

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 599 203**

51 Int. Cl.:

C09D 7/00

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.06.2012 PCT/US2012/044303**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.01.2013 WO13003404**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2012 E 12733372 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.07.2016 EP 2726563**

54 Título: **Materiales de tinta líquida y películas hechas a partir de los mismos**

30 Prioridad:

28.06.2011 US 201161501799 P
25.06.2012 US 201213532307

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

31.01.2017

73 Titular/es:

3M INNOVATIVE PROPERTIES COMPANY
(100.0%)
3M Center, Post Office Box 33427
Saint Paul, MN 55133-3427, US

72 Inventor/es:

ENDLE, SUSAN M.;
RADLOFF, COREY J. y
SCHWAB, JEFFREY J.

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 599 203 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

Materiales de tinta líquida y películas hechas a partir de los mismos

5 **Referencia cruzada con solicitudes relacionadas**

Esta solicitud reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional con número US-61/501.799, presentada el 28 de junio de 2011, y de la que tiene el número de serie US-13/532.307, presentada el 25 de junio de 2012; dichas solicitudes se han incorporado como referencia en la presente memoria.

10 **Campo técnico**

Esta descripción se refiere a materiales de tinta líquida y a las películas hechas a partir de los mismos. Los materiales líquidos comprenden un agente de tinte dispersado en una dispersión polimérica acuosa. Los materiales líquidos se aplican a un sustrato, tal como un vidrio, y se secan para formar una película. La película está teñida, o se puede teñir, y es transparente. Los agentes de tinte pueden ser componentes fotoactivos, componentes que adsorben en el IR, y/o pigmentos.

20 **Antecedentes**

El tinte de ventanas, tales como de un coche o de otro vehículo provisto de ventanas, puede proporcionar muchos beneficios incluida la reducción del brillo del sol, rechazo de calor, protección de rayos UV, y creación de un aspecto único para el vehículo.

25 Existen actualmente dos métodos para teñir ventanas: el profesional y el 'hágalo usted mismo' (HUM). Con el tinte instalado de forma profesional, normalmente, la aplicación es semipermanente, y solo un profesional experto puede instalarlo y retirarlo. El tinte usado por profesionales es casi siempre oscuro; limitando la visibilidad durante la noche.

30 Con el HUM, normalmente, el consumidor puede instalar los fragmentos de película teñida. Los trozos de película se pueden preconformar o recortarse para su ajuste, y los fragmentos pueden cubrir una ventana en su totalidad o solamente una parte. Estas películas son propensas a tener problemas de colocación (arrugas, burbujas, cortes sin protección contra la succión). Para las películas que se deben recortar, el ajuste al tamaño adecuado puede llevar a otros problemas tales como daño a las ventanas o a su revestimiento climático. Además, dichas películas son siempre oscuras, limitando la visibilidad durante la noche.

35 Existe la necesidad de materiales para teñir ventanas u otras superficies que puede aplicar cualquier persona, de forma que no sean necesarias capacidades profesionales. Existe también la necesidad de películas que se ajusten a todo tipo de formas y curvas durante la aplicación y que se retiren con facilidad.

40 **Sumario**

Se proporcionan materiales líquidos que sean filmógenos, de tal manera que la película formada sobre un sustrato quede teñida, o se pueda teñir, y sea transparente. Las películas descritas en la presente memoria son adecuadas para muchos tipos de sustratos, vidrio en particular, y están diseñadas para evitar daños al sustrato o cualquier revestimiento sobre el mismo. En un primer aspecto, se proporcionan materiales de tinte filmógenos que comprenden; una dispersión polimérica acuosa; un agente de tinte dispersado en la dispersión polimérica acuosa en donde el agente de tinte está encapsulado en una pluralidad de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas; que tras entrar en contacto con un sustrato, el material de tinte líquido filmógeno se seca para formar una película que sea transparente y que se pueda teñir. El agente de tinte está presente en una cantidad que sea eficaz para volver la película transparente y teñible. El agente de tinte puede comprender uno o más componentes que sean fotoactivos, adsorbentes del IR, y/o pigmentados.

55 Un componente fotoactivo puede comprender un tinte fotocromático, un tinte fluorescente, y/o un tinte quimioluminiscente. En realizaciones detalladas, en presencia de luz UV y/o visible, el componente fotoactivo transmite un tinte y, en ausencia de luz UV y/o visible, el componente no transmite tinte. El agente de tinte está encapsulado en una pluralidad de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas, tales como las nanopartículas de ORMOSIL. Cuando se utiliza un tinte fotocromático, puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 0,001-5,0% en peso del material de tinte líquido filmógeno. Cuando se utiliza un tinte fluorescente, puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-5,0% en peso del material de tinte líquido filmógeno.

60 Cuando se utiliza un componente adsorbente del IR, puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-15,0% en peso del material de tinte líquido filmógeno. Cuando se utiliza un componente pigmentado, puede estar presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-1,5% en peso del material de tinte líquido filmógeno.

65 En una realización, la dispersión acuosa polimérica forma parte de un sistema formulado que comprende uno o más de: un desespumante, un espesante, y está opcionalmente exento de un agente de reticulación. El sistema formulado puede comprender además un auxiliar de deslizamiento, un agente dispersante, un adsorbente del UV,

un estabilizador de la luz de amina impedida y/o un antioxidante. Una o más realizaciones proporcionan que la dispersión acuosa polimérica comprenda un polímero que comprende estireno, butadieno, acrílico, acetato de vinilo, etileno acetato de vinilo, poliuretano, o combinaciones de los mismos. En una realización detallada, en donde el polímero comprende un uretano de poliéter alifático.

5 En una o más realizaciones, el sustrato no es poroso. En una realización específica, el sustrato es vidrio.

10 Un aspecto detallado proporciona materiales de teñido líquido filmógenos que comprenden: una dispersión acuosa polimérica; un componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL dispersas en la dispersión acuosa polimérica de tal forma que el componente fotoactivo transmite un tinte en la presencia de luz UV y/o visible y el componente fotoactivo no transmite tinte en ausencia de luz UV y/o visible; que tras entrar en contacto con un sustrato, el material de teñido líquido filmógeno se seca para formar una película que sea transparente y que se pueda teñir.

15 Una realización detallada proporciona que el componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL está formado mediante: (a) combinar (1) al menos un compuesto de organosilano que comprende al menos dos grupos unidos a silicón seleccionados de grupos hidroxilo, grupos hidrolizables, y combinaciones de los mismos (2) al menos un componente fotoactivo neto, para formar una composición cerámica precursora; y (b) permitir o inducir la hidrólisis de los grupos hidrolizables y la condensación del compuesto de organosilano para formar nanopartículas de ORMOSIL que comprenden el componente fotoactivo.

20 Otro aspecto proporcionado es un método para proporcionar una película transparente y teñible sobre un sustrato que utiliza un material de teñido líquido filmógeno, comprendiendo el método: dispersar un agente de teñido en una dispersión acuosa polimérica para formar el material de teñido líquido filmógeno en donde el agente de teñido se encapsula en una pluralidad de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas; aplicar el material de teñido líquido filmógeno al sustrato; y secar el material de teñido líquido filmógeno para formar la película teñible y transparente sobre el sustrato. La etapa de aplicación se puede realizar mediante cepillado, laminado, almohadilla de pintura, aplicador de bisturí, pulverización, atomización, recubrimiento, inmersión, o vertido. Los métodos pueden comprender además retirar la película del sustrato mediante despegado o frotado. Normalmente, tras eliminar la película del sustrato, sustancialmente no queda residuo sobre el sustrato. Los métodos pueden comprender además aplicar el material directamente al sustrato, que es un vidrio.

25 Otros aspectos incluyen un método para proporcionar una película transparente y teñible sobre un sustrato usando un material de teñido líquido filmógeno, comprendiendo el método: dispersar un componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL en una dispersión acuosa polimérica para formar el material de teñido líquido filmógeno; aplicar el material de teñido líquido filmógeno al sustrato; y secar el material de teñido líquido filmógeno para formar la película teñible y transparente sobre el sustrato.

30 Estos y otros aspectos de la invención se describen en la descripción detallada siguiente. En ningún caso, el sumario anterior deberá considerarse como una limitación de la materia sujeto reivindicada.

40 **Descripción detallada**

45 Antes de describir varias realizaciones ilustrativas de la invención, debe entenderse que la invención no está limitada a los detalles de la construcción o a las etapas de proceso definidas en la siguiente memoria descriptiva. La invención puede ofrecer otras realizaciones y llevarse a cabo o realizarse de varias formas.

50 Se proporcionan películas teñidas o teñibles y transparentes formadas a partir de un material de tinta líquida. Dichas películas son útiles para su aplicación a sustratos tales como vidrio, específicamente ventanas de vehículos, para reducir el brillo del sol, rechazar el calor, proporcionar protección de rayos UV, y crear un aspecto único o decorativo para el vehículo. Las películas se secan para formar una película fina, lisa y transparente. La selección de la dispersión acuosa polimérica se basa en las propiedades deseadas de la película resultante. La selección del agente de tinción se basa en los niveles deseados de oscuridad y/o color del vidrio. El uso de un componente fotoactivo da como resultado la presentación de un estado coloreado en la presencia de luz UV y/o visible (luz del sol) y en la presentación del estado incoloro/transparente original en ausencia de luz UV y/o visible. La película se elimina con facilidad mediante despegado, lavado o frotado para quitar la película del sustrato. La película no deja residuos, ni tampoco daña la superficie de aplicación. En algunas realizaciones, la película permite crear una imagen sobre la superficie que aparece en presencia de luz UV y/o visible y desaparece en ausencia de la misma. Las películas se pueden aplicar en la superficie interior o exterior de una ventana.

60 Los siguientes términos deberán tener, para los fines de la presente solicitud, los significados respectivos definidos a continuación.

65 Un “tintado” o “coloreado” se refiere a no ser incoloro. Un “agente de teñido” se refiere a un componente que proporciona color a la película. “Teñible” significa que, en determinadas condiciones, un material que contiene un agente de teñido queda teñido. Por ejemplo, una película que contiene un tinte fotoactivo que solamente presenta

color en la presencia de luz ultravioleta (UV) y/o visible es teñible. Durante el día, dicha película que contiene el tinte fotoactivo se tiñe y, por la noche, es incolora.

“Transparente” significa que, cuando se mira a través de la película, no se percibe deformación de los objetos vistos a través de la película.

“Fotoactivo” significa sensible (por ejemplo, de forma química o eléctrica) a la radiación actínica (por ejemplo, algunos materiales fotoactivos pueden absorber dicha radiación y a continuación muestran fluorescencia (tintes fluorescentes) o un cambio de color (tintes fotocromáticos)).

“Radiación actínica” significa radiación de cualquier intervalo de longitudes de onda del espectro electromagnético (la radiación actínica se suele encontrar en el intervalo de longitud de onda ultravioleta, el intervalo de longitud de onda visible, el intervalo de longitud de onda infrarrojo, o combinaciones de los mismos; se puede usar cualquier fuente de energía conocida en la técnica para proporcionar la radiación actínica).

“ORMOSIL” significa sílice modificada de forma orgánica. Las partículas de sílice modificadas de forma orgánica son las diseñadas mediante energía genética y contienen tanto una parte de sílice inorgánica y un resto orgánico.

Materiales fotoactivos

Los componentes fotoactivos útiles incluyen tintes fotoactivos que tienen al menos algún contenido orgánico u organometálico. Las cantidades utilizadas son eficaces para volver la película transparente y teñida o teñible. Los tintes fotoactivos incluyen tintes fotocromáticos, tintes fluorescentes, tintes quimioluminiscentes, y similares, y combinaciones de los mismos. Dichos tintes se pueden sintetizar por métodos conocidos, y algunos de ellos (por ejemplo, fluoresceína, Aldrich, St. Louis, MO) están comercialmente disponibles. Los tintes fotoactivos preferidos incluyen tintes fotocromáticos, tintes fluorescentes, y combinaciones de los mismos (más preferentemente, tintes fotocromáticos y combinaciones de los mismos). En una o más realizaciones, el componente fotoactivo es un tinte fotocromático proporcionado en una cantidad relativa al material de teñido líquido filmógeno en el intervalo de 0,001 - 5,0% en peso, o 0,01 - 2,5% en peso, o incluso 0,05 - 1,0% en peso. En una o más realizaciones, el componente fotoactivo es un tinte fluorescente proporcionado en una cantidad relativa al material de teñido líquido filmógeno en el intervalo de 0,1 - 5,0% en peso, o 0,25 - 3,5% en peso o incluso 0,05 - 1,5% en peso.

Los ejemplos representativos de tintes fotoactivos útiles incluyen tintes fluorescentes tales como fluoresceína y sus derivados, rodamina y sus derivados, cumarinas, benzocumarinas, xantenos, benzoxantenos, fenoxacinas, benzofenoxazinas, naftalimidias, naftolactamas, azlactonas, metinos, oxazinas, tiazinas, dicetopirrolpirroles, quinacridonas, tio-epindolinas, lactamimidias, difenilmaleimidias, acetacetamidias, imidazotiazinas, benzantronas, ftalimidias, benzotriazoles, pirimidinas, pirazinas, triazinas, y similares; tintes quimioluminiscentes tales como peroxidasa, luciferasa, sulfonamida, 5-amino-2,3-dihidro-1,4-ftalazinadiona (conocido como Luminol), cialume, cloruro de oxalilo, cloruro de tris(bipiridina)rutenio(II), pirogallol, peroxioxalatos, ariloxilatos, ésteres de acridinio, dioxetanos, lucigenina, y similares; los tintes fotocromáticos tales como espiropiranos, espirooxazinas, espirotiropiranos, estilbenos, compuestos azoaromáticos, cromenos (incluidos naftopiranos), bisimidazoles, espirodihidroindolizinas, quinonas, perimidinespirociclohexadienonas, viológenos, fulgidas y fulgimidias, diariletanos, triarilmetanos, anilos, y similares (incluidos los materiales fotocromáticos descritos en la publicación de solicitud de patente US-2005/0244744 Al (Kazmaier et al.), las descripciones de dichos materiales se han incorporado como referencia en la presente memoria); y similares; y combinaciones de los mismos. Los tintes fotoactivos preferidos incluyen naftalimidias, espiropiranos, espirooxazinas, cromenos, y combinaciones de los mismos (más preferiblemente, naftalimidias, cromenos, y combinaciones de los mismos; con máxima preferencia, cromenos y combinaciones de los mismos).

Partículas híbridas orgánicas-inorgánicas

Las partículas híbridas orgánicas-inorgánicas se describen en la solicitud de patente provisional US-61/501799, presentada el 30 de junio de 2011, cuya prioridad se reivindica, y que se ha incorporado como referencia en la presente memoria en su totalidad. Dichas partículas, en particular, las nanopartículas fotosensibles de silicato modificado orgánicamente (ORMOSIL) pueden satisfacer los requisitos de una variedad de aplicaciones diferentes, siendo también capaces de satisfacer la necesidad de un proceso relativamente simple, eficaz y barato para su preparación. En resumen, en un aspecto, la presente invención proporciona un proceso para preparar partículas híbridas orgánicas-inorgánicas fotosensibles. Un proceso representativo comprende:

(a) combinar (1) al menos un compuesto de organosilano que comprende al menos dos grupos unidos a silicona seleccionados de grupos hidroxilo, grupos hidrolizables, y combinaciones de los mismos (2) al menos un material fotoactivo puro (es decir, no diluido ni mezclado con disolvente orgánico) para formar una composición cerámica precursora; y

(b) permitir o inducir la hidrólisis de los grupos hidrolizables y la condensación del compuesto de organosilano para formar partículas híbridas orgánicas-inorgánicas que comprenden el material fotoactivo.

Materiales adsorbentes del IR

5 Los materiales adsorbentes del IR útiles incluyen los componentes adsorbentes del IR que tienen una longitud de onda en el intervalo de 750-2500 nm. Los materiales adsorbentes del IR también pueden absorber luz en el espectro visible, lo que los califica como agentes de teñido. En una o más realizaciones, los componentes adsorbentes del IR se proporcionan en una cantidad relativa al material de teñido líquido filmógeno en el intervalo de 0,1 - 15,0% en peso, o 0,25 - 8,0% en peso o incluso 0,5 - 4,0% en peso.

10 Los agentes adsorbentes del IR ilustrativos incluyen, aunque no de forma limitativa, componentes orgánicos adsorbentes de IR que comprenden: ftalocianinas, naftalocianinas, complejos metálicos, tintes azo, antraquinonas, derivados de ácido cuadrático, tintes de imonio, perilenos, cuaterilenos, polimetinos, o combinaciones de los mismos; o componentes adsorbentes del IR inorgánicos que comprenden: óxido de indio estaño, óxido de indio estaño dopado, óxido de antimonio estaño, óxido de antimonio estaño dopado, óxido de cinc, óxido de aluminio, o combinaciones de los mismos.

15 Materiales pigmentados

Los materiales pigmentados útiles incluyen pigmento orgánico, pigmento inorgánico, negro de carbono, pigmento de espinela, o combinaciones de los mismos. En una o más realizaciones, los componentes pigmentados se proporcionan en una cantidad relativa al material de teñido líquido filmógeno en el intervalo de 0,1 - 1,5% en peso, o 0,15 - 1,0% en peso o incluso 0,15 - 0,75% en peso.

Dispersiones poliméricas y sistemas formulados

25 Los materiales poliméricos útiles incluyen estireno, butadieno, acrílico, acetato de vinilo, etileno acetato de vinilo, poliuretano, o combinaciones de los mismos. Un polímero preferido es un poliéter-uretano alifático proporcionado por Stahl USA con la designación comercial "RU 13-825". La dispersión acuosa polimérica puede formar parte de un sistema formulado que comprende un desespumante o un espesante. En realizaciones particulares, el polímero no está reticulado, y el sistema está exento de agentes de reticulación. El sistema formulado puede comprender además un auxiliar de deslizamiento, un agente dispersante, un adsorbente del UV, un estabilizador de la luz de amina impedida
30 y/o un antioxidante, según sea necesario para facilitar la estabilidad, durabilidad y/o integridad de la película resultante.

Películas

35 Las propias películas pueden variar en su función, pero por lo general proporcionan un tinte a un sustrato, por ejemplo, una ventana, permaneciendo transparente para evitar la deformación cuando se mira a través de la película. Estas películas no son opacas. Las películas pueden variar en su espesor y resistencia del tinte según necesidad.

40 La calidad de las películas se puede medir por su transparencia, niebla, transmisión, y transmisión promedio. La transparencia es una medida de lo claramente que se puede ver un objeto a través de la película basándose en la dispersión de la luz incidente a través de la película en un intervalo de ángulos de menos de 2,5 grados de la dirección normal. Las películas formadas por los materiales de tinte líquido descritas en la presente memoria pueden tener transparencias que son 70% o superiores, 80% 90% o superiores, 95% o superiores, o incluso 97%, 98%, o 99%, o superiores. La neblina es también una medida de lo claramente que se puede ver un objeto a través de la película basándose en la dispersión de la luz incidente, pero para ángulos mayores de los medidos
45 en la transparencia: Las películas formadas por los materiales líquidos tintados descritos en la presente memoria tienen medidas de neblina que son inferiores a 75%, inferiores a 50%, inferiores a 35%, inferiores a 20%, inferiores a 15%, inferiores a 10%, inferiores a 5%, 4%, 3%, 2% o incluso inferiores a 1%. En una o más realizaciones, la transparencia es superior a 70% y la niebla es inferior a 75%.

50 Las transmisiones aceptables y las transmisiones promedio pueden variar ampliamente en un intervalo de 0 a 100%.

Aplicación y eliminación de películas a sustratos

55 Los materiales de teñido líquido filmógeno descritos en la presente memoria son especialmente adecuados para aplicaciones a sustratos que no son porosos. En una o más realizaciones específicas, los sustratos son vidrio tales como las ventanas de un vehículo, una casa, una escuela, un negocio, o cualquier otra ubicación adecuada en la que se desee aplicar un tinte para el vidrio. También se pretende que los materiales de teñido líquido filmógeno se puedan aplicar a las ventanas para proporcionar aspectos teñidos decorativos proporcionando al mismo tiempo una película transparente a través de la cual se pueda ver sin deformaciones.

60 La aplicación del material de teñido líquido filmógeno se puede realizar por métodos conocidos en la materia tales como cepillado, laminado, almohadilla de pintura, aplicador de bisturí, pulverización, atomización, recubrimiento, inmersión o vertido. Para la aplicación se pueden utilizar dispositivos tales como rodillos Meyer. Otro dispositivo adecuado para recubrir los materiales de teñido líquido filmógeno descritos en la presente memoria se han presentado al mismo tiempo con la designación del solicitante con número de expediente 68296US002 (solicitud provisional con número de serie US-61/663.959), que se ha incorporado como referencia en la presente memoria.

5 Los materiales líquidos filmógenos se pueden envasar según se desee, por ejemplo, en frascos, tubos, botes de pulverización o aplicadores, y similares. Para envasar un aerosol basado en un propelente, se debería agregar un propelente al bote o al material de tinte líquido filmógeno, pero tras la descarga, el propelente debe evaporarse rápidamente. Las cantidades descritas en la presente memoria se refirieren al porcentaje en peso del material de teñido líquido filmógeno con exclusión de cualquier propulsor que pueda estar presente en el envase.

10 Para eliminar las películas que se forman tras el secado de los materiales de teñido líquido filmógeno, esto se puede realizar fácilmente mediante despegado o frotado. En algunos casos, se puede necesitar un limpiador de vidrio para retirar la película.

15 Salvo que se indique lo contrario, todos los números que expresan cantidades de ingredientes, propiedades tales como peso molecular, condiciones de reacción y así sucesivamente tal como se utiliza en la memoria descriptiva y en las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por tanto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos establecidos en la memoria descriptiva siguiente y reivindicaciones adjuntas que siguen, son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener mediante la presente memoria. Al final, y no como intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se deberá tomar a la luz del número de dígitos notificados y mediante la aplicación de técnicas de redondeo habituales.

20 Entendiendo que los intervalos numéricos y los parámetros definidos en el amplio alcance de la reivindicación son aproximaciones, los valores numéricos definidos en los ejemplos específicos se han notificado tan precisamente como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, incluye inherentemente determinados errores resultantes de la desviación estándar encontrada en las correspondientes medidas experimentales.

25 Ejemplos

30 Salvo que se indique lo contrario, todas las partes, porcentajes, relaciones, etc. de los ejemplos y el resto de la memoria descriptiva son en peso, y todos los reactivos utilizados en los ejemplos se obtuvieron, o están disponibles, de proveedores generales tales como, por ejemplo, Sigma-Aldrich Company, Saint Louis, Mo., o se puede sintetizar por métodos convencionales.

Se usan las siguientes abreviaturas para describir los ejemplos:

°C:	grados centígrados
cps:	centipoise
°F:	grados Fahrenheit
IR:	infrarrojo
mil:	0,0025 centímetros (10^{-3} pulgadas)
ml:	mililitro
µm:	micrómetros
nm:	nanómetros
oz:	onza
Pa.s:	Pascal.segundo
UV:	ultravioleta

35 A-34: Un desespumante, obtenido con la designación comercial "FOAMSTAR A-34" de BASF Corporation, Florham Park, New Jersey.

40 A1230: Polietileno-silano, obtenido con la designación comercial "SILQUEST A1230" de Momentive Performance Materials, Wilton, Connecticut.

BTC: Cloruro de bencetonio.

45 CX-Z641M: Una dispersión de nanopartículas absorbentes del infrarrojo en un 60% en peso, obtenida con la designación comercial "CELNAX CX-Z641M" de Nissan Chemical America Corporation, Houston, Texas.

DF-1760: Un desespumante, obtenido con la designación comercial "DAPRO DF-1760" de Elementis Specialties, Inc, Hightstown, New Jersey.

50 DGSY: Una dispersión de pigmento fluorescente al 50% en peso, obtenida con la designación comercial "DAY-GLO FLUORESCENT WATER DISPERSION SATURN YELLOW" de Day-Glo Color Corp., Cleveland, Ohio.

ES 2 599 203 T3

DS-10: Dodecilbencenosulfonato de sodio.

5 HJB: Una pasta acuosa de pigmento de color negro, obtenida con la designación comercial "1-11-JET BLACK30B465" de Penn Color, Inc., Doylestown, Pennsylvania.

M-600: Una polieteramina, obtenida con la designación comercial "JEFFAMINE M-600" de Huntsman Chemical Corporation, The Woodlands, Texas.

10 NMP: N-Metil-2-pirrolidona.

PPES: Polipropilenoxisilano, preparada de la siguiente forma: Se añadieron 50 gramos de M-600 a un frasco de cristal con una barra agitadora. Se añadieron gota a gota 19:6 gramos de isocianato de trietoxisililpropano a Jeffamine y se agitaron durante 2 horas a 21 °C. El producto de reacción, PPES, se usó sin purificación.

15 PSSA: Ácido poliestireno sulfonato co málico).

PTMS: Feniltrimetoxisilano.

20 RM-8W: Un modificador de la reología no iónico, obtenido con la designación comercial "ACRYSOL RM-8W" de Dow Chemical Company, Midland, Michigan.

RM-12W: Un modificador de la reología no iónico, obtenido con la designación comercial "ACRYSOL RM-12W" de Dow Chemical Company.

25 RSP: Un tinte fotocromico, obtenido con la designación comercial "REVERSACOL STORM PURPLE" de Vivimed Labs Ltd., Hyderabad, India.

30 RU 13-825: Un poliuretano, obtenido con la designación comercial "RU 13-825" de Stahl USA, Inc., Peabody, Massachusetts.

35 EPCD1: Un tinte fotocromico encapsulado, preparado de la siguiente forma. A un matraz de fondo redondo de 1000 ml provisto de un agitador se añadieron 437,5 ml de una solución de hidróxido sódico 6 milimolar, 35 gramos de BTC, y la mezcla se agitó a 21 °C hasta que el BTC se disolvió. 35 gramos de una solución de tinte de silano que contenía un 0,33% en peso de RSP, 33% en peso de PTMS, y 66,67% en peso de A1230 se añadió usando una minibomba VWR de flujo variable a un caudal de 0,1 ml/minuto. La agitación continuó durante al menos dos horas tras completar la adición de la solución de tinte-silano. A continuación se añadieron 437,5 ml de acetato de etilo y el contenido se transfirió a un embudo de decantación grande. La capa orgánica, un 8,2% en peso de ECDP1, a continuación se recogió en un matraz de fondo redondo.

40 EPCD2: Un tinte fotocromico encapsulado, se preparó como se ha descrito de forma general en ECDP1, en donde el A1230 se sustituyó por un peso igual de PPES.

45 EPCD3: Un tinte fotocromico encapsulado, preparado de la siguiente forma. 178 gramos de una solución de hidróxido sódico 30 milimolar se añadieron a un frasco de vidrio de 473 ml (16 oz), seguido por 11 gramos de DS-10, y la mezcla se agitó a 21 °C hasta que el DS-10 se disolvió. Continuando con la agitación, se añadieron 11 gramos de una solución de silano-tinte al 1% en peso en PTMS usando la minibomba VWR de flujo variable a un caudal de 0,1 ml/minuto. La agitación continuó durante al menos 2 h a 21 °C, tras completar la adición de la solución RSP-PTMS. El tamaño de partículas promedio de las partículas resultantes se determinó en 30,0 nm de diámetro. La distribución de tamaño de partículas se determinó mediante dispersión de luz dinámica (DLS) usando un analizador de tamaño de partículas modelo "ZETASIZER-NANOZSTM" obtenido con Malvern Instruments, Malvern, Reino Unido. Los soles de muestra se prepararon en agua para realizar mediciones de DLS. Una pequeña alícuota (0,1 — 0,5 ml) se extrajo del sol y se diluyó con 2 ml de agua. La muestra diluida resultante se mezcló bien y después se transfirió a una cubeta de plástico. Se registraron los datos de dispersión de luz después de ajustar la temperatura de la muestra a 25 °C. Para transformar la función de autocorrelación en tamaño de partículas, se utilizaron valores normalizados para la viscosidad ($0,8872 \times 10^{-3}$ Pa.s; 0,8 cps) y el índice de refracción (1,33) del agua a 25 °C. Se usó un valor de 1,428 como el índice de refracción de la sílice amorfa. El diámetro promedio en Z notificado (diámetro de partícula promedio, d, en nm) se basó en una distribución ponderada según la intensidad. Todos los resultados se notificaron en términos del tamaño de partículas, d (nm).

60 *Ejemplo 1*

65 103,3 gramos de n-metil-2-pirrolidona (NMP) se combinaron con 393,4 gramos de 8,2% en peso de EPCD1 en acetato de etilo. El acetato de etilo se eliminó de la mezcla con un evaporador rotatorio, dando como resultado 34% en peso de sol de EPCD1 en NMP. Se añadieron a continuación 5 gramos de cada uno de RU 13-825 y EPCD1-NMP y se mezclaron a 2500 revoluciones usando un mezclador por vortización, modelo "MV 1 MINI VORTEXER" obtenido de IKA Works, Inc., Wilmington, Carolina del Norte. Se introdujeron aproximadamente 1-2 gramos de la mezcla en un porta

de vidrio de 5 por 7,5 cm por 1 mm y se recubrió manualmente con un rodillo Meyer malla 60, a continuación se secó a 21 °C. La película incolora resultante se examinó visualmente para encontrar defectos, y tuvo un espesor aproximado de 50,8 — 76,2 m (2-3 mil). Se observó el cambio de la película de incolora a un estado azul oscuro-negro cuando se puso bajo una lámpara UV, modelo “UVGL-25 365. NM” obtenida de UVP, LLC, Upland, California, a una distancia de 2-3 mm durante 30 — 60 segundos. La película volvió a su estado incoloro tras retirarla de la fuente de luz UV. A continuación, la película se despegó del sustrato de vidrio sin dejar ningún resto perceptible sobre el vidrio.

Ejemplo 2

11,2 gramos de EPCD1 se redujeron al 100% de sólidos usando un evaporador rotatorio. 12,5 g de una solución acuosa de poli(alcohol vinílico), obtenida con el nombre comercial “3M BOOTH COATING” de 3M Company, se añadieron al matraz y se mezclaron con el mezclador de vortización a 2500 hasta que el EPCD1 se disolvió por completo. Aproximadamente 1-2 gramos del sol se recubrieron y se secaron sobre un sustrato de vidrio, de la forma generalmente descrita en el Ejemplo 1. La película transparente exenta de defectos visibles mostró un color y unas características fotocromáticas y de despegado similares a lo indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 3

7 gramos de EPCD2 se redujeron al 100% de sólidos usando un evaporador rotatorio. 7 gramos de un copolímero de terpolímero de acrilato/polisiloxano en hexametil disiloxano, obtenido con la designación comercial “NEXCARE NO STING LIQUID BANDAGE” de 3M Company, se agregó al matraz y se mezclaron con el mezclador de vortización a 2500 rpm hasta que el EPCD2 se disolvió por completo. Aproximadamente 1-2 gramos del sol se recubrieron y se secaron sobre un sustrato de vidrio, de la forma generalmente descrita en el Ejemplo 1. La película transparente exenta de defectos visibles mostró un color y unas características fotocromáticas y de despegado similares a lo indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4

3,7 gramos de RM-12W y 47,8 gramos de agua desionizada se añadieron a un vaso de precipitados de 250 ml a 21,1 °C (70 °F) y se mezcló mediante una pala metálica hasta que se dispersaron homogéneamente. Se añadieron 0,6 gramos de DF-1760 y se mezclaron hasta dispersión, seguido de 47,8 gramos de RU 13-825, y el mezclado continuó hasta dispersión. 100 gramos de la composición resultante se mezclaron con un peso igual de EPCD3 y se transfirieron a un bote de aerosol. Se añadieron 67 gramos de dimetil éter, y el bote de aerosol se precintó. La dispersión fotocromática resultante se pulverizó manualmente sobre un sustrato de vidrio de 5 por 7,5 cm y se dejó secar a 21,1 °C (70 °F) durante aproximadamente 60 minutos. La película transparente exenta de defectos visibles mostró un color y unas características fotocromáticas y de despegado similares a lo indicado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5

3,7 gramos de RM-12W y 47,6 gramos de agua desionizada se añadieron a un vaso de precipitados de 250 ml a 21,1 °C (70 °F) y se mezclaron mediante una pala metálica hasta que se dispersaron homogéneamente. Se añadieron 0,6 gramos de DF-1760 y se mezclaron hasta dispersión, seguido de 0,50 gramos de HJB, después 47,6 gramos de RU 13-825, y el mezclado continuó hasta dispersión. La dispersión se transfirió a un bote de aerosol y se precintó. Se añadieron 33 gramos de dimetil éter. La dispersión teñida resultante se pulverizó manualmente sobre un sustrato de vidrio y se dejó secar a 21,1 °C (70 °F) durante aproximadamente 25,4 m (1 mil) de espesor. La película transparente de color negro se examinó visualmente para determinar que no tenía defectos. Después de un período de tiempo, la película se retiró del sustrato de vidrio mediante pulverización con un limpiador de vidrio comercial y frotando con un paño.

Ejemplo 6

Se preparó una composición acuosa de la forma general descrita en el Ejemplo 5, en donde se sustituyeron los 3,7 gramos de RM-12W por 2,0 gramos de RM-8W, y la cantidad de HJB se redujo de 0,5 a 0,175 gramos. Se colocaron aproximadamente 1-2 gramos de la composición en un porta de vidrio limpio de 5 por 7,5 cm por 1 mm y se revistió manualmente con un rodillo Meyer n.º 50, después se secó a 21 °C durante aproximadamente 60 minutos. La película transparente exenta de defectos visibles mostró características de eliminación similares a lo indicado en el Ejemplo 5.

Comparativo A

0,02 gramos de PSSA y 0,2 gramos de etilenglicol se añadieron a 5 gramos de DGSY en un tubo de mezclado “ST-20” a 21 °C y se mezclaron usando un modelo “ULTRA TURRAX TUBE DRIVE” obtenido de MA Works, Inc., se añadieron 5 gramos de RU 13-825 y la mezcla continuó hasta que se dispersó homogéneamente. Se recubrieron aproximadamente 1-2 gramos del sol pigmentado al 24,5% en peso, y se secó sobre un sustrato de vidrio, de la forma generalmente descrita en el Ejemplo 1. La película transparente desprendible de 50,8 — 76,2 m (2 — 3 mil) de espesor estaba exenta de defectos y mostró un color amarillo brillante que mostró fluorescencia bajo una luz UV.

Comparativos B-C y ejemplos 7a-7b

Se repitió el proceso general descrito en el Comparativo A, en donde se redujo la cantidad de DGSY, dando como resultado concentraciones del pigmento fluorescente en el sol correspondiente a 12,25, 6,12, 3,06 y 1,22% en peso para los Comparativos B, C y los Ejemplos 7a y 7b, respectivamente.

Comparativo D

Se preparó una composición acuosa y se recubrió como se ha descrito de forma general en el Ejemplo 7, en donde los 5 gramos de DGSY se sustituyeron con un peso igual de CX-Z641M. El sol contenía un 30,0% en peso de nanopartículas absorbentes de IR. La película transparente desprendible de 50,8 — 76,2 m (2 — 3 mil) de espesor estaba exenta de defectos y mostró un color azul grisáceo.

Ejemplos 8a-8d

Se repitió el proceso general descrito en el Comparativo A, en donde se redujo la cantidad de CX-Z641M, dando como resultado concentraciones de nanopartículas de absorbente IR en el sol correspondiente a 15,0, 7,5, 3,75 y 1,88% en peso para los Ejemplos 8a, 8b, 8c y 8d, respectivamente.

Medidas de transparencia y transmisión.

Las siguientes mediciones se realizaron sobre ejemplos de película seca sobre el sustrato de vidrio. Los resultados se recogen en la Tabla 1.

% Transmisión promedio.

El % transmisión promedio (Pro. %T), se calculó promediando el % Transmisión en incrementos de 1 nm entre 400 — 700 nm. Para los Ejemplos 1 y 4, las muestras se iluminaron con un “15W CFL PROLUME BLACK LIGHT” obtenido de Halco Lighting Technologies, Norcross, Georgia, y el % de transmisión se midió usando un espectrómetro de fibra óptica modelo “JAZ” provisto de una lámpara halógena de tungsteno, obtenida de Ocean Optics, Dunedin, Florida. Para los ejemplos 5-8, el % de transmisión se midió un modelo “LAMBDA 35 SPECTROPHOTOMETER” obtenido de Perkin-Elmer, Inc., Waltham, Massachusetts.

% Transmisión, % Neblina y % Transparencia.

Medidos usando un “HAZEGARD PLUS” obtenido de Byk-Gardner USA, Inc., Columbia, Maryland.

Tabla 1

Ejemplo	Agente de teñido		Pro. %T	% Transmisión	%Neblina	% Transparencia
	Tipo	Cantidad				
1	RSP	0,05	78,7	91,7	7,25	97,0
4	RSP	0,021	82,4	91,2	9,06	94,2
5	HJB	0,376	2,7	2,4	3,10	99,2
6	HJB	0,175	55,6	61,4	3,52	94,4
Comparativo A	DGSY	24,5	0,3	57,9	102	14,7
Comparativo B	DGSY	12,2	1,2	85,5	100	10,5
Comparativo C	DGSY	6,1	1,5	88,7	99,7	12,9
7a	DGSY	3,1	20,0	91,4	73,7	71,2
7b	DGSY	1,2	42,1	92,0	51,3	83,4
Comparativo D	CX-Z641M	30,0	2,0	12,1	85,6	74,6
8 a	CX-Z641M	15,0	9,0	28,4	76,0	90,1
8b	CX-Z641M	7,5	43,1	59,9	18,7	95,1
8c	CX-Z641M	3,75	71,1	79,1	5,15	97,1
8d	CX-Z641M	1,88	82,7	87,3	3,06	97,8

La referencia a lo largo de la presente memoria descriptiva a “una realización”, “algunas realizaciones”, “una o más realizaciones” o “una realización” significa que un rasgo, estructura, material, o característica particular descrita con respecto a la realización está incluida en al menos una realización de la invención. Así, los aspectos de las frases tales como “en una o más realizaciones”, “en algunas realizaciones”, “en una realización” o “en la realización” en varios puntos a lo largo de la presente memoria descriptiva no se refiere necesariamente a la

misma realización de la invención. Además, los rasgos, estructuras, materiales o características, particulares se pueden combinar de cualquier forma adecuada en una o más realizaciones.

- 5 Aunque la invención de la presente memoria se ha descrito con referencia a realizaciones particulares, debe entenderse que estas realizaciones son meramente ilustrativas de los principios y aplicaciones de la presente invención. Será evidente para el experto en la materia que se pueden realizar varias modificaciones y variaciones en el método y el equipo de la presente invención sin abandonar el espíritu y el ámbito de la invención. Así, se pretende que la presente invención incluya modificaciones y variaciones que estén comprendidas en el ámbito de las reivindicaciones adjuntas y sus equivalentes.

REIVINDICACIONES

1. Un material de teñido líquido filmógeno que comprende:
 - 5 una dispersión acuosa polimérica;

un agente de teñido dispersado en la dispersión polimérica acuosa, en donde el agente de teñido está encapsulado en una pluralidad de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas;

10 en donde tras entrar en contacto con un sustrato, el material de teñido líquido filmógeno se seca para formar una película que sea transparente y que se pueda teñir.
 2. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 1, en donde el agente de teñido comprende uno o más componentes que son fotoactivos, adsorbentes de IR, y/o pigmentados.
 - 15 3. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 2, en donde el agente de teñido comprende un componente fotoactivo que comprende un tinte fotocromático, un tinte fluorescente y/o un tinte quimioluminiscente.
 4. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 3, de tal forma que, en presencia de luz UV y/o visible, el componente fotoactivo transmite un tinte y, en ausencia de luz UV y/o visible, el componente no transmite tinte.
 - 20 5. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 1, en donde las partículas híbridas orgánicas-inorgánicas comprenden nanopartículas de ORMOSIL.
 - 25 6. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 1, en donde la dispersión acuosa polimérica forma parte de un sistema formulado que comprende uno o más de: un desespumante, un espesante, y está opcionalmente exento de un agente de reticulación.
 7. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 6, en donde el sistema formulado comprende además un auxiliar de deslizamiento, un agente dispersante, un adsorbente del UV, un estabilizador de luz de amina impedida, y/o un antioxidante.
 - 30 8. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 1, en donde la dispersión acuosa polimérica comprende un polímero que comprende estireno, butadieno, acrílico, acetato de vinilo, etileno acetato de vinilo, poliuretano, o combinaciones de los mismos.
 - 35 9. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 8, en donde el polímero comprende un uretano de poliéter alifático.
 - 40 10. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 1, en donde el agente de teñido comprende al menos uno de:
 - 45 (i) un componente fotoactivo que es un tinte fotocromático presente en una cantidad en el intervalo de 0,001-5,0% en peso del material de teñido líquido filmógeno;
 - (ii) un componente fotoactivo que es un tinte fluorescente presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-5,0% en peso del material de teñido líquido filmógeno;
 - 50 (iii) un componente adsorbente del IR que está presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-15,0% en peso del material de teñido líquido filmógeno; o
 - (iv) un componente pigmentado que está presente en una cantidad en el intervalo de 0,1-1,5% en peso del material de teñido líquido filmógeno.
 - 55 11. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 1 en donde el agente de teñido comprende un componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL dispersas en la dispersión acuosa polimérica de tal forma que el componente fotoactivo transmite un tinte en la presencia de luz UV y/o visible y el componente fotoactivo no transmite tinte en ausencia de luz UV y/o visible.
 - 60 12. El material de teñido líquido filmógeno de la reivindicación 11, en donde el componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL está formado por:
 - 65 (a) combinar (1) al menos un compuesto de organosilano que comprende al menos dos grupos unidos a silicona seleccionados de grupos hidroxilo, grupos hidrolizables, y combinaciones de los mismos y (2) al menos un componente fotoactivo neto, para formar una composición cerámica precursora; y

- (b) permitir o inducir la hidrólisis de los grupos hidrolizables y la condensación del compuesto de organosilano para formar nanopartículas de ORMOSIL que comprenden el componente fotoactivo.
- 5
13. Un método para proporcionar una película transparente y teñible sobre un sustrato usando un material de teñido líquido filmógeno, comprendiendo el método:
- 10 dispersar un agente de teñido en una dispersión acuosa polimérica para formar el material de teñido líquido filmógeno, en donde el agente de teñido está encapsulado en una pluralidad de partículas híbridas orgánicas-inorgánicas;
- aplicar el material de teñido líquido filmógeno al sustrato; y secar el material de teñido líquido filmógeno para formar la película teñible y transparente sobre el sustrato.
- 15
14. El método de la reivindicación 13, en donde la etapa de aplicación se produce mediante cepillado, laminado, almohadilla de pintura, aplicador de bisturí, pulverización, atomización, recubrimiento, inmersión, o vertido.
- 20
15. El método de la reivindicación 13, que comprende además retirar la película del sustrato mediante despegado o frotado.
16. El método de la reivindicación 15, en donde tras la etapa de eliminación de la película del sustrato, no queda sustancialmente residuo sobre el sustrato.
- 25
17. El método de la reivindicación 13, en donde el material de teñido líquido filmógeno se aplica directamente al sustrato, que es vidrio.
18. El método de la reivindicación 13 en donde el sustrato es vidrio.
- 30
19. El método de la reivindicación 13, en donde el agente de teñido comprende un componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL.
20. El método de la reivindicación 19, que comprende además la conformación del componente fotoactivo encapsulado en una pluralidad de nanopartículas de ORMOSIL mediante:
- 35
- (a) combinar (1) al menos un compuesto de organosilano que comprende al menos dos grupos unidos a silicona seleccionados de grupos hidroxilo, grupos hidrolizables, y combinaciones de los mismos y (2) al menos un componente fotoactivo neto, para formar una composición cerámica precursora; y
- 40
- (b) permitir o inducir la hidrólisis de los grupos hidrolizables y la condensación del compuesto de organosilano para formar nanopartículas de ORMOSIL que comprenden el componente fotoactivo.