipo B citado anteriormente,
- 2) como ácido fotolatente, la mezcla de tocoferoles presentes en la vitamina E, y
- 25 3) como el ácido formador de color cromogénico sensible un compuesto de la fórmula



o



- Dependiendo de la respuesta deseada a la dosis UV, esto es, las velocidades de cambio de color debidas a la exposición a UV, los tres componentes de la composición pueden estar presentes en prácticamente cualquier relación. En general sin embargo, la relación en peso del componente c formador color al componente ácido de fotolatente varía desde aproximadamente 1:10 hasta 5:1, por ejemplo desde aproximadamente 1:4 hasta aproximadamente 2:1 o desde aproximadamente 1:2 a 1:1; por ejemplo, 2:1, 1:1, 1:1.2, 1:1.5 y 1:2. La relación del formador de color al ácido fotolatente impacta la velocidad de desarrollo de color desde el sistema cromogénico, cantidades más altas del ácido latente típicamente generan un color más rápido llevando a un desarrollo de color cromogénico completo con niveles de dosis inferiores de UV.
- 5
- 10 En ciertas circunstancias, la adición de un fotosensibilizador o un agente de transferencia de energía incrementarán la velocidad de formación del color cuanto más adición más fenol. Cuando se emplea un fotosensibilizador o agente de transferencia de energía, tal como isopropil tioxantona, la cantidad de fotosensibilizador o agente de transferencia de energía no necesita ser muy grande y típicamente es menor que la cantidad de fenol.
- 15 En una realización de la invención, el material fotocromico del componente a es escogido para cambiar de claro a un color específico rápidamente por exposición a UV, en particular a la luz UV presente en la luz solar, y luego se desvanece por exposición continuada, por ejemplo la formación de color completa y el desvanecimiento toman entre 10 y 120 minutos, por ejemplo, desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 60 minutos. El ácido fotolatente y el formador de color cromogénico se escogen para formar color mucho más lentamente, por ejemplo, desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 300 minutos de exposición a, por ejemplo, la luz UV presente en la luz solar, antes de que ocurra el desarrollo de color completo, por ejemplo, desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 240 minutos, o desde aproximadamente 30 hasta aproximadamente 150 minutos.
- 20 Desde luego, los componentes de la composición de cambio de color no necesitan ser incoloros inicialmente, puesto que pueden cambiar de un color a otro según se requiera.
- 25 En una realización particular, se prepara una tinta que contiene, junto con un aglomerante y los componentes a, b y c de la composición de la invención, un pigmento. Por ejemplo, al aplicar a un sustrato una tinta que comprende una composición de cambio de color como la descrita anteriormente, la cual cambia de incolora a azul a magenta, y un pigmento amarillo, se provee un sustrato recubierto el cual es originalmente amarillo, rápidamente se hace verde por exposición a la luz solar a medida que el material fotocromico se convierte en azul, luego se transforma a rojo a medida que el color azul se desvanece y se forma el color cromogénico magenta.
- 30 Por ejemplo, en la tinta anterior, puede usarse un pigmento amarillo orgánico, tal como Pigmento Amarillo 13, o un pigmento inorgánico, tal como un pigmento de vanadato de bismuto que puede usarse junto con la composición de cambio de color.
- 35 La tinta, recubrimiento o plástico que comprende un polímero orgánico y la composición de cambio de color fotoactiva multicolor comprende desde aproximadamente 25% hasta aproximadamente 98% de polímero orgánico, por ejemplo desde aproximadamente 40% hasta aproximadamente 97% de polímero, por ejemplo, desde aproximadamente 50% hasta aproximadamente 95% del polímero.
- 40 Los polímeros orgánicos incluyen polímeros orgánicos de origen natural y polímeros orgánicos sintéticos. Los polímeros orgánicos de origen natural incluyen, por ejemplo, algodón, viscosa, linaza, lino, rayón, recubrimientos, lana, cachemir, angora, seda, celulosa, goma natural, gelatina o derivados de polímero modificados homológamente por vía química de los mismos, tales como acetatos, propionatos y butiratos de celulosa, éteres de celulosa tales como metil celulosa y también resinas de colofonio y derivados.
- Polímeros orgánicos sintéticos incluyen polímeros termoplásticos, termofijados, elastoméricos o entrecruzados. Por ejemplo, la composición de cambio de color se incorpora fácilmente en artículos plásticos, recubrimientos y tintas que comprenden aglomerantes poliméricos y similares.
- 45 Ejemplos de polímeros termoplásticos, termofijables, elastoméricos, entrecruzados de manera inherentes o entrecruzados, son bien conocidos y están descritos en US 7, 294,287, la cual se incorpora aquí en su totalidad como referencia. Más abajo se da una lista de ejemplos:
1. Polímeros de mono y diolefinas, por ejemplo polipropileno, poliisobutileno, polibuteno-1, poli-4-metilpenteno-1, poliisopreno o polibutadieno y también polimerizados de cicloolefinas, por ejemplo de ciclopenteno o norborneno; y

también polietileno (el cual puede ser opcionalmente entrecruzado), por ejemplo polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de alta densidad de alto peso molecular (HDPE-HMW), polietileno de alta densidad de peso molecular ultra alto (HDPE-UHMW), polietileno de densidad media (MDPE), polietileno de densidad baja (LDPE) y polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), (VLDPE) y (ULDPE).

5 Las poliolefinas, es decir polímeros de monoolefinas, tal como se mencionan a manera de ejemplo en el párrafo precedente, especialmente polietileno y polipropileno, pueden prepararse por diversos procesos, especialmente por los métodos siguientes:

a) por polimerización por radicales libres (usualmente a alta presión y alta temperatura);

10 b) por medio de un catalizador, conteniendo el catalizador usualmente uno o más metales del grupo IVb, Vb, VIb u VIII. Aquellos metales tienen generalmente uno o más ligandos, tales como óxidos, haluros, alcoholatos, ésteres, éteres, aminas, alquilos, alquenos y/o arilos, los cuales pueden ser coordinados en  $\pi$  o  $\sigma$ . Tales complejos metálicos pueden ser libres o estar fijados a vehículos, por ejemplo, cloruro de magnesio activado, cloruro de titanio (III), óxido de aluminio u óxido de silicio. Tales catalizadores pueden ser solubles o insolubles en el medio de polimerización. Los catalizadores pueden ser activos como tales en la polimerización o pueden utilizarse activadores adicionales, por ejemplo, metal  
15 alquilos, hidruros de metal, haluros de metal alquilo, óxidos de metal alquilo u oxanos de metal alquilo, siendo los metales elementos de los grupos Ia, IIa y/o IIIa. Los activadores pueden haber sido modificados, por ejemplo, con grupos adicionales éster, éter, amida o sililo.

20 2. Mezcla de los polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo mezclas de polipropileno o poliisobutileno, polipropileno con polietileno (por ejemplo PP/HDPE, PP/LDPE) y mezclas de diferentes tipos de polietileno (por ejemplo LDPE/HDPE).

3. Copolímeros de mono y diolefinas uno con otro o con otros monómeros de vinilo, 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/buteno-1, copolímeros de propileno/isobutileno, copolímeros de etileno/buteno-1, copolímeros de etileno/hexeno, copolímeros de etileno/metilpenteno, copolímeros de etileno/hepteno, copolímeros de etileno/octeno, copolímeros de propileno/butadieno, copolímeros de isobutileno/isopreno, copolímeros de etileno/acrilato de alquilo, copolímeros de etileno/metacrilato de alquilo, copolímeros de etileno/acetato de vinilo y copolímeros de los mismos con monóxido de carbono o copolímeros de etileno/ácido acrílico y sales de los mismos (ionómeros), y también terpolímeros de etileno con propileno y un dieno, tal como hexadieno, dicitlopentadieno, o etilidennorboreno, también mezclas de tales compuestos uno con otro o con polímeros mencionados bajo 1), por ejemplo copolímeros de polipropileno-etileno/propileno, copolímeros de LDPE-etileno/vinil acetato, copolímeros de LDPE-etileno/ácido acrílico, copolímeros de LLDPE-etileno/acetato de vinilo, copolímeros de LLDPE-etileno/ácido acrílico y copolímeros de polialquilen-monóxido de carbono o copolímeros estructurados aleatoriamente de polialquilen-monóxido de carbono y mezclas de los mismos con otros polímeros, por ejemplo poliamidas.

35 4. Resinas de hidrocarburos (por ejemplo  $C_5$ - $C_9$ ) incluyendo modificaciones hidrogenadas de los mismos (por ejemplo resinas espesantes) y mezclas de polialquilen y almidón.

5. Poliestireno, poli (p-metilestireno), poli ( $\alpha$ -metilestireno).

6. Copolímeros de estireno o  $\alpha$ -metilestireno con dienos o derivados acrílicos, por ejemplo estireno/butadieno, estireno/acrilonitrilo, estireno/alquilo metacrilato, estireno/butadieno/- alquilo acrilato y metacrilato, estireno/anhídrido maleico, estireno/acrilonitrilo/acrilato de metilo; mezclas de resistencia al alto impacto consistentes de copolímeros de estireno y otro polímero, por ejemplo un poli(acrilato), un polímero de dieno o un terpolímeros de etileno/propileno/dieno; y también copolímeros del bloque de estireno por ejemplo estireno/butadieno/estireno, estireno/isopreno/estireno, estireno/etilenbutileno/estireno o estireno/etilenpropileno/estireno.

7. Copolímeros de injerto de estireno o  $\alpha$ -metilestireno, por ejemplo copolímeros de estireno sobre polibutadieno, estireno sobre polibutadieno/estireno o polibutadieno/acrilonitrilo, estireno y acrilonitrilo (o metacrilonitrilo) sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y metilo metacrilato sobre polibutadieno; estireno y anhídrido maleico sobre polibutadieno; estireno, acrilonitrilo y anhídrido maleico o imida de ácido maleico sobre polibutadieno; estireno y imida de ácido maleico sobre polibutadieno, estireno y alquilo acrilatos o alquilo metacrilatos sobre polibutadieno, terpolímeros de estireno y acrilonitrilo sobre etileno/propileno/dieno, estireno y acrilonitrilo sobre polialquilo acrilatos o polialquilo metacrilatos, copolímeros de estireno y acrilonitrilo sobre acrilato/butadieno, y mezclas de los mismos con los copolímeros mencionados bajo 6), tales como los conocidos, por ejemplo, y así denominados polímeros ABS, MBS, ASA o AES.

8. Polímeros que contienen halógeno, por ejemplo policloropreno, goma clorada, copolímero clorado y bromado de isobutileno/isopreno (goma de halobutilo), polietileno clorado o clorosulfonado, copolímeros de etileno y etileno clorado, homo y copolímeros de epíclorohidrina, especialmente polímeros de compuestos de vinilo que contienen halógeno, por

- ejemplo, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, fluoruro de polivinilideno; y copolímeros de los mismos, tales como cloruro de vinilo/cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo/acetato de vinilo o cloruro de vinilideno/acetato de vinilo.
- 5 9. Polímeros derivados de ácidos  $\alpha$ ,  $\beta$ -insaturados y derivados de los mismos, tales como poliácridatos y polimetacrilatos, o polimetil metacrilatos, poliacrilamidas y poliacrilonitrilos modificados resistentes al impacto con acrilato de butilo.
10. Copolímeros de los monómeros mencionados bajo 9) con otro o con otros monómeros insaturados, por ejemplo copolímeros de acrilonitrilo/butadieno, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alquilo, copolímeros de acrilonitrilo/acrilato de alcoxilalquilo, copolímeros de acrilonitrilo/haluro de vinilo o terpolímeros de acrilonitrilo/etacrilato de alquilo/butadieno.
- 10 11. Polímeros derivados de alcoholes insaturados y aminas o sus derivados de acilo o acetales, tales como alcohol polivinílico, acetato, estearato, benzoato o maleato de polivinilo, polivinilbutiral, ftalato de polialilo, polialil melamina; y los copolímeros de los mismos con olefinas mencionadas en el punto 1.
12. Homo y copolímeros de éteres cíclicos tales como polialquilen glicoles, óxido de polietileno, óxido de polipropileno o copolímeros de los mismos con éteres de bisglicidilo.
- 15 13. Poliacetales, tales como polioximetileno, y también aquellos polioximetilenos que contienen comonómeros, por ejemplo óxido de etileno; poliacetales modificados con poliuretanos termoplásticos, acrilatos o MBS.
14. Óxidos y sulfuros de polifenileno y mezclas de los mismos con polímeros de estireno o poliamidas.
15. Poliuretanos derivados de poliéteres, poliésteres y polibutadienos que tienen grupos hidroxilo terminales en un lado y poliisocianatos alifáticos o aromáticos por otro lado, y sus productos iniciales.
- 20 16. Poliamidas y copoliamidas derivados de diaminas y ácidos dicarboxílicos y/o de ácidos aminocarboxílicos o las correspondientes lactamas, tales como poliamida 4, poliamida 6, poliamida 6/6, 6/10, 6/9, 6/12, 4/6, 12/12, poliamida 11, poliamida 12, poliamidas aromáticas derivadas de m-xileno, diamina y ácido adípico, poliamidas preparadas a partir de hexametildiamina y ácido iso y/o tereftálico y opcionalmente un elastómero como modificado, por ejemplo poli-2,4,4-trimetilhexametileno tereftalamida o poli-m-fenileno isoftalamida. Los copolímeros del bloque de las poliamidas antes mencionadas con poliolefinas, copolímeros de olefinas, ionómeros o elastómeros químicamente enlazados o injertados; o con poliéteres como por ejemplo con polietileno glicol, polipropileno glicol o politetrametileno glicol; también poliamidas o copoliamidas modificadas con EPDEM o ABS; y poliamidas condensadas durante el procesamiento ("sistemas de poliamidas RIM").
- 25 17. Poliureas, poliimididas, poliamidas imidas, polieterimididas, poliesterimididas, polihidantoínas y polibencimidazoles.
- 30 18. Poliésteres derivados de ácidos dicarboxílicos y dialcoholes y/o de ácidos hidroxicarboxílicos o las correspondientes lactonas, tales como tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato de poli-1,4-dimetilolciclohexano, polihidroxibenzoato y también ésteres poliéter de bloque derivado de poliéteres con grupos hidroxilo terminales; y también poliésteres modificados con policarbonatos o MBS.
19. Policarbonatos y carbonatos de poliéster.
- 35 20. Polisulfonas, poliéter sulfonas y poliéter cetonas.
21. Polímeros entrecruzados derivados de aldehídos por un lado y fenoles, urea o melamina por otro lado, tales como resinas fenol-formaldehído, urea-formaldehído y melamina-formaldehído.
22. Resinas alquídicas secantes y no secantes.
- 40 23. Resinas de poliéster insaturadas derivadas de copoliésteres de ácidos dicarboxílicos saturados y no saturados con alcoholes polihídricos, y también compuestos vinílicos como agentes entrecruzantes, y también las modificaciones que contienen halógeno difícilmente combustibles de los mismos.
24. Resinas acrílicas entrecruzables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, por ejemplo de epoxi acrilatos, uretano acrilatos o poliéster acrilatos.
- 45 25. Resinas alquídicas, resinas de poliéster y resinas de acrilato entrecruzadas con resinas de melamina, resinas de urea, isocianatos, isocianuratos, poliisocianatos o resinas epóxicas.

26. Resinas epóxicas entrecruzadas derivadas de compuestos alifáticos, cicloalifáticos, heterocíclicos o aromáticos de glicidilo, por ejemplo, productos de éteres de bisfenol-A-diglicidilo, éteres de bisfenol-F-diglicidilo, que son entrecruzados utilizando endurecedores habituales, por ejemplo, anhídridos o aminas con o sin aceleradores.

5 27. Polímeros naturales, tales como celulosa, goma natural, gelatina o derivados de los mismos polímeros homológamente modificados químicamente, tales como acetatos, propionatos y butiratos de celulosa, y los éteres de celulosa tales como, metil celulosa; y también resinas de colofonio y sus derivados.

10 28. Mezclas (policombinaciones) de los polímeros antes mencionados, 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 termoplástico, PC/PUR termoplástico, 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.

El polímero termoplástico entrecruzado o inherentemente entrecruzado es, por ejemplo, una poliolefina, poliamida, poliuretano, poliacrilato, poliacrilamida, alcohol polivinílico, policarbonato, poliestireno, poliéster, poliacetal o un polímero vinílico halogenado tal como PVC.

15 Las composiciones poliméricas pueden estar, por ejemplo, en la forma de películas, artículos moldeados por inyección, piezas extrudidas, fibras, láminas, fieltros o telas tejidas; también pueden contener formulaciones, tales como recubrimientos decorativos o protectores, pinturas, laminados, tintas, etc. La composición de recubrimiento o formulación de la presente invención puede aplicarse a casi cualquier sustrato orgánico o inorgánico tal como metal, madera, artículos de plástico, otras capas de recubrimiento, papel, telas textiles, etc.

20 Las composiciones poliméricas también pueden comprender otros componentes adicionales tales como antioxidantes, absorbentes de UV, aminas ocultas, fosfitos o fosfonitos, benzofuran-2-onas, tiosinérgicos, estabilizadores de poliamida, estearatos metálicos, agentes nucleantes, agentes de relleno, agentes de refuerzo, lubricantes, emulsificantes, colorantes, pigmentos, dispersantes, otros abrillantadores ópticos, retardantes de llama, agentes antiestáticos, agentes de soplamiento, agentes de elevación y similares, o mezclas de los mismos.

25 Cuando la composición de color de cambio de la presente invención está comprendida en una formulación de recubrimiento, y en el contexto de la presente invención puede observarse una tinta como un tipo de recubrimiento, típicamente está presente un polímero de enlazamiento. Los polímeros de enlazamiento son típicamente polímeros formadores de película que son bien conocidos, artículos comunes de comercio y que pueden ser encontrados por ejemplo en la solicitud de Estados Unidos copendiente No. 11/976,764, cuyas porciones relevantes son incorporadas aquí como referencia.

30 Polímeros de enlazamiento típicos también se encuentran, por ejemplo, en la Ullmann Encyclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 368-426, VCH, Weinheim 1991. En general, este es un enlazante formador de película basado en una resina termoplástica o termofijadora, predominantemente en una resina termofijadora. Ejemplo de las mismas son resinas alquídicas, acrílicas, de acrilamida, de poliéster, estirénicas, fenólicas, de melanina, epoxi, alcoholes polivinílicos, acetatos de polivinilo y poliuretano. Por ejemplo, ejemplos no limitantes de enlazantes de recubrimiento comunes usados en la presente invención incluyen polímeros que contienen silicio, polímeros fluorados, poliésteres insaturados y saturados, poliamidas insaturadas y saturadas, poliimididas, resinas acrílicas entrecruzables derivadas de ésteres acrílicos sustituidos, por ejemplo a partir de epoxiacrilatos, uretano acrilatos, poliéster acrilato, polímeros de acetato de vinilo, alcohol vinílico y vinil amina. Los polímeros enlazantes pueden ser copolímeros, mezclas o composiciones de polímeros.

40 El enlazante puede ser una resina de recubrimiento de superficies que se seca al aire o endurece a temperatura ambiente. Ejemplos de tales enlazantes son nitrocelulosa, acetato de polivinilo, cloruro de polivinilo, resina de poliéster insaturadas, poliacrilatos, poliuretanos, resinas epoxi, resina fenólicas o resinas alquídicas. El enlazante también puede ser una mezcla de diferentes resinas de recubrimiento de superficies y puede ser utilizado junto con un endurecedor y/o acelerador. El enlazante puede ser un enlazante curable por frío o curable por calor; la adición de un catalizador de curado puede ser ventajosa. Catalizadores adecuados que aceleran la curación del enlazante están descritos, por ejemplo, en Ullmann Enciclopedia of Industrial Chemistry, Vol. A18, pp. 469, VCH, Verlagsgesellschaft, Weinheim 1991.

Los polímeros enlazantes pueden ser entrecruzados y las composiciones de recubrimiento pueden contener por lo tanto agentes y catalizadores de entrecruzamiento comunes puesto que no interactúan de manera indeseable con ninguno de los componentes de la composición de cambio de color.

50 Ejemplos de composiciones de recubrimiento que contienen enlazantes específicos son:

1. recubrimientos basados en resinas alquídicas, de acrilato, de poliéster, de poliéter, de epoxi, de carbamato o melamina entrecruzables en frío o caliente o mezclas de tales resinas,

2. recubrimientos de poliuretano de dos componentes basados en resinas de acrilato, poliéster o poliéter que contienen hidroxilo, isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
3. recubrimientos de poliuretano de un componente con base en isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos de bloque los cuales son desbloqueados durante el horneado, si se desea con la adición de una resina de melamina;
- 5 4. recubrimientos de poliuretano de un componente con base en un agente de entrecruzamiento de trisalcocarboniltriácina y una resina que contiene un grupo hidróxido tal como resinas de acrilato, poliéster o poliéter;
5. recubrimientos de poliuretano de un componente con base en uretano-acrilatos alifáticos o aromáticos o poliuretano acrilatos que tienen grupos amina libres dentro de la estructura de uretano y resinas de melamina o resinas de poliéter, si es necesario con catalizadores de curado;
- 10 6. recubrimiento de dos componentes basados en (poli) cetiminas y isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
7. recubrimientos de dos componentes basados en (poli) cetiminas, y una resina de acrilato no saturada o una resina de poliactetoacetato o un éster de metilo con metacrilamidoglicolato;
8. recubrimiento de dos componentes basados en poliacrilatos y poliepóxidos de carboxilo o que contienen amino;
- 15 9. recubrimiento de dos componentes con base en resinas de acrilato que contienen grupos anhídridos y/o un componente polihidroxi o poliamino;
10. recubrimiento de dos componentes basados en anhídrido y poliepóxidos que contienen acrilato;
11. recubrimiento de dos componentes con base en resinas, polioresinas y de acrilato que contienen grupos anhídrido, resinas de acrilato insaturadas o isocianatos, isocianuratos o poliisocianatos alifáticos o aromáticos;
- 20 12. recubrimiento de dos componentes con base en poliacrilatos y polimalonatos insaturados;
13. recubrimientos basados en poliacrilato termoplástico sobre resinas de acrilato termoplástico o resinas de acrilato externamente entrecruzadas en combinación con resinas de melamina eterificadas;
14. sistemas de pintura con base en resinas de acrilato modificadas con siloxano o modificadas con flúor; y
15. poliacrilamidas y poliacrilatos.
- 25 La composición de recubrimiento también puede comprender componentes adicionales específicos para aplicaciones de recubrimiento tal como se encuentran en Ullmann Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 429-471, VCH, Weinheim 1991.
- 30 Las composiciones de recubrimiento pueden comprender un solvente, esto es, agua, un solvente orgánico o mezcla de solventes, en las cuales el enlazante está soluble o disperso. La composición de recubrimiento puede ser una formulación alta en sólidos o puede ser libre de solventes (por ejemplo, un material de recubrimiento en polvo). Los recubrimientos en polvo son, por ejemplo, los descritos en Ullmann Enciclopedia of Industrial Chemistry, 5th Edition, Vol. A18, pp. 438-444. Los materiales de recubrimiento en polvo pueden tener la forma de una pasta en polvo (dispersión del polvo preferiblemente en agua).
- 35 Las concentraciones se basan en el contenido de sólidos de las formulaciones de recubrimiento, que es el peso de la película de recubrimiento secada o curada.
- En una realización, el polímero de enlazamiento es parte de un recubrimiento originado en agua, que es un polímero que es soluble en agua o está presente en el agua como un látex o dispersión. Por ejemplo, una solución de poliacrilato, poliacrilamida, poliéster, alcohol polivinílico o ástato de polivinilo, látex o dispersión, por ejemplo, un poliacrilato, poliacrilamida o solución de poliéster, látex o dispersión, por ejemplo, una solución o dispersión en poliacrilato.
- 40 La US 5, 296,275, incorporada aquí en su totalidad como referencia, divulga una formulación de tinta que contiene un sistema cromogénico fotoactivo que puede ser modificado para satisfacer las necesidades de la presente invención. También se divulgan formulaciones relacionadas en la US 4, 920,091 y US 5, 486,901, las cuales se incorporan aquí como referencia.

También se provee un método para preparar un dosímetro de UV método que comprende en formar una película polimérica adherida a un sustrato, película que comprende un polímero termoplástico, elastomérico o termofijado, polímero que puede ser entrecruzado y la composición de cambio de color fotoactiva multicolor de la invención. Por ejemplo, en una realización, se prepara un dosímetro de UV formando un recubrimiento o formulación de tinta que comprende un polímero de enlazamiento y la composición de cambio de color fotoactiva multicolor y aplicar el recubrimiento o tinta a un sustrato, en donde la tinta o recubrimiento aplicados cambiaran por exposición al sol de la tarde, por ejemplo, desde incoloros (0 minutos) a por ejemplo azul en aproximadamente 15-30 minutos luego a rojo en aproximadamente 90-150 minutos.

Típicamente, el dosímetro de UV de la invención se utiliza para alertar a las personas acerca de la cantidad de luz ultravioleta del sol que ha impactado su piel. En esta realización la fuente de luz activadora que lleva al cambio de color es obviamente el sol.

Sin embargo, como se cito más arriba, la luz ultravioleta se utiliza en muchos procesos comerciales e industriales para los cuales se desea una medición conveniente de la dosis UV. Las fuentes de luz artificiales típicamente se utilizan en circunstancias tales como, por ejemplo, lámparas de arco de carbono, lámparas de arco de xenón, lámparas de mercurio de baja, medio, alta y superalta presión, posiblemente con envenenamientos con haluros metálicos (lámparas de metal-halógeno), lámparas de vapor metálicas estimuladas por microondas, lámparas excimer, tubos fluorescentes superactínicos, lámparas fluorescentes, lámparas incandescentes de argón, luces de destello electrónicas, diodos emisores de luz (LED), diodos emisores de luz ultravioleta (UV-LED), lámparas de flujo fotográfico láser excimer, tales como láseres excimer F2 con exposición a 157 nm, láseres excimer KrF para exposición a 248 nm y láseres excimer ArF para exposición a 193 nm. En diversas realizaciones de la invención por lo tanto, la fuente de luz activadora que lleva a cambio de color puede ser cualquier fuente artificial de radiación UV.

La composición cambiadora de color fotoactiva multicolor de la presente invención se prepara por cualquier técnica de combinación o mezcla común y los componentes pueden ser agregados en cualquier orden. De la misma forma, las composiciones poliméricas que comprenden la composición de cambio de color se preparan utilizando cualquier método de procesamiento común de polímeros.

Por ejemplo, los componentes de la composición que cambia de color pueden ser agregados como componentes individuales o como una mezcla durante la combinación, por ejemplo, combinando una resina polimérica antes del procesamiento, o cualquiera o todos los componentes de la composición de cambio de color pueden ser agregados como una mezcla, lote maestro, flujo, u otro concentrado en otra sustancia antes del procesamiento. Los compuestos también pueden ser agregados durante las etapas de procesamiento. Las etapas de proceso estándar para las resinas poliméricas son bien conocidas en la literatura e incluyen extrusión, coextrusión, procesamiento por fusión Brabender, formación de película, moldeo por inyección, moldeo por soplado, otros procesos de moldeo y formación de láminas, formación de fibras, etc.

La composición de cambio de color puede ser mezclada en seco o disuelta o dispersa en un solvente o solventes los cuales se mezclan con una resina polimérica. En una realización, el solvente es agua o una mezcla acuosa.

La composición de cambio de color se incorpora fácilmente en cualquier recubrimiento o tinta utilizando técnicas practicadas comúnmente en la tecnología de los recubrimientos, por ejemplo, la composición de cambio de color, la resina polimérica y otros componentes opcionales son disueltos o dispersados en un solvente apropiado u otro vehículo portador. El recubrimiento es aplicado entonces al sustrato apropiado mediante por ejemplo, aspersión, recubrimiento por rotación, recubrimiento por goteo, aplicación, pincelado, inmersión o cualquier otra técnica de aplicación de recubrimiento estándar. El chorro de tinta u otras técnicas de impresión son muy útiles para aplicar la composición de la invención. La formulación de recubrimiento también puede ser aplicada en la forma de una pasta o polvo.

El secado o curación de la formulación de recubrimiento posterior puede ser logrado por cualquier medio estándar apropiado para los componentes de la formulación, por ejemplo, simplemente aplicando la formulación aplicada a temperatura ambiente a condiciones ambientales estándar, aplicando calentamiento, y puede utilizarse a presión reducida.

Más de una resina polimérica puede estar presente en las composiciones poliméricas de la invención.

Otros formadores de color interesantes se divulgan por ejemplo en US 7, 091,257, la cual se incorpora aquí como referencia. Los formadores de color pueden ser utilizados como compuestos individuales o en combinación uno con otro o con compuestos formadores de color adicionales.

Las tintas de la invención pueden prepararse utilizando cualquier formulación de tinta de impresión. Algunos ejemplos de resina aglomerante o vehículo en la tinta son acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, poliésteres, polivinil alcohol, poliolefinas, etc. Medios plásticos útiles en la invención incluyen, por ejemplo, polietileno de alta densidad, polietileno de baja densidad, polipropileno, cloruro de polivinilo, poliésteres, poliamida, etc.



Una realización particular de la presente invención es un indicador o dosímetro de protección solar de color dual que comprende la combinación de un colorante fotocromático de espiropirano o espirooxacina, un formador de color sensible al ácido, y un ácido fenólico latente de la presente composición de cambio de color. Tres dosímetros de color, cuatro dosímetros de color, etc., también están disponibles utilizando variaciones de las composiciones presentes. En un dosímetro de color dual, el color del colorante fotocromático se desarrolla inmediatamente por exposición a la luz solar u otra fuente de UV, luego se desvanece, por ejemplo a lo largo de 15-60 minutos y se desarrolla un segundo color a partir del formador de color/ácido fenólico latente durante 30-150 minutos, por ejemplo, 60-150 minutos. Los colores y los tiempos específicos para formación de color o desvanecimiento dependen de los sistemas exactos escogidos.

Una realización de la invención provee un dosímetro preparado a partir de una composición de recubrimiento, tal como una tinta, composición de recubrimiento que también contiene un pigmento orgánico o inorgánico, recubrimiento que es aplicado a un sustrato adecuado tal como un sustrato polimérico, por ejemplo, un poliéster.

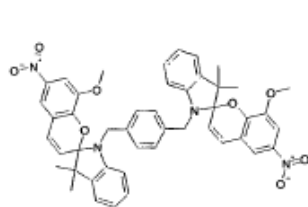
Los antioxidantes comunes son bastantes útiles como fotoácido latente, por ejemplo, antioxidantes fenólicos ocultos comerciales tales como Irganox®1010, Irganox® 245, Irganox® E 201, Santowhite® Powder, etc., los cuales pueden contener vitamina E. También son útiles, por ejemplo, derivados del ácido benzoico, vitamina C, etc.

El colorante fotocromático y el formador de color con fotoácido latente pueden ser en una capa o dos capas diferentes. Las capas en este caso pueden ser, por ejemplo, a diferentes películas termoplásticas que comprenden diferentes componentes de cambio de color, dos sustratos diferentes recubiertos o impresos con composiciones que comprenden diferentes componentes de cambio de color, o dos diferentes capas de recubrimiento o tinta aplicados sobre la parte superior una de otra que comprenden diferentes componentes de cambio de color.

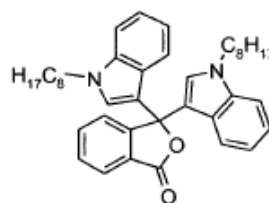
Si un colorante fotocromático que contiene capa está sobre una capa que contiene el formador/activador del color cromogénico, el color del fotocromático aparecerá y se desvanecerá, pero el color de la capa cromogénica no será visto típicamente debido al material fotocromático absorbente y así se evita que la luz UV necesaria para activar el ácido fotolatente alcance la capa inferior que contiene el formador/activador de color. Cuando una capa que contiene la capa del formador/activador de color esta sobre un colorante fotocromático, el sistema de dos capas típicamente desarrollará aún el primer color colorante fotocromático que se desvanece y avanza y es reemplazado por color de componente cromogénico. El patrón de color total se hace similar a un sistema de un recubrimiento que contiene todos los componentes. Aparentemente, los ácidos fotolaterentes menos activos de la invención no retienen tanta luz UV.

El dosímetro de la invención es preparado convenientemente utilizando una tinta que comprende la composición de cambio de color. Típicamente, la tinta contendrá una resina portadora y de 1% a 15%, preferiblemente de 2% a 8% de un colorante fotocromático, de 1% a 30%, preferiblemente de 4% a 10% de un fenol oculto y de 1% a 15%, preferiblemente de 2% a 8% de un color cromogénico sensible al ácido, con base en sólidos resinosos. La relación del formador de color cromogénico al fenol oculto va desde aproximadamente 1:10 hasta aproximadamente 2:1, típicamente desde 1:4 hasta 1:1.

Por ejemplo, se prepara un dosímetro de la invención por impresión utilizando procesos de impresión convencionales de una tinta incolora que contiene 2% de colorante Ciba® TTI LF 3155, 8% de Pergascript® Red y 10% de vitamina E sobre una lámina de PET. Alternativamente, la "tinta" puede aplicarse como recubrimiento utilizando aplicación simple, aspersión u otras técnicas comunes.



Ciba® TTI LF 3155



Pergascript® Red

Cuando se expone a condiciones Q-SUN tal como se describe en los experimentos que siguen, la muestra inicial incolora (0 minutos) cambia a un color azul el cual se desvanece (15-30 minutos) y aparece un color magenta (30-60 minutos), convirtiéndose finalmente en magenta oscuro a los 90-120 minutos. Se obtienen resultados similares cuando las muestras se exponen a la luz del sol.

La adición de 0.1 a 5% en peso de fotosensibilizador o de un agente de transferencia de energía a la tinta anterior incrementará la velocidad de formación de color.

Obviamente, se forman otros colores utilizando otros colorantes y materiales cromogénicos y la tinta inicial no expuesta etc. no necesita ser incolora como se estableció anteriormente. También pueden estar presentes otros colorantes no fotocromáticos o no cromogénicos.

5 La adición de un pigmento amarillo a la tinta anterior provee una muestra impresa en donde un color amarillo inicial cambie a un color verde finalmente se hace rojo.

10 La velocidad de cambios de color puede ser alterada utilizando otros colorantes y materiales cromogénicos o cambiando las concentraciones de estos componentes. Por ejemplo, los pigmentos de efecto, tales como los basados en escamas de sílica o escamas de aluminio también pueden utilizarse en las presentes composiciones para dar, por ejemplo, una apariencia metálica a los colores formados. Las cantidades típicas de pigmentos de efecto varían de 1% a 10% en peso. La presencia de pigmentos de efecto tiende a disminuir la velocidad del desarrollo del color.

Cuando se utiliza la presente composición de cambio múltiple de color en un dosímetro, la tinta o recubrimiento que contiene la composición pueden ser aplicados a casi cualquier sustrato al cual se adhieran la tinta o el recubrimiento, incluyendo polímeros naturales o sintéticos, papel y productos de papel, metales tales como hojas metálicas, vidrios, cerámicas, etc.

15 La intensidad del color y la velocidad de desarrollo de color depende frecuentemente del espesor del recubrimiento o artículo, cuanto mayor sea el espesor mayor es la intensidad de color así como de la intensidad de la luz activadora.

20 Cuando se prepara un dosímetro para alertar a una persona acerca de la cantidad de UV de la luz del sol a la cual ha estado expuesta, pueden utilizarse sustratos que reciben la tinta o recubrimiento tales como textiles, productos de papel, películas poliméricas, y son comunes las láminas, pero no exclusivas por ejemplo un sustrato plástico moldeado, esto es conformado.

Desde luego, la composición de cambio de color puede ser incorporada en un dosímetro procesándola en un artículo termoplástico pero se aplica más frecuentemente como una tinta o recubrimiento sobre un sustrato, por ejemplo, la composición puede ser procesada en una película termoplástica u otro artículo que está compuesto por el dosímetro, por ejemplo, laminando o adhiriendo la película a un sustrato.

25 Frecuentemente, tal como es común en el sector, el dosímetro incluye una banda, bloque o cualquier otro diseño, tal como una forma impresa de un color o colores como referencia para comparar el color que aparece en la composición de la invención a espacios específicos de exposición a UV.

30 El dosímetro puede ser en la forma de un decal, tatuaje, parche, manguito, cinturón, banda, brazalete, broche, collar, etiqueta, disco, material de empaque o cualquier artículo que pueda ser sostenido en un lugar apropiado sobre una persona u otro objeto. El dosímetro puede comprender diversas capas que incluyen una capa visiblemente transparente sobre la composición de cambio de color, otras capas de soporte o protectoras, adhesivos y similares. Son bien conocidas las variantes obvias sobre la construcción del artículo final que comprende la composición de cambio de color.

Los ejemplos que siguen ilustran la invención sin limitarla ("%" es por peso donde no se especifique otra cosa):

35 Preparación de tintas

40 **Ejemplo 1:** Se prepara una solución de VYHH al 14% mezclando 602 gramos de acetato de etilo y 98 gramos de resina VYHH (copolímeros de cloruro de vinilo-acetato de vinilo). A 31 gramos de la solución de VYHH al 14% en un recipiente de boca ancha de 4 onzas se agregan 0.09 gramos de LF 3155, 0.18 gramos de Pergascript® Red, 0.22 gramos de Irganox® E 201 (que comprende vitamina E) y 60 gramos de perlas de vidrio. El recipiente se coloca en una máquina de mezcla Skandex® y la mezcla se dispersa durante 60 minutos. La tinta final tiene 2% de LF 3155, 4% de Pergascript® Red y 5% de Irganox® E 201 con base en los sólidos de resina.

**Ejemplo 2:** Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se prepara una tinta que contienen 4% de LF 3155, 4% de Pergascript® Red y 8% de Irganox® E 201 con base en los sólidos de resina.

45 **Ejemplo 3:** Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se prepara una tinta que contienen 2% de LF 3155, 4% de Pergascript® Red y 8% de Irganox® E 201 con base en los sólidos de resina.

**Ejemplo 4:** Siguiendo el procedimiento del ejemplo 1, se prepara una tinta que contienen 2% de LF 3155, 8% de Pergascript® Red y 10% de Irganox® E 201 con base en los sólidos de resina.

**Ejemplo 5:** A la tinta del ejemplo 3 se agrega 1% en peso con base en sólidos de resina de un pigmento con efecto de aluminio (Visionare®, Eckardt) y la mezcla resultante se dispersa en un mezclador Skandex® durante 60 minutos.

**Ejemplo 6:** A la tinta del ejemplo 3 se agrega 10% en peso con base en los sólidos de resina de un pigmento con efecto de aluminio (Visionare®, Eckardt) y la mezcla resultante se dispersa en un mezclador Skandex® durante 60 minutos.

5 **Ejemplo 7:** A 80 gramos de una solución de VYHH al 14% en un recipiente de boca ancha de 4 onzas se agregan 0.45 gramos de Pergascript® Red y 0.90 gramos de Ciba® Irganox® E 201, y la mezcla se agita utilizando un agitador magnético hasta disolución. La tinta final tiene 4% de Pergascript® Red y 8% de Irganox® E 201 con base en sólidos de resina.

10 **Ejemplo 8:** A 20 gramos de Glascol® LS 16 (copolímero acrílico carboxilado) y 20 gramos de Joncryl® 74A (emulsión acrílica, BASF) en un recipiente de boca ancha de 4 onzas se agregan 0.25 gramos de desespumante Tego® Foamex® 845 (Degussa), 4.84 gramos de agua destilada, 1.58 gramos de LF 3155 y 40 gramos de perlas de vidrio. El recipiente se coloca en una máquina de mezcla Skandex® y la mezcla se dispersa durante 60 minutos en una máquina Skandex®. La solución final tiene 10% en peso de LF 3155 con base en sólidos de resina.

15 **Ejemplo 9:** A 25 gramos de solución de VYHH al 14% en un recipiente de boca ancha de 4 onzas se agregan 0.18 gramos de pigmento LF 3155 y 50 gamos de perlas de vidrio. El recipiente se coloca en una esquina de mezclas Skandex® y la mezcla se dispersa durante 60 minutos. La solución final tiene 10% en peso de LF 3155 con base en sólidos de resina.

20 **Ejemplo 10:** A 31 gramos de solución de VYHH al 14% en un recipiente de boca ancha de 4 onzas se agrega Irgalite® Yellow BAW (0.09 g), LF 3155 (0.09 g), Pergascript® Red (0.17 g), Irganox® E 201 (0.41 g) y 30 gramos de perlas de vidrio. El recipiente se coloca en un mezclador Skandex® y la mezcla se dispersa durante 60 minutos. La tinta final tiene 2% de Irgalite® Yellow BAW, 2% de LF 3155, 4% de Pergascript® Red y 9% de Irganox® E 201 con base en sólidos de resina.

**Ejemplo 11:** El ejemplo 10 se repite, excepto que se agregan 0.18 g de LF 3155.

25 **Ejemplo 12:** Una mezcla de solución de VYHH al 14%, LF 3155 (2%), Pergascript® Red (4%) e Irganox® E (8%) se dispersa utilizando 30 gramos de perlas de vidrio en un mezclador Skandex® durante 60 minutos.

#### Exposiciones a la luz

30 **Ejemplo 13** (indicadores de color de las tintas 2, 3, 4, 5 y 6, exposición a luz artificial): Muestras líquidas de las tintas de los ejemplos 2-6 se aplican individualmente a láminas separadas de poliéster claro de 7<sup>5/8</sup> x 10<sup>1/4</sup> x 0.007" utilizando una máquina de aplicación automática Gardco®, modelo DP-8201 con un rodillo de 16" x 1/2" con un diámetro de alambre de 0,050" a una velocidad constante de 1.2 pulgadas por segundo. Las láminas recubiertas secadas al aire durante la noche y las láminas de poliéster recubiertas cortan en muestras indicadoras de aproximadamente 10 mm x 30 mm las cuales son adheridas al cartón y luego colocadas dentro de un medidor climatológico Q-SUN® (WOM) suministrado por la Q-Panel Company, modelo Xe-1, con una lámpara de xenón con una irradiación constante de 0.55 W/m<sup>2</sup> @ 340 nm utilizando un ciclo de luz continua sin aspersion de agua, a temperatura interna de 55°C, tiempo de exposición total de 120 minutos. Las muestras se colocan en el dispositivo a una distancia constante desde la lámpara y permanecen estacionarias a lo largo de la exposición. Se prueban replicados de muestras para asegurar la reproducibilidad.

40 Las muestras de indicador preparadas utilizando las tintas 2, 3 y 4 se comportan de manera similar, con algunas variaciones menores en las velocidades e intensidad del color. Esto es, la muestra inicial incolora (0 minutos) cambia a un color azul que luego se desvanece (15-30 minutos) y comienza a aparecer un color magenta (30-60 minutos), convirtiéndose finalmente en magenta oscuro a 90-120 minutos. Los tiempos son acumulativos.

45 Las muestras de indicador preparadas utilizando las tintas 5 y 6, las cuales contienen el pigmento de efecto aluminio también muestran cambios de color, pero la intensidad del color es mucho menor visualmente. Esto es, la muestra incolora inicial (0 minutos) cambia a un color azul débil el cual se desvanece (15-30 minutos) y comienza a parecer un color magenta (30-60 minutos), que desarrolla un color rojo débil a 90-120 minutos.

50 **Ejemplo 14** (indicadores de color de las tintas 2, 3, 4, 5 y 6, exposición a la luz solar): Las muestras de indicador preparadas utilizando tintas de los ejemplos 2 a 6 sobre láminas de poliéster como se indicó anteriormente y cortadas en muestras individuales de 2x2" las cuales son expuestas al exterior entre 10 AM y 3 PM en Tarrytown NY (Estados Unidos), cielos claros, temperatura entre 60-95°F. La muestra incolora inicial (0 minutos) cambia a un color azul que luego se desvanece (15-30 minutos) y comienza a aparecer un color magenta (30-60 minutos), convirtiéndose finalmente en magenta oscuro a 90-120 minutos.

Indicadores de color de capa dual de las tintas 7, 8 y 9

5 **Ejemplo 16** (tinta fotocromática sobre tinta cromogénica): Las láminas de poliéster se recubren siguiendo el procedimiento de aplicación anterior, utilizando primero la tinta cromogénica del ejemplo 7 y luego después de secado, se aplica un segundo recubrimiento utilizando la tinta fotocromática del ejemplo 8 sobre el primer recubrimiento utilizando el mismo procedimiento.

**Ejemplo 17** (tinta cromogénica sobre tinta fotocromática): Se recubren láminas de poliéster siguiendo el procedimiento de aplicación anterior, utilizando primero la tinta fotocromática del ejemplo 8 y luego después del secado, se aplica un segundo recubrimiento utilizando la tinta cromogénica del ejemplo 7 sobre el primer recubrimiento utilizando el mismo procedimiento.

10 **Ejemplo 18** (tinta cromogénica sobre tinta fotocromática): Las láminas de poliéster se recubren siguiendo el procedimiento de aplicación anterior, utilizando primera la tinta fotocromática del ejemplo 9 y luego después de secado, se aplica un segundo recubrimiento utilizando la tinta cromogénica del ejemplo 7 sobre el primer recubrimiento utilizando el mismo procedimiento. Las láminas de capas duales de los ejemplos 16, 17 y 18 se cortan en muestras de 10 mm x 30 mm, se montan sobre carbón y se exponen dentro de una máquina climática acelerada Q-SUN® como se indicó anteriormente.

15 El indicador del ejemplo 16 se convierte en azul y luego el azul desaparece, pero no se observa magenta ni rojo. Se asume que la capa opaca a UV formada por la descomposición del colorante fotocromático evita que la luz alcance la capa inferior.

20 Los indicadores de los ejemplos 17 y 18 sin embargo se hacen azules, el azul se desvanece y luego aparece un color rojo y se hace rojo oscuro durante un periodo de tiempo de 0-120 minutos.

Indicadores de las tintas 10, 11 y 12

25 **Ejemplo 19:** Las muestras líquidas de las tintas de los ejemplos 10, 11 y 12 que contienen la composición de cambio de color y el pigmento Irgalite® Yellow BAW se aplican separadamente a láminas de poliéster claro separadas de 7<sup>5/8"</sup> x 10<sup>1/4"</sup> x 0.007" de acuerdo con el procedimiento anterior (ejemplo 13). Las láminas recubiertas son secadas al aire durante la noche y se cortan en muestras para indicador de aproximadamente 10 mm x 30 mm y se someten a exposición Q-SUN como se indicó anteriormente. El color de cada muestra cambia de amarillo a verde y luego a rojo en 0-150 minutos.

30 **Ejemplo 20:** Las láminas de poliéster se recubren siguiendo el procedimiento de aplicación anterior, utilizando una tinta preparada dispersando Irgalite® Yellow BAW, 2% en peso con base en sólidos de resina, y la solución de VYHH al 14% en presencia de perlas de vidrio en un mezclador Skandex® durante 60 minutos. Después de secar, se aplica un segundo recubrimiento utilizando la tinta fotocromática del ejemplo 3 sobre el primer recubrimiento utilizando el mismo procedimiento. Después de secar el indicador se expone a Q-SUN como anteriormente se indicó. El color cambia de amarillo a verde y luego a rojo en 0-150 minutos.

35 **Ejemplo 21:** El procedimiento del ejemplo 20 se repite utilizando un pigmento amarillo de vanadato de bismuto en lugar de Irgalite® Yellow BAW. Por exposición en Q-SUN el color cambia de amarillo a verde y luego a rojo durante 150 minutos.

40 **Ejemplo 22:** El procedimiento de acuerdo con el ejemplo 21 se repite excepto que se agrega 1% de isopropiltioxantona a la tinta junto con la composición de cambio de color. Por exposición a Q-SUN el color cambio de amarillo a verde y luego a rojo en 120 minutos, mientras que las muestras sin isopropiltioxantona cambian de amarillo a verde y luego a rojo en 150 minutos.

**Ejemplo 23:** Se prepara un sistema de capa dual como en el ejemplo 20, excepto que la segunda tinta contenía 3% de Ciba® LF 3155, 4% de Pergascript® Red y 8% de Irganox® E, y luego se expuso en el Q-SUN® como se indicó anteriormente. El color cambia de amarillo a verde y luego a rojo en 0-120 minutos.

45 **Ejemplo 24:** El procedimiento del ejemplo 23 se repite excepto que la segunda tinta contenía 10% de LF 3155, 4% de Pergascript® Red y 8% de Irganox® E en un sistema originado en agua. Por exposición al Q-SUN®, el color cambia de amarillo a verde y luego a rojo en 0-150 minutos, pero los colores son pálidos comparados con el ejemplo 21.

REIVINDICACIONES

1. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo y que comprende:

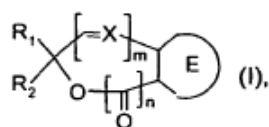
A) un polímero orgánico y

5 B) desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 75 % en peso, con base en el peso total de los componentes A y B, de una composición de cambio de color fotoactiva multicolor que comprende,

a) desde 1 hasta 5 partes en peso de uno o más materiales fotocromáticos, tales como un colorante orgánico fotocromático, especialmente un colorante fotocromático de espiropirano o espirooxazina,

b) desde 1 hasta 20 partes en peso de uno o más ácidos fenólicos fotolatentes, y

c) desde 1 hasta 10 partes en peso de uno o más formadores de color cromogénicos sensibles de la fórmula



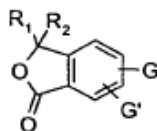
en donde

15 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> independientemente uno de otro son C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo o C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub> heteroarilo, siendo ambos opcionalmente sustituidos por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilamino, di(C<sub>1</sub>-C<sub>14</sub>aril)amino o halógeno; o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un anillo o sistema de anillo, que comprenden opcionalmente uno o más heteroátomos seleccionados del grupo consistente de O S o/y N; m y n son cada uno un entero 0 o 1, con la condición de que n es 1 y m es 0;

X es CH o N; y

20 E denota un anillo o sistema de anillo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo o C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>heteroarilo, en donde el anillo o sistema de anillo C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo o C<sub>5</sub>-C<sub>14</sub>heterarilo opcionalmente está sustituido por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, NO<sub>2</sub>, CN o halógeno.

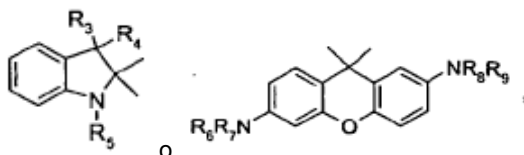
2. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la fórmula (I) es un compuesto de la fórmula



en donde

25 G y G' son independientemente H, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilamino, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, NO<sub>2</sub>, CN o halógeno,

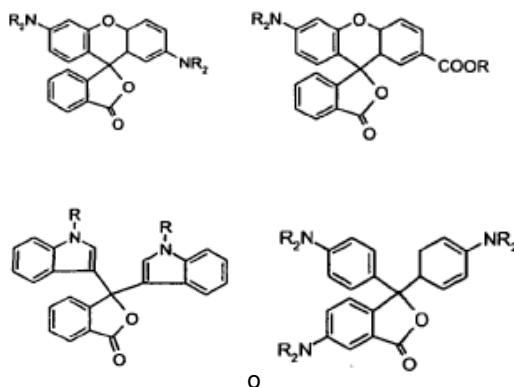
30 R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> son seleccionados de fenilo, fenilo sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquioxio, fenilo sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino, indol, indol sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino y/o halógeno, pirazol y pirazol sustituido con C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>dialquilamino y/o halógeno, o R<sub>1</sub> y R<sub>2</sub> juntos forman un anillo o sistema de anillo seleccionado de



en donde R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub>, R<sub>5</sub> son C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alquilo;

5 R<sub>6</sub>-R<sub>9</sub> son hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>alquilo, C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo, tales como fenilo, naftilo o antrilo, o fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>alquilo, en particular bencilo, en donde los sustituyentes C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo y fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alquilo en los anillos fenilo opcionalmente son sustituido con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, hidroxilo o/y halógeno; y los anillos aromáticos del C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>arilo y fenil-C<sub>1</sub>-C<sub>3</sub>alquilo sustituyentes son opcionalmente sustituido con uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo, C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alcoxi, hidroxilo y/o halógeno.

3. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo multicolor de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el compuesto de la fórmula (I) es de la fórmula

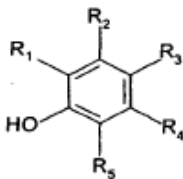


10 en donde cada R es independientemente hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo.

4. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un pigmento orgánico o inorgánico.

15 5. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido fenólico fotolatente es un fenol oculto seleccionado del grupo consistente de monofenoles alquilados alquiltiometilfenoles, hidroquinonas, hidroquinonas alquiladas, tocoferoles, alquilidenebisfenoles, malonatos hidroxibencilados, compuestos hidroxibencilo aromáticos, ésteres de ácido β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido β-(5-tert-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propiónico, ésteres de ácido β-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propiónico, ésteres de ácido 3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenilo acético, y amidas de ácido β-(3,5-di-tert-butil-4-hidroxifenil) propiónico.

20 6. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido fenólico fotolatente b es un compuesto de la fórmula



en donde,

25 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente uno de otro hidrógeno, O-R, O-CO-R, COOR, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno, arilo, por ejemplo fenilo o fenilo sustituido una a tres veces con C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo, alquilo o alqueno que puede ser interrumpido una o más veces por uno o más carbonilo, carbonilo oxi o átomo de oxígeno y alquilo, alqueno, alquilo interrumpido, alqueno interrumpido o arilo puede ser sustituido una o más veces por uno o más C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquilo, halógeno, O-R, O-CO-R, (CO)R, COOR,

30 o cualesquiera dos de los adyacentes R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 o 6 miembros, anillo carbocíclico o heterocíclico que puede ser sustituido una o más veces por uno o más O-R, O-CO-R, COOR, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno o arilo,

en donde R is hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno, arilo, por ejemplo fenilo o fenilo sustituido una a tres veces con C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>alquilo, o C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo o C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno los cuales son interrumpidos una o más veces por carbonilo,

carboniloxi o átomo de oxígeno y/o sustituido una o más veces con uno o más halógeno, hidroxilo, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxycarbonilo, o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> carbonilalcoxi.

7. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 6, en donde

5 R<sub>1</sub> es C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquilo,

R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> son independientemente uno de otro hidrógeno, O-R, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, alquilo que puede ser interrumpido una o más veces por uno o más átomo de oxígeno y/o sustituido una o más veces con uno o más halógeno, O-R, O-CO-R, (CO)R, COOR,

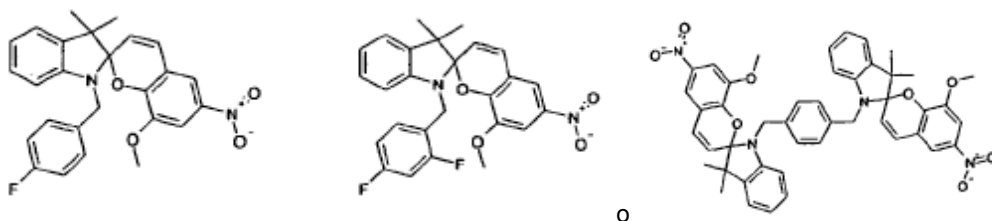
10 o cualesquiera dos de los adyacentes R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub>, R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> pueden formar un anillo carbocíclico o heterocíclico de 5 o 6 miembros anillo carbocíclico o heterocíclico que puede ser sustituido una o más veces por uno o más O-R, O-CO-R, COOR, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo,

en donde R es hidrógeno, C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo, C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno, o C<sub>1</sub>-C<sub>24</sub>-alquilo o C<sub>2</sub>-C<sub>24</sub>-alqueno interrumpido una o más veces con átomo de oxígeno y / o sustituido una o más veces con uno o más halógeno, hidroxilo, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxi, C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alcoxycarbonilo, o C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> carbonilalcoxi.

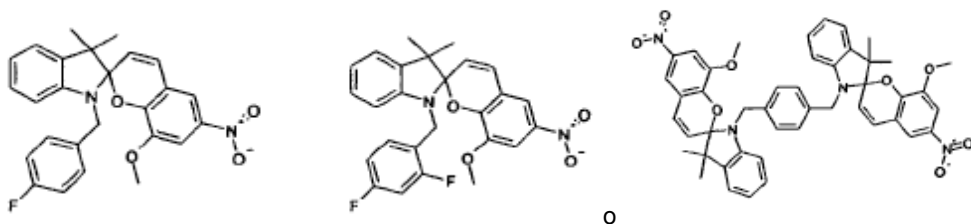
15 8. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el ácido fotolatente es un tocoferol o una mezcla de tocoferoles, preferiblemente α-tocoferol, β-tocoferol, γ-tocoferol, δ-tocoferol, o una mezcla de los mismos.

9. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material fotocromático es un colorante fotocromático de espiropirano o espirooxacina.

20 10. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 9, donde el material fotocromático es un compuesto de la fórmula

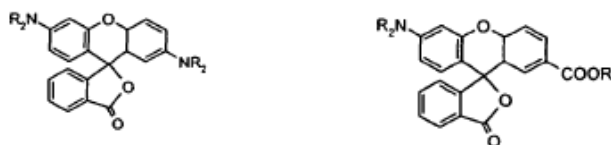


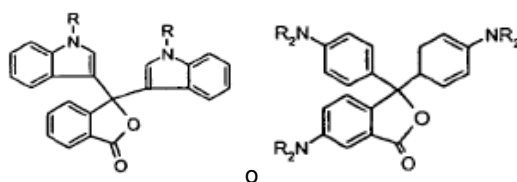
11. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el material fotocromático del componente a es un compuesto de la fórmula



25

el ácido fotolatente del componente b es un tocoferol o mezclas de tocoferoles, y el compuesto de la fórmula (I) del componente c es de la fórmula





en donde cada R es independientemente hidrógeno o C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>alquilo.

- 5 12. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde la relación en peso del componente formador de color c al componente de ácido fotolatente b varía de 1:10 a 2:1, y la relación del componente a al peso combinado de componentes b y c va de 1:20 a 2:1, por ejemplo, desde aproximadamente 1:20 hasta aproximadamente 1:1.
13. Un dosímetro que comprende una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1.
- 10 14. Un dosímetro que comprende una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 4.
- 15 15. Un dosímetro de acuerdo con la reivindicación 13, que comprende una tinta o recubrimiento de cambio de color fotoactivo adherida a un sustrato orgánico o inorgánico.
16. Un método para preparar un dosímetro de UV método que comprende formar una película polimérica que comprende la tinta, recubrimiento, plástico de cambio de color fotoactivo de acuerdo con la reivindicación 1 adheridos a un sustrato.
17. Un método para preparar un dosímetro de UV de acuerdo con la reivindicación 16, en donde la tinta de cambio de color fotoactivo es impresa sobre la superficie del sustrato orgánico o inorgánico.
- 20 18. Una tinta, recubrimiento, plástico o artículo impreso de cambio de color fotoactivo multicolor de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero orgánico se selecciona de copolímeros de acetato de vinilo, cloruro de polivinilo, alcoholes polivinílicos, poliacrilatos y poliésteres.
19. Imágenes sobre papel o productos de papel, decales, etiquetas desprendibles, o tatuajes temporales que comprenden la composición de la reivindicación 1.
20. Láminas termoplásticas, artículos moldeados por compresión, pellas, fibras, películas u otros artículos termoplásticos moldeados que comprenden la composición de la reivindicación 1.