

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 634 488**

51 Int. Cl.:

C09K 9/02	(2006.01)	G03F 7/00	(2006.01)
C08G 18/67	(2006.01)	G03F 7/038	(2006.01)
C08G 18/75	(2006.01)	G03F 7/105	(2006.01)
C08G 18/79	(2006.01)	G03C 1/73	(2006.01)
C08G 18/81	(2006.01)		
C08F 290/06	(2006.01)		
C09D 175/04	(2006.01)		
C09D 175/16	(2006.01)		
C08G 18/32	(2006.01)		
C08L 25/06	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.02.2011 PCT/US2011/025029**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **15.09.2011 WO11112327**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.02.2011 E 11708609 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 2545140**

54 Título: **Métodos para producir micropartículas fotosensibles**

30 Prioridad:

08.03.2010 US 719335

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

28.09.2017

73 Titular/es:

**TRANSITIONS OPTICAL, INC. (100.0%)
9251 Belcher Road
Pinellas Park, FL 33782, US**

72 Inventor/es:

**BOWLES, STEVEN E.;
CHOPRA, ANU;
DAUGHENBAUGH, RANDY E.;
FALER, DENNIS L.;
HALEY, M. FRANK;
LAMERS, PAUL H.;
LU, YUNYI;
STEWART, KEVIN J.;
TAYLOR, CATHY A.;
WANG, FENG y
ZEZINKA, ELIZABETH A.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 634 488 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

Métodos para producir micropartículas fotosensibles

5 **Antecedentes de la invención**

La presente invención se dirige a métodos para producir dispersiones no acuosas de micropartículas poliméricas fotosensibles.

10 Los materiales fotosensibles demuestran una respuesta a la radiación electromagnética, incluyendo la radiación infrarroja, visible y ultravioleta, así como a la amplificación de la luz mediante la emisión estimulada o láser. Esta respuesta puede ser un tipo de luminiscencia en la cual la radiación visible se emite por un material fotosensible después de la exposición, por ejemplo, materiales fluorescentes y fosforescentes, en la cual existe un cambio en la longitud de onda de la radiación electromagnética que pasa a través del material, por ejemplo, materiales ópticos no lineales, o en la cual existe un cambio reversible en el color, por ejemplo, materiales fotocromáticos.

15 Las dispersiones acuosas de micropartículas fotosensibles y las composiciones a base de agua formadoras de película que las contienen, pueden demostrar varias desventajas. Por ejemplo, las composiciones a base de agua formadoras de película tienden a generar espuma durante su formulación, mucho más que las composiciones a base de disolvente. El espumado puede dificultar la aplicación. A menudo se necesitan costosos controles de humedad para la aplicación de composiciones a base de agua formadoras de película, ya que la humedad relativa puede afectar las propiedades de flujo y las tasas de secado de un revestimiento. Las opciones para disolventes orgánicos adyuvantes pueden ser limitadas en las composiciones a base de agua debido a las tasas de evaporación y a la baja compatibilidad con el medio acuoso. Asimismo, la alta tensión superficial del agua puede dar como resultado un humedecimiento difícil de ciertos sustratos. Es necesario que el equipo de producción que hace contacto con las composiciones a base de agua sea resistente a la corrosión. Esto implica comúnmente el uso de plásticos o del costoso acero inoxidable en el entorno de producción. También puede ser difícil hacer que las composiciones a base de agua se encuentren libres de ácido debido al mecanismo de estabilización del ácido en agua. El uso de materiales comprendidos de grupos funcionales sensibles al agua, tales como los grupos epoxídicos, puede ser problemático en los revestimientos a base de agua debido a que se puede desarrollar en entornos húmedos problemas de apariencia tales como el enrojecimiento. El desarrollo de microorganismos también puede ser un problema en las composiciones a base de agua.

20 Existen productos conocidos que usan materiales fotosensibles, por ejemplo, elementos ópticos tales como los elementos de memoria óptica y elementos de visualización. A pesar de que se conocen productos que incorporan micropartículas de núcleo/cubierta que demuestran propiedades fotosensibles, es deseable proporcionar productos no acuosos en los cuales se puedan controlar las propiedades de los materiales fotosensibles en las micropartículas, evitando así las desventajas de las composiciones a base de agua. También es deseable controlar las propiedades del producto tales como la dureza o la resistencia a la abrasión, sin afectar de manera adversa las propiedades de los materiales fotosensibles que comprenden los productos.

25 El documento US 2006/0014099 divulga una composición acuosa que comprende un material fotosensible y un componente polimerizable que comprende un monómero hidrófilo y un monómero hidrófobo, en la que dicho monómero hidrófilo y dicho monómero hidrófobo están adaptados para combinarse y formar micropartículas de dicho componente polimerizable con las que se asocia el material fotosensible.

Sumario de la invención

30 La presente invención describe métodos para producir una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles. Un método a modo de ejemplo comprende:

- a) preparar una dispersión acuosa de un material fotosensible y un componente polimerizable, en el que el componente polimerizable comprende al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos un grupo funcional hidrófobo;
- 55 b) someter la dispersión de a) a unas condiciones suficientes para formar micropartículas;
- c) polimerizar al menos parcialmente el componente polimerizable;
- d) combinar la dispersión con una fase continua orgánica que comprende un disolvente orgánico;
- e) retirar agua de la dispersión de tal manera que el contenido final de agua de la dispersión no acuosa sea menor del 30 por ciento en peso; en el que e) se lleva a cabo antes o después de d); y
- 60 f) hacer reaccionar cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas con al menos un material reactivo tal como un material que tenga al menos un grupo funcional epoxídico, al menos un grupo funcional tiocarbonyl, al menos un grupo funcional alcoxiamina o al menos un grupo funcional haluro. La presente invención también se dirige a un método para producir una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles, que comprende:
- 65 a) preparar una dispersión acuosa de un componente de prepolímero sustancialmente hidrófilo;
- b) preparar una dispersión acuosa de un componente de prepolímero sustancialmente hidrófobo, en el que la

dispersión de a) y/o b) comprende además un material fotosensible;
 c) combinar las dispersiones de a) y b) para formar una mezcla y someter la mezcla a unas condiciones suficientes para formar micropartículas;
 d) polimerizar los componentes de prepolímero en la mezcla;
 5 e) combinar la mezcla con una fase continua orgánica que comprende un disolvente orgánico;
 f) retirar agua de la mezcla de tal manera que el contenido final de agua sea menor del 30 por ciento en peso, en el que f) se lleva a cabo antes o después de e); y
 g) hacer reaccionar cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas con al menos un material reactivo,
 10 tal como un material que tenga al menos un grupo funcional epoxídico, y al menos un grupo funcional hidroxilo, al menos un grupo funcional tiocarbonilto, al menos un grupo funcional alcoxiamina o al menos un grupo funcional haluro.

Descripción detallada de la invención

15 Tal como se usa en la presente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, las formas en singular “un”, “una” y “el/la”, incluyen los referentes al plural a menos que se limite expresa e inequívocamente a un referente.

Para los fines de la presente memoria descriptiva, a menos que se indique de otra manera, se ha de entender que todos los números que expresan cantidades de ingredientes, condiciones de reacción y otros parámetros usados en la memoria descriptiva y reivindicaciones están modificados en todos los casos por medio de la expresión “aproximadamente”. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y en las reivindicaciones adjuntas, son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busca obtener por medio de la presente invención. Al menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se ha de interpretar al menos a la luz del número de dígitos significativos reportados y aplicando técnicas de rondas ordinarias.

30 Todos los rangos numéricos en el presente documento incluyen todos los valores y rangos numéricos de todos los valores numéricos dentro del rango de valores numéricos citado. Sin importar que los rangos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se reportan con tanta precisión como es posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene inherentemente ciertos errores que resultan necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus mediciones de prueba respectivas.

35 Se entiende que cada una de las diversas realizaciones y ejemplos de la presente invención tal como se presentan en el presente documento son no limitantes con respecto al alcance de la invención.

La expresión “monómero” incluye unidades de monómero y oligómeros únicos que comprenden pocas unidades de monómero.

40 La expresión “radiación actínica” incluye luz con longitudes de onda de radiación electromagnética que varían desde el rango de luz ultravioleta (“UV”), hasta el rango de luz visible, y hacia el rango infrarrojo. La radiación actínica que se puede usar para curar las composiciones de revestimiento usadas en la presente invención tiene generalmente longitudes de onda de radiación electromagnética que varían de 150 a 2.000 nanómetros (nm), de 180 a 1.000 nm, o de 200 a 500 nm. Por ejemplo, se puede usar una radiación ultravioleta que tenga una longitud de onda que varíe de 45 10 a 390 nm. Ejemplos de fuentes de luz ultravioleta adecuadas incluyen arcos de mercurio, arcos de carbono, lámparas de mercurio de baja, media o alta presión, arcos de plasma de flujo en espiral y diodos emisores de luz ultravioleta. Las lámparas emisoras de luz ultravioleta adecuadas son lámparas de vapor de mercurio de presión media que tienen salidas que varían de 200 a 600 vatios por pulgada (de 79 a 237 vatios por centímetro) a través de 50 la longitud del tubo de lámpara.

De acuerdo con la presente invención, se proporcionan métodos para producir una dispersión no acuosa de micropartículas poliméricas fotosensibles. La dispersión no acuosa comprende: a) una fase continua orgánica que comprende un disolvente orgánico, y b) micropartículas poliméricas fotosensibles dispersadas en la fase continua orgánica, en el que las micropartículas comprenden un componente al menos parcialmente polimerizado que tiene una superficie integral y dominios interiores, en el que el dominio de superficie comprende un material polimérico que está solubilizado por el disolvente orgánico, el dominio interior comprende un material polimérico que es insoluble en el disolvente orgánico, y el dominio de superficie y/o dominio interior es fotosensible.

60 El disolvente orgánico en la fase continua orgánica es, por lo general, un disolvente polar y puede comprender, por ejemplo, uno o más alcoholes, tales como mono-alcoholes o dioles, incluyendo glicoles, éteres, amidas, nitrilos, ésteres, cetonas y/o lactamas. Los disolventes polares, por definición, tienen moléculas cuyas cargas eléctricas se encuentran distribuidas de manera desigual, dejando un extremo de cada molécula más positivo que el otro, de tal manera que los solutos disueltos en las mismas están propensos a formar iones. Los disolventes especialmente adecuados incluyen n-butanol, isobutanol, isopropanol, alcohol bencílico, etilen glicol, dietilen glicol, propilen glicol, alcohol tetrahidrofúrrico, monobutiléter de propilen glicol, monohexiléter de etilen glicol, monobutiléter de etilen

glicol, butiléter de dietilen glicol, monometiléter de etilen glicol, monometiléter de propilen glicol, dimetilformamida, N-metilpirrolidona, metil etil cetona, metil amil cetona, disolvente TEXANOL[®], el cual se reporta como un monoisobutirato de 2,2,4-trimetil-1,1,3-pentanodiol y que se encuentra disponible de Eastman Chemical Co., y mezclas de tales disolventes. El uso de disolventes orgánicos puede ayudar en el proceso de formación de las micropartículas poliméricas.

Las micropartículas poliméricas fotosensibles se encuentran dispersadas en la fase continua orgánica. Las micropartículas comprenden un componente al menos parcialmente polimerizado que tiene una superficie integral y dominios interiores. Cualquiera de, o tanto el dominio de superficie como el dominio interior, pueden ser fotosensibles. El dominio de superficie comprende un material polimérico que está solubilizado por el disolvente orgánico y el dominio interior comprende un material polimérico que es insoluble en el disolvente orgánico. Las micropartículas fotosensibles comprenden por lo general micropartículas al menos parcialmente reticuladas.

Las dispersiones no acuosas se pueden preparar en cualquiera de varias formas de acuerdo con la presente invención, tal como se ha indicado en lo que antecede. Por ejemplo, una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles se puede preparar tal como sigue:

- a) preparar una dispersión acuosa de un material fotosensible y un componente polimerizable, en el que el componente polimerizable comprende al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos un grupo funcional hidrófobo;
- b) someter la dispersión de a) a unas condiciones suficientes para formar micropartículas, tales como condiciones de alta tensión de cizalladura;
- c) polimerizar al menos parcialmente el componente polimerizable;
- d) combinar la dispersión con una fase orgánica acuosa que comprende un disolvente orgánico, por lo general un disolvente polar;
- e) retirar agua de la dispersión de tal manera que el contenido final de agua de la dispersión no acuosa sea menor del 30 por ciento en peso; y
- f) hacer reaccionar cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas con al menos un material reactivo tal como un material que tenga al menos un grupo funcional epoxídico, al menos un grupo funcional hidroxilo, al menos un grupo funcional tiocarbonilto, al menos un grupo funcional alcoxiamina, o al menos un grupo funcional haluro. Obsérvese que e) se puede llevar a cabo antes o después de d).

Las dispersiones no acuosas de la presente invención pueden comprender una cantidad de agua menor que 30 por ciento en peso.

El componente polimerizable en la dispersión acuosa preparada en a) puede comprender al menos un monómero sustancialmente hidrófilo y al menos un monómero sustancialmente hidrófobo; siendo el monómero hidrófilo y el monómero hidrófobo capaces de formar al menos parcialmente las micropartículas del componente polimerizable con el cual se asocia el material fotosensible, tal como un material fotocromico. Como alternativa, la dispersión acuosa puede comprender una cantidad efectiva de al menos un material fotosensible y al menos un material polimerizable que comprende al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos un grupo funcional hidrófobo, siendo el (los) material(es) fotosensible(s) y el (los) componente(s) polimerizable(s) capaces de formar al menos parcialmente micropartículas poliméricas fotosensibles reticuladas. El componente polimerizable también puede comprender al menos un prepolímero sustancialmente hidrófilo, al menos un prepolímero sustancialmente hidrófobo y una cantidad efectiva de al menos un material fotocromico que comprende al menos un grupo polimerizable, siendo capaz el componente polimerizable de formar micropartículas poliméricas fotocromicas. Las micropartículas poliméricas fotocromicas comprenden por lo general micropartículas poliméricas al menos parcialmente reticuladas.

El componente polimerizable puede comprender además un material que sea copolimerizable con al menos uno de los monómeros sustancialmente hidrófilo y sustancialmente hidrófobo, material que en adelante se refiere como el "material copolimerizable". Además, el componente polimerizable puede poseer una funcionalidad capaz de reaccionar con los materiales de reticulación, para ser compatible con los materiales huésped y para tener propiedades asociadas con las micropartículas poliméricas fotosensibles que se describen en lo sucesivo.

La frase "siendo capaz de formar al menos parcialmente micropartículas del componente polimerizable con el cual se asocia el material fotosensible" se refiere al componente polimerizable que es adecuado para autoensamblarse en las micropartículas al menos parcialmente formadas. El autoensamblado de las micropartículas se debe a la diferencia en la capacidad hidrófila y la capacidad hidrófoba asociadas con el (los) grupo(s) funcional(es) hidrófilo(s) del monómero sustancialmente hidrófilo y el (los) grupo(s) funcional(es) hidrófobo(s) del monómero sustancialmente hidrófobo que comprende el componente polimerizable. El material fotosensible se puede asociar con las micropartículas mediante la selección del (los) material(es) fotosensible(s) hidrófilo(s), el (los) material(es) fotosensible(s) hidrófobo(s) y/o el material fotosensible que tiene otra propiedad que le permita asociarse química o físicamente con las micropartículas resultantes o con el componente polimerizable.

Después de la formación de las micropartículas, éstas se polimerizan normalmente. Es decir, las micropartículas están al menos parcialmente polimerizadas y forman micropartículas poliméricas al menos parcialmente reticuladas

en donde al menos una porción de los monómeros o prepolímeros en el componente polimerizable reacciona y se combina para formar materiales poliméricos similares a cadena. Los grupos reactivos al menos en una porción de estos materiales poliméricos similares a cadena reaccionan y se reticulan para formar redes poliméricas en las cuales al menos una porción de algunas o todas las cadenas está interconectada. Los grupos reactivos que se han mencionado en lo que antecede son grupos químicos capaces de experimentar una reacción de polimerización conocida por los expertos en la materia. Ejemplos de tales grupos polimerizables incluyen pero no se limitan a metacriloxi, acriloxi, vinilo, alilo, carboxilo, amino, mercapto, epoxi, hidroxilo e isocianato.

Las micropartículas polimerizadas formadas en b) y c) tienen una estructura de núcleo/cubierta que les permite ser especialmente útiles para preparar las dispersiones no acuosas de la presente invención, en particular, dispersiones polares no acuosas. Los polímeros de núcleo (dominio interior) y cubierta (dominio de superficie) se encuentran unidos de forma covalente entre sí. De otra manera, la compatibilidad del polímero de cubierta con el disolvente en la fase continua orgánica ocasionaría que la cubierta se disolviera del material de núcleo. Asimismo, el núcleo está reticulado y/o consiste de un material que es inherentemente insoluble en la fase continua orgánica y la cubierta consiste de un polímero que, si no se encontrara unido al núcleo insoluble, sería completamente soluble en la fase continua orgánica. La solubilidad del polímero de cubierta hace a la micropartícula de núcleo/cubierta compatible con el disolvente y la insolubilidad del núcleo mantiene la integridad de la micropartícula evitando que la micropartícula se disuelva completamente en el disolvente.

Al combinar la dispersión con la fase continua orgánica en d), la dispersión se puede vaciar en la fase continua orgánica o viceversa. El agua se retira de la dispersión usando métodos conocidos, tal como mediante ultrafiltración, destilación bajo presión reducida o mediante centrifugado.

En (f) del método, cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas se hace reaccionar con un material reactivo que tiene al menos un grupo funcional epoxídico. Se puede usar cualquier material reactivo funcional epoxídico siempre que éste no afecte perjudicialmente las propiedades tales como la estabilidad o la compatibilidad de la dispersión no acuosa o de las composiciones en las que se usa la dispersión no acuosa. Dentro del alcance de la presente invención, la expresión "compuesto epoxídico" representa compuestos epoxídicos que contienen una o más funcionalidades glicídilo, b-metilglicídilo u óxido de cicloalquileo. Ejemplos no limitantes de compuestos glicidiléter son el metil glicidiléter, n-butil glicidiléter, iso-butil glicidiléter, fenil glicidiléter, alil glicidiléter, 3-(trimetoxisilil)propil glicidiléter y 2,3-epoxi-1-propanol. Ejemplos no limitantes de glicidilésteres incluyen glicidil hexanoato, glicidil (met)acrilato y Cardura™ E10P. El glicidiléster del ácido 10 Versatic™. Ejemplos no limitantes de compuestos de óxido de cicloalquileo son 3-vinil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano [106-86-5], alil 4-metil-7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato [10138-39-3], 2-etilhexil 7-oxabicyclo[4.1.0]heptano-3-carboxilato [62256-00-2] y 2-(7-oxabicyclo[4.1.0]hept-3-il)etil-trimetoxisilano [3388-04-3].

En ciertas realizaciones de la presente invención, el material reactivo tiene al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional hidroxilo, al menos un grupo funcional tiocarbonilto, al menos un grupo funcional alcoxiamina, o al menos un grupo funcional haluro. Entre los materiales reactivos que tienen al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional hidroxilo, se usa más a menudo el 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol).

Las composiciones de revestimiento que se formulan usando las dispersiones no acuosas a partir de este método han demostrado una vida en anaquel incrementada, así como resistencia al agua mejorada después de su aplicación a un sustrato y su cura.

En ciertos aspectos de la presente invención, el material reactivo usado en (f) tiene al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional haluro. Estos materiales reactivos se han usado como iniciadores en los procesos de polimerización viva que se describen en lo sucesivo. Tales materiales reactivos se pueden preparar como un producto de reacción de (1) un compuesto funcional epoxídico con al menos un grupo hidrógeno activo capaz de reaccionar con un haluro de ácido o alquiléster, y (2) un compuesto funcional haluro de ácido o alquiléster que tiene al menos un grupo funcional haluro. Por ejemplo, el material reactivo puede comprender un producto de reacción de (1) 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol) y (2) bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo.

La publicación de patente internacional WO 97/18247 y las patentes de EE. UU. con n.º 5.763.548 y 5.789.487 describen un proceso de polimerización radical referido como polimerización radical por transferencia de átomos (ATRP). El proceso ATRP se describe como una polimerización radical viva que da como resultado la formación de (co) polímeros que tienen un peso molecular y una distribución del peso molecular predecibles. También se describe que el proceso ATRP proporciona productos altamente uniformes que tienen una estructura controlada (es decir, topología, composición, etc., controlables). Las patentes '548 y '487 y la publicación de patente WO 97/18247 también describen (co)polímeros preparados por medio del ATRP, que son útiles en una amplia variedad de aplicaciones, por ejemplo, con pinturas y revestimientos.

El método de ATRP se describe como un ejemplo de una "polimerización viva", es decir, una polimerización de crecimiento de cadena que se propaga esencialmente sin transferencia de cadena y esencialmente sin terminación de cadena. El peso molecular de un polímero preparado mediante ATRP se puede controlar mediante la estequiometría de los reactivos, es decir, la concentración inicial del (los) monómero(s) y el (los) iniciador(es).

Además, el ATRP también proporciona polímeros que tienen características que incluyen, por ejemplo, estrechas distribuciones del peso molecular, por ejemplo, valores PDI menores que 2,5, y una estructura de cadena de polímero bien definida, por ejemplo, copolímeros de bloque y copolímeros alternados. Cuando el material reactivo usado en (f) tiene al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional haluro, las micropartículas resultantes se pueden usar como iniciadores en procesos de polimerización vida tales como el ATRP, permitiendo el crecimiento de cadenas de polímero cuidadosamente estructuradas y diseñadas a partir de las superficies de las micropartículas. Las técnicas de "polimerización viva" controlada adicionales incluyen la transferencia de cadena reversible por adición - fragmentación (RAFT) o la polimerización mediada por nitróxido (NMP). Cuando el material reactivo usado en (f) tiene un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional tiocarbonilto, las micropartículas resultantes se pueden usar como iniciadores en procesos de polimerización de RAFT. Cuando el material reactivo usado en (f) tiene al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional alcoxiamina, las micropartículas resultantes se pueden usar como iniciadores en procesos de polimerización de NMP.

Asimismo, el método para producir una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles de acuerdo con la presente invención, puede comprender:

- a) preparar una dispersión acuosa de un componente de prepolímero sustancialmente hidrófilo;
- b) preparar una dispersión acuosa de un componente de prepolímero sustancialmente hidrófobo, en el que la dispersión de a) y/o b) comprende además un material fotosensible;
- c) combinar las dispersiones de a) y b) para formar una mezcla y someter la mezcla a unas condiciones suficientes para formar micropartículas;
- d) polimerizar los componentes de prepolímero en la mezcla;
- e) combinar la mezcla con una fase continua orgánica que comprende un disolvente orgánico, por lo general un disolvente polar;
- f) retirar agua de la mezcla de tal manera que el contenido final de agua de la dispersión no acuosa sea menor del 30 por ciento en peso; y
- g) hacer reaccionar cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas con un material reactivo que tenga al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional hidroxilo, al menos un grupo funcional tiocarbonilto, al menos un grupo funcional alcoxiamina, o al menos un grupo funcional haluro. La etapa f) se puede llevar a cabo antes o después de e).

También se pueden incorporar materiales adyuvantes en la dispersión no acuosa, por ejemplo, ingredientes convencionales que ayudan al procesamiento del componente polimerizable o que imparten las características deseadas a las micropartículas resultantes. Ejemplos de tales ingredientes incluyen agentes de control de reología, surfactantes, iniciadores, catalizadores, agentes inhibidores de cura, agentes de reducción, ácidos, bases, conservadores, materiales de reticulación, donantes de radicales libres, barreos de radicales libres, estabilizadores tales como estabilizadores ultravioleta y térmicos y agentes promotores de adhesión, tales como silanos, siloxanos, titanatos y circonatos organofuncionales, materiales adyuvantes que son conocidos para los expertos en la materia.

Las dispersiones no acuosas de la presente invención pueden incluir opcionalmente otros colorantes tales como nanopigmentos, nanotintas y/o tintes no fotosensibles. Tales colorantes son particularmente útiles en la preparación de las llamadas composiciones de revestimiento de "oscuro a más oscuro". La expresión "nanopigmento" se refiere a un pigmento para el cual el tamaño medio de las partículas primarias es de hasta 100 nm.

Tal como se ha descrito en lo que antecede, la dispersión acuosa usada para preparar las dispersiones no acuosas de la presente invención puede comprender al menos un componente polimerizable que comprende al menos un monómero sustancialmente hidrófilo y al menos un monómero sustancialmente hidrófobo. Tal como se usan en el presente documento, las expresiones "monómero sustancialmente hidrófilo" y "monómero sustancialmente hidrófobo" se refieren al carácter hidrófilo o hidrófobo relativo de los monómeros uno en comparación con el otro. El monómero sustancialmente hidrófilo del componente polimerizable es más hidrófilo que el monómero sustancialmente hidrófobo. Correspondientemente, el monómero sustancialmente hidrófobo del componente polimerizable es más hidrófobo que el monómero sustancialmente hidrófilo. Un método para determinar el carácter hidrófilo/hidrófobo de un material es el muy conocido número del equilibrio hidrófilo - lipófilo (HLB). Los números de HLB varían generalmente de 1 a 20, siendo 1 un material soluble en aceite y siendo 20 un material soluble en agua. Usando este sistema, los materiales designados en el presente documento como sustancialmente hidrófobos demostrarían un HLB menor que 10 mientras que los materiales designados como sustancialmente hidrófilos demostrarían un HLB mayor que 10.

Las proporciones del (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) a el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) pueden variar ampliamente. Por ejemplo, el porcentaje en peso del monómero sustancialmente hidrófilo y del monómero sustancialmente hidrófobo en el componente polimerizable puede variar de 2 a 98 por ciento en peso sobre la base del peso total de sólidos del componente polimerizable de 100 por ciento. Ejemplos de las proporciones de los monómero sustancialmente hidrófilos a los monómeros sustancialmente hidrófobos son de 20 : 80 y de 50 : 50.

- En ciertos casos, el monómero sustancialmente hidrófilo es sustancialmente compatible con agua, tiene una afinidad para el agua y/o es capaz de disolverse al menos parcialmente en agua usando medios de mezclado convencionales. Los monómeros sustancialmente hidrófilos usados en el componente de monómero polimerizable de la presente invención pueden comprender cualquier monómero hidrófilo conocido por los expertos en la materia.
- 5 Ejemplos de tales monómeros hidrófilos incluyen los monómeros que comprenden grupos funcionales hidrófilos tales como: grupos ácido-funcionales; grupos hidroxilo-funcionales; grupos nitrilo-funcionales; grupos amino-funcionales; grupos amida-funcionales; grupos carbamato-funcionales; grupos iónicos-funcionales tales como el amonio cuaternario o grupos sulfonio; o mezclas de tales grupos funcionales.
- 10 El grado de hidrofiliidad e hidrofobicidad de los monómeros usados para preparar el componente polimerizable se puede variar, tal como saben los expertos en la materia. Un monómero sustancialmente hidrófobo del componente polimerizable se puede convertir en un monómero sustancialmente hidrófilo. Por ejemplo, los grupos isocianato en un monómero hidrófobo del componente polimerizable se pueden funcionalizar con grupos siloxano haciendo reaccionar los grupos isocianato con un silano órgano-funcional tal como aminopropil trietoxisilano. A su dispersión
- 15 en agua, los grupos hidrolizables, por ejemplo, alcoxisilanos, se encuentran al menos parcialmente hidrolizados para formar grupos silanol hidrófilos. Si se dejan reaccionar con alcohol o consigo mismos, estos grupos hidrófilos se pueden revertir a grupos hidrófobos. El mismo proceso de funcionalización se puede llevar a cabo con grupos isocianato disponibles sobre las micropartículas poliméricas fotosensibles polimerizadas y reticuladas.
- 20 Ejemplos de silanos órgano-funcionales adecuados para tal proceso de conversión de hidrófobo a hidrófilo incluyen: 4-aminobutiltriethoxisilano, carboximetiltriethoxisilano, isocianatopropiletoxissilano, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, mercaptometilmetil-dietoxissilano o mezclas de los mismos.
- Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo ácido-funcional incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, beta-carboxietil acrilato, ácido acriloxipropiónico, ácido 2-acrilamida metilpropano sulfónico, ácidos de acrílico(3-sulfopropil)éster, ácido crotónico, ácido dimetilolpropiónico, ácido fumárico, monoalquil (C₁-C₈) ésteres de ácido fumárico, ácido maleico, monoalquil (C₁-C₈) ésteres de ácido maleico, ácido itacónico, monoalquil (C₁-C₈) ésteres de ácido itacónico y mezclas de los mismos.
- 25 Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo hidroxilo-funcional incluyen 2-hidroxietil metacrilato, 2-hidroxietil acrilato, poli(etilen glicol) acrilato, poli(etilen glicol) metacrilato, hidroxipropil metacrilato, hidroxipropil acrilato, hidroxibutil metacrilato, hidroxibutil acrilato, hidroximetil etil acrilato, hidroximetilpropil acrilato, dicaprolactona acrilato, dietanolamina, dimetanolamina o mezclas de los mismos. Ejemplos de monómeros que contienen un grupo nitrilo-funcional incluyen metacrilonitrilos y acrilonitrilos.
- 30 Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo amino-funcional incluyen alilamina, dimetilalilamina, 2-(dimetilamino)etil metacrilato, 2-(t-butilamino)etil metacrilato, 4-aminoestireno, dimetilaminoetil vinil éter y N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida.
- 35 Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo iónico-funcional incluyen cloruro de aliltrimetilamonio, cloruro de 2-trimetilamonio etil acrílico y cloruro de vinilbencil dimetil sulfonio.
- Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo amida-funcional incluyen metacrilamidas y acrilamidas.
- 40 Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo carbamato-funcional incluyen alil carbamato, vinil carbamato, el producto de reacción de hidroxietil carbamato y anhídrido metacrílico, y el producto de reacción de hidroxietil carbamato con di-isocianato de isoforona e hidroxietil acrilato.
- Ejemplos de monómeros hidrófilos que contienen un grupo vinilo-funcional incluyen vinil acetato, vinil pirrolidonas y
- 50 vinil propionatos.
- En un ejemplo de la presente invención, el (los) monómero(s) hidrófobo(s) comprende(n) un monómero que se encuentra sustancialmente libre de funcionalidad hidrófila y que es sustancialmente incompatible con el agua, tiene menor afinidad para el agua y/o es capaz de disolverse solo mínimamente en agua usando medios de mezclado convencionales. El (los) monómero(s) hidrófobo(s) usado(s) en el componente polimerizable puede (n) incluir cualquier monómero hidrófobo conocido para los expertos en la materia. Ejemplos de grupos hidrófobos funcionales incluyen hidrocarburos que tienen 4 o más átomos de carbono. Ejemplos adicionales de tales grupos funcionales se incluyen en la descripción de los monómeros hidrófobos siguiente.
- 55 Ejemplos de monómeros hidrófobos incluyen monómeros polimerizables de radicales libres que incluyen monómeros aromáticos de vinilo, por ejemplo, estireno, α-metil estireno, t-butil estireno y vinil tolueno; haluros de vinilo y vinildeno, por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinildeno; vinil ésteres, vinil butiratos, alquil ésteres de ácidos acrílico y metacrílico que tienen de 4 a 17 átomos de carbono en el grupo alquilo, incluyendo butil metacrilato, butil acrilato, ciclohexil metacrilato, 4-ter-butilciclohexilacrilato, ciclohexil acrilato, 2-etilhexil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, butil hexilmetacrilato, butil hexilacrilato, isooctilmetacrilato, isooctilacrilato, isodecil metacrilato, isodecil acrilato, isobornil metacrilato, isobornil acrilato, lauril metacrilato y lauril acrilato, y mezclas de los mismos.
- 60 Ejemplos de monómeros hidrófobos incluyen monómeros polimerizables de radicales libres que incluyen monómeros aromáticos de vinilo, por ejemplo, estireno, α-metil estireno, t-butil estireno y vinil tolueno; haluros de vinilo y vinildeno, por ejemplo, cloruro de vinilo y cloruro de vinildeno; vinil ésteres, vinil butiratos, alquil ésteres de ácidos acrílico y metacrílico que tienen de 4 a 17 átomos de carbono en el grupo alquilo, incluyendo butil metacrilato, butil acrilato, ciclohexil metacrilato, 4-ter-butilciclohexilacrilato, ciclohexil acrilato, 2-etilhexil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, butil hexilmetacrilato, butil hexilacrilato, isooctilmetacrilato, isooctilacrilato, isodecil metacrilato, isodecil acrilato, isobornil metacrilato, isobornil acrilato, lauril metacrilato y lauril acrilato, y mezclas de los mismos.
- 65

Otros monómeros hidrófobos adecuados incluyen silanos órgano-funcionales que tienen sustituyentes sustancialmente no hidrolizables, tales como los grupos alcoxi que tienen 3 o más átomos de carbono.

5 En ciertos ejemplos de la presente invención, el componente polimerizable comprende al menos un material copolimerizable que es diferente al al menos un monómero sustancialmente hidrófilo y al al menos un monómero sustancialmente hidrófobo. Asimismo, el (los) material(es) copolimerizable(s) se pueden hacer reaccionar con el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) para formar un prepolímero sustancialmente hidrófilo y/o con el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) para formar un prepolímero sustancialmente hidrófobo.

10 El (los) material(es) copolimerizable(s) puede(n) ser cualquier material que sea copolimerizable con al menos uno del (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) y el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s). En un ejemplo, el (los) material(es) copolimerizable(s) es (son) un material de formación de columna estructural. Ejemplos del (los) material(es) copolimerizable(s) se puede(n) seleccionar de entre: materiales que contienen un grupo etilénicamente insaturado; materiales que contienen isocianato conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, productos de reacción de isocianatos y otros materiales correspondientemente reactivos, por ejemplo, polioles, en los cuales el producto de reacción tiene al menos un grupo reactivo al isocianato; monómeros que contienen un grupo hidroxilo conocidos por los expertos en la materia; monómeros que contienen un grupo epoxídico conocidos por los expertos en la materia; monómeros que contienen un grupo carboxi conocidos por los expertos en la materia; monómeros que contienen un grupo carbonato conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, un producto de reacción de un polioliol que comprende al menos un grupo carbonato y monómero de vinilo y un producto de reacción de un polioliol que comprende al menos un grupo carbonato y un isocianato que comprende un grupo reactivo al isocianato y al menos un enlace doble polimerizable tal como se describe en la Publicación de la solicitud de Patente de EE. UU. US 2003/0136948 (en la actualidad, la patente de los Estados Unidos con número 6.998.072) párrafos [0041] a [0065], o mezclas de tales materiales copolimerizables.

25 El (los) material(es) copolimerizable(s) puede(n) incluir materiales que contienen un grupo sililo, por ejemplo, silanos órgano-funcionales que tienen al menos un grupo polimerizable, tales como los silanos órgano-funcionales que se han descrito en lo que antecede.

30 Ejemplos de materiales copolimerizables tales como los monómeros que contienen un grupo etilénicamente insaturado incluyen monómeros de vinilo y monómeros etilénicamente insaturados que tienen un grupo funcional seleccionado de hidroxilo, carboxilo, amino, mercapto, (met)acrililoiloxi, por ejemplo, metacrililoiloxi o acrililoiloxi, isocianato o mezclas de los mismos, los cuales son conocidos por los expertos en la materia. En una realización, los materiales copolimerizables pueden tener dos o más del mismo grupo polimerizable o dos o más de diferentes grupos polimerizables. En otra realización, el material copolimerizable se selecciona de entre monómeros (met)acrílicos que tienen al menos un grupo funcional seleccionado de hidroxilo, amino, mercapto o mezclas de los mismos.

40 En un ejemplo de la invención, el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) y/o el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) usado(s) en la formación del componente polimerizable se seleccionan por las propiedades proporcionadas por las temperaturas de transición del vidrio de los polímeros respectivos a la polimerización, como es conocido por los expertos en la materia. Por ejemplo, los monómeros que forman polímeros que tienen temperaturas de transición del vidrio mayores que la temperatura ambiente, por ejemplo, 23 °C, tienden a formar polímeros rígidos o duros mientras que los monómeros que forman polímeros que tienen temperaturas de transición del vidrio menores que la temperatura ambiente tienden a ser blandos y flexibles. Las propiedades de los monómeros usados para formar el entorno de las micropartículas poliméricas pueden afectar el rendimiento de los materiales fotosensibles. Por ejemplo, en el caso de los materiales fotocromáticos orgánicos que dependen de los cambios conformacionales para demostrar un estado activado o inactivado, un entorno blando y flexible permite más movimiento y puede permitir un incremento en el rendimiento o un entorno rígido y duro permite menos movimiento y puede ocasionar una disminución en el rendimiento. La formulación del componente polimerizable con materiales que tienen propiedades que pueden afectar al rendimiento de los materiales fotosensibles permite que la micropartícula polimérica fotosensible resultante tenga un entorno en el cual se puede controlar el rendimiento de los materiales fotosensibles independientemente del entorno que rodee a la micropartícula polimérica fotosensible. Por ejemplo, la micropartícula polimérica fotosensible puede ser en si blanda y flexible pero estar rodeada por o

55 incrustada dentro de una matriz o entorno rígido y duro.

A su polimerización, el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) y el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) forman cada uno polímeros, cuyas temperaturas de transición del vidrio pueden variar ampliamente. Por ejemplo, la temperatura de transición del vidrio de un polímero formado a la polimerización del (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) puede ser mayor que o igual a la temperatura de transición del vidrio del polímero formado a la polimerización del (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s). Como alternativa, la temperatura de transición del vidrio del polímero formado a la polimerización del (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) puede ser menor que la temperatura de transición del vidrio del polímero formado a la polimerización del (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s).

65 En un ejemplo adicional de la presente invención, el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) se adapta(n)

para formar un polímero que a su polimerización tenga una temperatura de transición del vidrio menor que 23 °C, por ejemplo, de 22,9 °C a -100 °C o de 22 °C a -90 °C. El (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) también se pueden adaptar para formar un polímero que a su polimerización tenga una temperatura de transición del vidrio igual a o mayor que 23 °C, por ejemplo, de 23 °C a 130 °C o de 24 °C a 100 °C.

5 En ciertos casos, el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) y/o el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) pueden ser materiales de uretano adaptados para formar segmentos sustancialmente rígidos y/o sustancialmente flexibles. El concepto de preparar un material de uretano a fin de formar segmentos rígidos o flexibles seleccionando los componentes, por ejemplo, isocianatos y polioles, para formar el tipo de segmento apropiado, es conocido para los expertos en la materia. Véase por ejemplo lo abordado acerca de segmentos duros y blandos en la patente de EE. UU. 6.187.444, en la columna 3, línea 49 a la columna 4, línea 46. Un segmento rígido de material de uretano es uno que proporciona al material resultante en el cual se usa una rigidez que no se dobla fácilmente sin romperse. Un segmento flexible de material de uretano es uno que da como resultado un material que es plegable y capaz de doblarse o moverse desde una línea o forma recta sin romperse. En un ejemplo, el monómero sustancialmente hidrófobo es un material de uretano, por ejemplo, un prepolímero de uretano (met)acrilato, que está adaptado para formar un segmento flexible y el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) es (son) un material de uretano, por ejemplo, un prepolímero de uretano (met)acrilato, adaptado para formar un segmento rígido. Además, el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófobo(s) puede(n) ser un material de uretano que está adaptado para formar un segmento rígido y el (los) monómero(s) sustancialmente hidrófilo(s) es (son) un material de uretano adaptado para formar un segmento flexible.

Los materiales de uretano de la presente invención se pueden preparar con isocianatos y polioles, aminas y/o tioles que pueden variar ampliamente. Los materiales y métodos adecuados son conocidos por los expertos en la materia de la preparación de uretano.

25 Cuando los componentes de formación de uretano, tales como los componentes orgánicos que tienen grupos hidroxilo, mercapto y/o amino, se combinan para producir los materiales de uretano de la presente invención, las cantidades relativas de los ingredientes se expresan por lo general como una proporción del número de grupos isocianato reactivos disponibles al número de grupos hidroxilo, mercapto y/o amino reactivos disponibles, por ejemplo, una proporción equivalente de NCO : X en donde X es OH, SH, NH y/o NH₂. Por ejemplo, se obtiene una proporción de NCO : X de 1,0 : 1,0 cuando el peso de un equivalente de NCO del componente de isocianato se hace reaccionar con el peso de un equivalente de X del componente que contiene un grupo hidroxilo, mercapto y/o amino. Los materiales de uretano tienen una proporción equivalente de NCO : X que puede variar ampliamente. Por ejemplo, la proporción equivalente de NCO : X puede variar entre 0,3 : 1,0 y 3,0 : 1,0 y todos los rangos incluidos entre las mismas. Cuando la proporción es mayor que 1,0 : 1,0, el exceso de grupos isocianato se puede bloquear y/o hacerse reaccionar adicionalmente, por ejemplo, con urea o silanos órgano-funcionales, para formar grupos hidrófilos, tal como se conoce por los expertos en la materia.

40 Ejemplos de componentes de isocianato incluyen isocianatos modificados o no modificados que tienen componentes que contienen isocianato libres, bloqueados, por ejemplo, con agentes de bloqueo adecuados, o parcialmente bloqueados, tal como se conocen por los expertos en la materia, seleccionados de entre: tolueno-2,4-diisocianato; tolueno-2,6-diisocianato; difenil metano-4,4'-diisocianato; difenil metano-2,4'-diisocianato; para-fenileno diisocianato; bifenil diisocianato; 3,3'-dimetil-4,4'-difenileno diisocianato; tetrametileno-1,4-diisocianato; hexametileno-1,6-diisocianato; 2,2,4-trimetil hexano-1,6-diisocianato; lisina metil éster diisocianato; bis(isocianato etil)fumarato; isoforona diisocianato; etileno diisocianato; dodecano-1,12-diisocianato; ciclobutano-1,3-diisocianato; 2-heptil-3,4-bis(9-isocianatononil)-1-pentil-ciclohexano; ciclohexano-1,3-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato; dicitlohexilmetano-4,4'-diisocianato o metileno bis(4-ciclohexilisocianato); metil ciclohexil diisocianato; hexahidrotolueno-2,4-diisocianato; hexahidrotolueno-2,6-diisocianato; hexahidrofenileno-1,3-diisocianato; hexahidrofenileno-1,4-diisocianato, m-tetrametilxileno diisocianato; p-tetrametilxileno diisocianato; perhidrodifenilmetano-2,4'-diisocianato; perhidrodifenilmetano-4,4'-diisocianato o mezclas de los mismos. Se pueden usar triisocianatos tales como biurets de cualquier diisocianato adecuado incluyendo 1,4-tetrametileno diisocianato y 1,6-hexametileno diisocianato. Asimismo, se pueden emplear biurets de diisocianatos cicloalifáticos tales como isoforona diisocianato y 4,4'-metileno-bis-(ciclohexil isocianato). Ejemplos de aralquil diisocianatos adecuados a partir de los cuales se pueden preparar biurets son el meta-xilileno diisocianato y $\alpha,\alpha,\alpha',\alpha'$ -tetrametilmeta-xilileno diisocianato. También se pueden usar otros isocianatos trifuncionales, por ejemplo, trímeros de isoforona diisocianato, nonano de triisocianato, trifenilmetano triisocianato, 1,3,5-benceno triisocianato, 2,4,6-tolueno triisocianato, un producto de adición de trimetilol y tetrametil xileno diisocianato comercializado bajo el nombre comercial de CYTHANE 3160 por CYTEC Industries, y DESMODUR N 3300 y DESMODUR N 3600, los cuales son trímeros de hexametileno diisocianato, disponibles de Bayer Corporation.

60 Cuando el monómero sustancialmente hidrófilo se prepara a partir de triisocianatos (isocianuratos en particular), las dispersiones no acuosas que contienen micropartículas fotosensibles preparadas a partir de los mismos se pueden formular en revestimientos que contienen resinas de aminoplastos, las cuales como resultado, demuestran adhesión mejorada a sustratos en agua hirviendo según se mide por la neblina, en comparación con revestimientos similares preparados con dispersiones no acuosas que contienen micropartículas fotosensibles preparadas a partir de diisocianatos. Otras ventajas de los triisocianatos incluyen cinética de desvanecimiento más rápida de las

micropartículas fotosensibles preparadas a partir de los mismos, en comparación con micropartículas fotocromáticas preparadas a partir de diisocianatos. Asimismo, un monómero sustancialmente hidrófilo preparado a partir de un triisocianato tiende a tener mejor estabilidad a largo plazo que un monómero hidrófilo análogo preparado a partir de un diisocianato.

5 Cuando el material de uretano se forma en presencia de un catalizador, el catalizador se puede seleccionar de entre bases Lewis, ácidos Lewis y catalizadores de inserción, tal como se describe en *Ullman's Encyclopedia of Industrial Chemistry* (Enciclopedia de Química Industrial de Ullman) 5ª edición, 1992, volumen A21, páginas 673 a 674.

10 Ejemplos no limitantes de los polioles orgánicos que se pueden usar en la presente invención como componentes de formación de uretano pueden incluir (a) polioles de policarbonato; (b) polioles de bajo peso molecular, por ejemplo, polioles que tienen un peso molecular promedio en peso menor que 500, por ejemplo, dioles alifáticos, tales como los dioles alifáticos C2 - C10, trioles, alcoholes polihídricos y polioles alcoxilados de bajo peso molecular; (c) polioles de poliéster; (d) polioles de poliéter; (e) polioles que contienen amida; (f) polioles poliacrílicos; (g) polioles epoxídicos; (h) alcoholes polivinílicos polihídricos; (i) polioles de uretano; o (j) mezclas de los mismos. Los polioles de policarbonato que se han mencionado en lo que antecede se pueden formar mediante métodos conocidos en la técnica, tal como se describe en las patentes de EE. UU. 5.143.997 en la columna 3, línea 43 a la columna 6, línea 25, y 5.527.879 en la columna 2, línea 10 a la columna 3, línea 48. Por ejemplo, los policarbonatos se obtienen por lo general de la reacción de alcoholes o fenoles con fosgeno o de la transesterificación de alcoholes o fenoles con dialquil o diaril carbonatos. En aspectos particulares de la presente invención, se usan dioles funcionales de policarbonato que se han preparado mediante la reacción de un diol tal como 1,6-hexanodiol, dioles C₂ (etilen glicol) a C₃₆ tales como neopentilglicol, butanodiol, 1,10-decanodiol, butiletil propanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, ciclohexanodimetanol, 2,2,4-trimetilpentano-1,3-diol, Esterdiol 204 y/o politetrahidrofurano (Mn 250), ya sea con fosgeno o dimetilcarbonato. Se prefieren los dioles de policarbonato de Mn < 2000 y son más preferidos los dioles de policarbonato de Mn < 1000. El uso de tales dioles funcionales de policarbonato es particularmente adecuado cuando las dispersiones no acuosas se van a usar en la preparación de composiciones de revestimiento a base de disolvente que contienen disolventes no hidroxilo; por ejemplo, ésteres, éteres, hidrocarburos aromáticos y/o cetonas. Se demuestra una compatibilidad mejorada entre las micropartículas y los disolventes, evidenciada por la reducida agregación de partícula.

20 También se pueden preparar los otros polioles mediante métodos conocidos en la técnica, tal como se describe en la patente de EE. UU. 6.187.444 en la columna 7, línea 25 a la columna 12, línea 15.

35 Los polioles orgánicos, por ejemplo, dioles, trioles, etc., que se usan para preparar el material de uretano de la presente invención, se pueden usar para formar prepolímeros o productos de adición con los isocianatos. Como alternativa, los prepolímeros sustancialmente hidrófilos o sustancialmente hidrófobos se pueden preparar cada uno mediante la reacción de un monómero hidrófilo, tal como el ácido dimetilol propiónico, o un monómero hidrófobo, tal como un diol C₈ alifático, con el grupo isocianato reactivo del prepolímero. Tales prepolímeros pueden ser prepolímeros de uretano (met)acrilato sustancialmente hidrófilos o sustancialmente hidrófobos, por ejemplo, prepolímeros de uretano acrilato, prepolímeros de uretano metacrilato o una mezcla de los mismos.

45 Las dispersiones no acuosas de la presente invención incluyen una cantidad efectiva de al menos un material fotosensible. La expresión "una cantidad efectiva de material fotosensible" quiere decir la cantidad del material fotosensible en el componente polimerizable y en la micropartícula polimérica fotosensible resultante que, cuando se irradia con una longitud de onda apropiada de radiación electromagnética, produce una respuesta detectable mediante observación por instrumentos o visual tal como un cambio en la longitud de onda o en la cantidad de radiación emitida por el material fotosensible, un cambio en la longitud de onda de la radiación que pasa a través del material fotosensible o un cambio en el color del material fotosensible observado. La expresión "materiales fotosensibles" incluye materiales orgánicos fotosensibles, materiales inorgánicos fotosensibles o mezclas de los mismos, pero no incluye colorantes tales como pigmentos y tintes de tinta fijos ni tintes dicróicos convencionales a menos que la propiedad dicróica esté asociada con un material fotocromático tal como se aborda en lo sucesivo, a pesar de que tales colorantes pueden estar incluidos en las dispersiones no acuosas y en las composiciones curables tomadoras de película de la presente invención. El material fotosensible se puede seleccionar de entre tintes fluorescentes, tintes fosforescentes, materiales ópticos no lineales, materiales fotocromáticos o mezclas de los mismos.

55 El (los) material(es) fotosensible(s) puede(n) comprender además uno o más de los grupos polimerizables que se han descrito en lo que antecede en el presente documento. Los expertos en la materia conocen varios métodos para unir grupos polimerizables a materiales fotosensibles. Véase por ejemplo, la patente de EE. UU. 6.113.814 en la columna 8, línea 42 a la columna 22, línea 7. Los métodos adicionales que se pueden emplear son aquellos usados para unir grupos funcionales a materiales no fotosensibles, tales como los métodos que se describen en la patente de EE. UU. 5.919.846 en la columna 2, línea 35 a la columna 4, línea 42. El material fotosensible puede estar al menos parcialmente enlazado a los materiales poliméricos similares a cadena del componente polimerizable.

65 Como es conocido por los expertos en la materia, los tintes fluorescentes y fosforescentes emiten radiación visible cuando un átomo o molécula pasa de un estado electrónico más alto a uno más bajo. La diferencia entre los dos

tintes es que la emisión de luminiscencia después de la exposición a la radiación del tinte fluorescente ocurre más pronto la que de un tinte fosforescente.

5 Los tintes fluorescentes conocidos por los expertos en la materia se pueden usar como materiales fotosensibles en la presente invención. Véase Haugland, R. P. (1996) *Molecular Probes Handbook for Fluorescent Probes and Research Chemicals* (Manual de sondas moleculares para sondas fluorescentes y productos químicos para investigación) 6ª edición. Ejemplos de tintes fluorescentes incluyen antracenos, tetracenos, pentacenos, rodaminas, benzofenonas, cumarinas, fluoresceínas, perilenos y mezclas de los mismos.

10 Los tintes fosforescentes conocidos por los expertos en la materia se pueden usar como materiales fotosensibles en la presente invención. Ejemplos de tintes fosforescentes adecuados pueden incluir: complejos de metal- ligando tales como tris(2-fenilpiridina)iridio [Ir(ppy)₃]; 2,3,7,8,12,13,17,18-octaetil-21H, 23H-porfirin platino (II) [PtOEP] y tintes orgánicos tales como eosin(2',4',5',7'-tetrabromofluoresceína), 2,2'-bipiridina y eritrosina(2',4',5',7'-tetrayodofluoresceína).

15 Los materiales ópticos no lineales (NLO) pueden tener una estructura cristalina distinta, que es ópticamente anisotrópica con respecto a la radiación electromagnética, pero que también puede ser amorfa, por ejemplo, arseniato de galio, así como polimérica incorporando varios cromóforos tales como el rojo 1 disperso [2873-52-8] 4-(N-etil-N-2-hidroxiethyl)amino-4'-nitroazobenceno. Tal como se usa en el presente documento la expresión "anisótropo" quiere decir que tiene al menos una propiedad que difiere en valor cuando se mide al menos en una dirección diferente. Por tanto, los "materiales ópticamente anisótropos" son materiales que tienen al menos una propiedad óptica que difiere en valor cuando se mide al menos en una dirección diferente. Sobre la base de la naturaleza anisotrópica de los materiales NLO, el orden o la alineación de los materiales, tal como se conoce por los expertos en la materia, se usa para tomar total ventaja del comportamiento no lineal de estos materiales. Algunos materiales NLO cambian la luz que pasa a través de los mismos, dependiendo de la orientación, la temperatura, la longitud de onda luminosa, etc. Un ejemplo de esta propiedad de los materiales NLO es que una luz roja de baja longitud de onda introduce un cristal de dihidrógeno fosfato de amonio que libera fotones de una energía más alta acumulada y da salida a una luz de color azul de una longitud de onda más alta. Véase, D. Aricouli "Fundamentals of nonlinear optical materials" (Fundamentos de materiales ópticos no lineales) PRAMANA - *Journal of Physics*, volumen 57, n.º 5 y 6, nov. y dic. de 2001, páginas 871 - 883.

20 Los materiales NLO conocidos por los expertos en la materia se pueden usar como materiales fotosensibles en la presente invención. Véase Nalwa, H. S., y Myata S., editores, *Nonlinear Optics of Organic Molecules and Polymers* (Óptica no lineal de moléculas y polímeros orgánicos) por CRC, 1997. Ejemplos de materiales NLO adicionales a los materiales que se han mencionado en lo que antecede incluyen: 4-dimetilamina-4-nitroestilbeno; 4-[4-(fenilazo)-1-naftilazo]fenol; N-etil-N-(2-hidroxiethyl)-4-(4-nitrofenilazo)anilina; y (S) -(-)-1-(4-nitrofenil)-2-pirrolidinametanol.

25 Los materiales fotocromáticos tienen al menos dos estados, un primer estado que tiene un primer espectro de absorción y un segundo estado que tiene un segundo espectro de absorción que difiere del primer espectro de absorción, y son capaces de cambiar entre los dos estados en respuesta al menos a la radiación actínica de al menos dos diferentes longitudes de onda. Por ejemplo, el Isómero A de un material fotocromático en el primer espectro de absorción, por ejemplo, un estado "transparente", se expone a la luz de una primera longitud de onda y se isomeriza al Isómero B en el segundo espectro de absorción, por ejemplo, un estado "coloreado", que cuando se expone a la luz de una segunda y diferente longitud de onda o cuando la exposición a la luz de una primera longitud de onda es discontinua, se isomeriza de nuevo al Isómero A. Por lo general, los materiales fotocromáticos en estado transparente se consideran "desactivados" y en el estado coloreado "activados". Dentro de las clases de materiales fotocromáticos, existen los materiales fotocromáticos térmicamente reversibles y no térmicamente reversibles. Los materiales fotocromáticos térmicamente reversibles son capaces de cambiar entre un primero y un segundo estado en respuesta al menos a la radiación actínica y de revertirse de nuevo al primer estado en respuesta a la energía térmica, por ejemplo, cualquier forma de calor, o a la retirada de la radiación de activación. Los materiales fotocromáticos no térmicamente reversibles (o foto-reversibles) están adaptados para cambiar entre estados en respuesta a la radiación actínica, pero no a la energía térmica. Tal como se usa en el presente documento "radiación actínica" quiere decir la radiación electromagnética, tal como la radiación ultravioleta y visible que es capaz de ocasionar una respuesta en los materiales fotocromáticos.

30 Los materiales fotocromáticos, tanto térmicamente reversibles como no térmicamente reversibles se pueden adaptar para desplegar propiedades tanto fotocromáticas como dicroicas, por ejemplo, al menos parcialmente linealmente polarizantes, bajo las condiciones apropiadas y se refieren como materiales fotocromáticos-dicroicos. Tal como se usa en el presente documento, "al menos parcialmente linealmente polarizantes" quiere decir que se confinan de algunas o todas las vibraciones del vector del campo eléctrico de las ondas luminosas hacia una dirección o plano. Tal como se aborda en lo sucesivo en mayor detalle, los artículos fotosensibles que comprenden materiales ópticamente anisótropos, tales como los materiales ópticos no lineales y/o los materiales fotocromáticos dicroicos, pueden estar al menos parcialmente alineados.

65 Ejemplos no limitantes de materiales fotocromáticos pueden incluir una amplia variedad de materiales fotocromáticos que se pueden usar como materiales fotosensibles en la presente invención. El material fotocromático se selecciona

por lo general de un material fotocromico inorganico, un material fotocromico organico o una mezcla de los mismos.

Por ejemplo, el material fotocromico inorganico puede comprender cristalitas de haluro de plata, de haluro de cadmio y/o de haluro de cobre. Otros materiales fotocromicos inorganicos se pueden preparar mediante la adición de europio (II) y/o cerio (III) a un vidrio mineral tal como un vidrio de sosa-silice. En un ejemplo, los materiales fotocromicos inorganicos se agregan a vidrio fundido y se forman en partículas que se incorporan en la composición acuosa de la presente invención para formar micropartículas que comprenden tales partículas. Las partículas de vidrio se pueden formar por medio de cualquiera de un número de diversos métodos conocidos en la técnica. Los materiales fotocromicos inorganicos se describen además en *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Enciclopedia Kirk Othmer de tecnología química) 4ª edición, volumen 6, páginas 322 - 325.

Como otra posibilidad, el material fotocromico puede ser al menos un material fotocromico organico que comprende al menos una máxima de absorción activada en el rango de 300 a 1000 nanómetros, tal como se conoce por los expertos en la materia. En un ejemplo adicional, el material fotocromico organico comprende una mezcla de (a) al menos un material fotocromico organico que tiene una máxima lambda visible de desde 400 hasta menos de 550 nanómetros, y (b) al menos un material fotocromico organico que tiene una máxima lambda visible de desde 550 hasta 700 nanómetros.

El material fotocromico puede incluir las siguientes clases de materiales: piranos, oxazinas, fulgidas, fulgimidas, diariletos o mezclas de los mismos. El (los) material(es) fotocromico(s) puede(n) ser un material fotocromico térmicamente reversible y/o un material fotocromico no térmicamente reversible. Por ejemplo, el (los) material(es) fotocromico(s) se puede(n) seleccionar de entre piranos térmicamente reversibles, oxazinas térmicamente reversibles, fulgidas térmicamente reversibles, fulgimidas térmicamente reversibles o mezclas de los mismos. De acuerdo con otro ejemplo, el (los) material(es) fotocromico(s) es (son) una fulgida no térmicamente reversible, fulgimida no térmicamente reversible, diariletano no térmicamente reversible o una mezcla de los mismos. El material fotocromico también puede ser un material fotocromico dicroico.

Ejemplos de piranos fotocromicos que se pueden usar en el presente documento incluyen benzopiranos y naftopiranos, por ejemplo, nafto[1,2-b]piranos, nafto[2,1-b]piranos, y naftopiranos indeno-condensados, tales como los que se describen en la patente de EE. UU. 5.645.767 en la columna 2, línea 16 a la columna 12, línea 57, y los naftopiranos heterocíclico-condensados tales como los que se describen en las patentes de EE. UU. con n.º 5.723.072 en la columna 2, línea 27 a la columna 15, línea 55, 5.698.141 en la columna 2, línea 11 a la columna 19, línea 45, 6.153.126 en la columna 2, línea 26 a la columna 8, línea 60, y 6.022.497 en la columna 2, línea 21 a la columna 11, línea 46, y espiro-9-fluoreno[1,2-b]piranos, fenantropiranos, quinolinopiranos, fluoroantenopiranos y espiropiranos, por ejemplo, espiro(benzindolina)naftopiranos, espiro(indolina)benzopiranos, espiro(indolina)naftopiranos, espiro(indolina)quinolinopiranos y espiro(indolina)piranos. Ejemplos más específicos de naftopiranos y sustancias fotocromicas organicas complementarias se describen en la patente de EE. UU. 5.658.501 en la columna 1, línea 64 a la columna 13, línea 17. Los espiro(indolina)piranos también se describen en el texto, *Techniques in Chemistry* (Técnicas en química), volumen III, "Photochromism" (Fotocromía), capítulo 3, Glenn H. Brown, editor, John Wiley and Sons, Inc., Nueva York, 1971.

Ejemplos no limitantes de oxazinas fotocromicas que se pueden usar incluyen benzoxazinas, naftoxazinas y espiro-oxazinas, por ejemplo, espiro(indolina)naftoxazinas, espiro(indolina)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolina)piridobenzoxazinas, espiro(benzindolina)naftoxazinas, espiro(indolina)benzoxazinas, espiro(indolina)fluorantenoxazina y espiro(indolina)quinoxazina.

Ejemplos no limitantes de fulgidas o fulgimidas fotocromicas térmicamente reversibles que se pueden usar incluyen: fulgidas y fulgimidas, que se describen en la patente de EE. UU. 4.685.783 en la columna 1, línea 57 a la columna 5, línea 27, y mezclas de cualquiera de los materiales/compuestos fotocromicos que se han mencionado en lo que antecede.

Cuando el material fotocromico comprende al menos dos compuestos fotocromicos, los compuestos fotocromicos pueden estar enlazados entre sí mediante sustituyentes de grupo de enlace en los compuestos fotocromicos individuales. Por ejemplo, los materiales fotocromicos pueden ser compuestos fotocromicos polimerizables o compuestos fotocromicos que están adaptados para ser compatibles con un material huésped ("materiales fotocromicos compatibilizados"). Ejemplos de materiales fotocromicos polimerizables que se pueden usar en el presente documento se describen en la patente de EE. UU. 6.113.814 en la columna 2, línea 23 a la columna 23, línea 29. Ejemplos de materiales fotocromicos compatibilizados que se pueden usar en el presente documento se describen en la patente de EE. UU. 6.555.028 en la columna 2, línea 40 a la columna 25, línea 26. Un material fotocromico polimerizable sustancialmente hidrófilo se puede usar como el monómero sustancialmente hidrófilo en el componente polimerizable. Un material fotocromico polimerizable sustancialmente hidrófobo se puede usar como el monómero sustancialmente hidrófobo en el componente polimerizable.

Otros grupos fotocromicos adecuados y grupos fotocromicos complementarios se describen en las patentes de E. U. 6.080.338 en la columna 2, línea 21 a la columna 14, línea 43; 6.136.968 en la columna 2, línea 43 a la columna 20, línea 67; 6.296.785 en la columna 2, línea 47 a la columna 31, línea 5; 6.348.604 en la columna 3, línea 26 a la

columna 17, línea 15; 6.353.102 en la columna 1, línea 62 a la columna 11, línea 64; y 6.630.597 en la columna 2, línea 16 a la columna 16, línea 23.

Los materiales fotocromicos adecuados adicionales incluyen materiales fotocromicos-dicroicos, tales como los materiales que se describen en la Publicación de la solicitud de Patente de EE. UU. con n.º 20050004361 (en la actualidad, la patente de los Estados Unidos con número 7.342.112) desde el párrafo [0024] al [00157]. Tal material se puede usar para proporcionar propiedades polarizantes a las micropartículas que se encuentran al menos parcialmente alineadas tal como se describe en lo sucesivo. Ejemplos de tales compuestos fotocromicos-dicroicos incluyen:

- (1) 3-fenil-3-(4-(4-(3-piperidin-4-il-propil)piperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]-nafto[1,2-b]pirano;
- (2) 3-fenil-3-(4-(4-(3-(1-(2-hidroxietyl)piperidin-4-il)propil)piperidino)fenil)-13,13-dimetil-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (3) 3-fenil-3-(4-(4-butyl-fenilcarbamoil)piperidin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-fenil-piperazin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (4) 3-fenil-3-(4-(1,4'-bipiperidinil-1'-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-([1,4']bipiperidinil-1'-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (5) 3-fenil-3-(4-(4-fenil-piperazin-1-il)fenil)-13,13-dimetil-6-metoxi-7-(4-(4-hexilbenzoiloxi)-piperidin-1-il)indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; o
- (6) mezclas de tales piranos.

Además de los materiales fotocromicos que se han mencionado en lo que antecede, un ejemplo de un material fotocromico de diarileno no térmicamente reversible se describe en la solicitud de Patente de EE. UU. 2003/0174560 desde el párrafo [0025] hasta el [0086] y una fulgida o fulgimida no térmicamente reversible se describe en la patente de EE. UU. 5.631.382 en la columna 2, línea 35 a la columna 12, línea 8.

En ciertos ejemplos de la presente invención, el material fotosensible comprende un material fotocromico que comprende un pirano seleccionado de entre:

- (a) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxietyl)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (b) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (c) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (d) 3,3-di(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano;
- (e) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano; o
- (f) mezclas de tales piranos.

Los métodos para producir materiales fotocromicos con y sin al menos un grupo polimerizable son muy conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, y sin limitación, el 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxietyl)etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano (Material Fotocromico A), se puede preparar siguiendo el proceso del ejemplo 8 de la patente de EE. UU. 6.113.814, excepto por que en la Etapa 7 del proceso, se usa trietilen glicol en lugar de dietilen glicol.

Un material fotocromico tal como (b) 3-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-3-(4-metoxifenil)-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (Material Fotocromico B), se puede preparar haciendo reaccionar 7,7-dimetil-5-hidroxi-7H-benzo[C]fluoreno con 1-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol usando los procedimientos conocidos por los expertos en la materia.

Un material fotocromico tal como (c) 3-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-6,7-dimetoxi-11-trifluorometil-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (Material Fotocromico C), se puede preparar siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 en la Publicación de la solicitud de Patente de EE. UU. 2008/0103301 excepto por que se usa 1-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol en la Etapa 6.

Un material fotocromico tal como (d) 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-butyl-13-(2-hidroxietyl)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (Material Fotocromico D) se puede preparar usando el mismo proceso que se ha descrito en lo que antecede para el Material Fotocromico A, excepto por que el 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11-dimetoxi-13-butyl-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano y etilen glicol se hacen reaccionar juntos en la Etapa 7 del ejemplo 8 del documento US 6.113.814.

Un material fotocromico tal como (e) 23-(4-metoxifenil)-3-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-6,11-difluoro-13,13-dimetil-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (Material Fotocromico E), se puede preparar siguiendo el procedimiento del ejemplo 1 de la patente de EE. UU. 7.556.751 B2, excepto por que se usa 1-(4-(2-hidroxietyl)fenil)-1-(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol en lugar de 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol en la Etapa 5.

Un material fotocromico tal como 3,3-di(4-metoxifenil)-6-metoxi-7-morfolino-13-etil-13-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano se puede preparar haciendo reaccionar 2-morfolino-3-metoxi-5,7-dihidroxi-7-etil-7H-benzo[C]fluoreno, que se puede preparar siguiendo la Etapa 2 del ejemplo 9 de la patente de EE. UU. 6.296.785 usando el material de inicio apropiadamente sustituido con 1,1-bis(4-metoxifenil)-2-propin-1-ol, que se puede preparar siguiendo el método de la Etapa 1 del ejemplo 1 de la patente de EE. UU. 5.458.814 usando los procedimientos conocidos por los expertos en la materia.

De manera similar, un material fotocromico tal como 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13 (2-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano, se puede preparar siguiendo el proceso usado para el Material Fotocromico A excepto usando 3-(4-fluorofenil)-3-(4-metoxifenil)-6,7-dimetoxi-13-etil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano y dietilen glicol en el proceso.

Un material fotocromico tal como 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-hidroxi-3H,13H-indeno[2,1-f]nafto[1,2-b]pirano, se puede preparar siguiendo el método del ejemplo 5 de la patente de EE. UU. 5.645.767.

Los materiales fotosensibles que se describen en el presente documento se pueden seleccionar de entre varios materiales. Los ejemplos incluyen: un compuesto, fotosensible único; una mezcla de compuestos fotosensibles; un material que comprende al menos un compuesto fotosensible, tal como una resina polimérica o una solución monomérica orgánica; un material tal como un monómero o polímero al cual se encuentra enlazado químicamente al menos un compuesto fotosensible; un polímero fotosensible, por ejemplo, un polímero fotocromico que comprende compuestos fotocromicos enlazados entre sí, o mezclas de los mismos.

En una circunstancia, cuando el material fotosensible es un material fotocromico orgánico que comprende al menos un grupo polimerizable y el material copolimerizable se encuentra presente, el componente polimerizable comprende de 2 a 25 por ciento en peso del prepolímero sustancialmente hidrófilo, de 2 a 25 por ciento en peso del prepolímero sustancialmente hidrófobo, de 1 a 45 por ciento en peso del material fotocromico y de 5 a 95 por ciento en peso de uno o más monómeros copolimerizables, sobre la base del peso total de sólidos del componente copolimerizable que es del 100 por ciento. En otro ejemplo de la presente invención, el componente polimerizable comprende de 10 a 25 por ciento en peso del polímero sustancialmente hidrófilo, de 10 a 25 por ciento en peso del prepolímero sustancialmente hidrófobo, de 5 a 15 por ciento en peso del material fotocromico y de 35 a 75 por ciento en peso de uno o más monómeros copolimerizables. Los componentes individuales del componente polimerizable pueden variar cada uno en todas las cantidades numéricas entre cualquier combinación de sus rangos respectivos incluyendo los rangos antes definidos. A menudo, el fotocromico orgánico se encuentra presente en una cantidad de hasta el 50 por ciento en peso del peso total de sólidos del componente polimerizable.

A menudo, las dispersiones no acuosas preparadas mediante los métodos de la presente invención contienen micropartículas poliméricas fotosensibles al menos parcialmente reticuladas que comprenden un componente al menos parcialmente polimerizado que comprende dominios de superficie e interiores integrales en donde dicho dominio de superficie comprende al menos una región sustancialmente hidrófila, dicho dominio interior comprende al menos una región sustancialmente hidrófoba y al menos uno de dichos dominios de superficie y/o interiores es fotosensible. En ciertos ejemplos, el dominio de superficie y/o interior que es fotosensible comprende una cantidad efectiva de al menos un material fotosensible seleccionado de materiales fluorescentes, materiales fosforescentes, materiales ópticos no lineales, materiales fotocromicos o mezclas de los mismos. En un ejemplo adicional, el dominio interior está adaptado para ser fotosensible. A menudo, el material fotosensible es sustancialmente no extraíble y más a menudo, el material fotosensible es un material fotocromico.

Las micropartículas poliméricas al menos parcialmente reticuladas se forman por medio del ensamblado en cubierta y la polimerización parcial del componente polimerizable en un entorno acuoso. Durante el ensamblado en cubierta de las micropartículas, las regiones sustancialmente hidrófilas se orientan hacia el exterior y forman el dominio de superficie y las regiones sustancialmente hidrófobas se orientan hacia el interior y forman el dominio interior. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "dominio de superficie" quiere decir la región contigua del exterior de las micropartículas (cubierta) y "dominio interior" comprende la región contigua del interior de las micropartículas (núcleo) dominios que son todos integrales.

El al menos un material fotosensible se puede adaptar para ser sustancialmente no extraíble. El material fotosensible no extraíble es a menudo un material fotocromico, por lo general un material fotocromico orgánico, que se puede sustituir con al menos un grupo polimerizable. Por sustancialmente no extraíble se entiende que una micropartícula de material fotosensible sustancialmente no extraíble liberará menos material fotosensible que una micropartícula de un material fotosensible idéntico que es sustancialmente extraíble, ya que no se tomaron medidas para evitar su extracción, por ejemplo, proporcionando al material fotosensible al menos un grupo polimerizable capaz de reaccionar con el componente polimerizable tal como se describe en lo sucesivo.

La relativa capacidad de extracción de los materiales fotosensibles de las micropartículas poliméricas fotosensibles (usando materiales fotocromicos orgánicos como ejemplo) se puede probar incluyendo una cantidad efectiva de las micropartículas poliméricas fotocromicas de un material fotocromico sustancialmente no extraíble, tal como el Fotocromico A que se ha descrito en lo que antecede en el presente documento, que tiene al menos un grupo

polimerizable capaz de reaccionar con el componente polimerizable, en una porción de una composición de revestimiento del tipo formadora de película usado en los ejemplos e incluyendo una cantidad efectiva de las partículas poliméricas fotocromáticas de un material fotocromático sustancialmente extraíble, tal como el Fotocromático F que se ha descrito en lo que antecede en el presente documento, que no tiene un grupo polimerizable capaz de reaccionar con el componente polimerizable, en otra porción de la composición de revestimiento. La expresión “cantidad efectiva” en esta ilustración quiere decir que se usa una cantidad suficiente de micropartículas poliméricas fotosensibles para producir un efecto fotocromático discernible a simple vista a su activación. Las composiciones de revestimiento que contienen cada tipo de micropartículas poliméricas fotocromáticas se aplican al menos como revestimientos parciales a las lentes y se curan al menos parcialmente tal como se describe en los ejemplos en el presente documento. Las lentes al menos parcialmente revestidas y curadas así como una lente no revestida del mismo material se miden cada una por su absorbencia a una longitud de onda adecuada, por ejemplo, 390 nanómetros (nm), para calcular las cantidades iniciales de los materiales fotocromáticos así como la absorbencia del material de la lente. La absorbencia de la lente no revestida se sustrae de la absorbencia de cada una de las lentes revestidas para justificar los estabilizadores ultravioleta normalmente presentes en tal material de lente. Las lentes revestidas así como la lente no revestida se sumergen en contenedores separados de cantidades equivalentes de un disolvente en el cual el material fotosensible es al menos parcialmente soluble, tal como tetrahidrofurano (THF), disolvente que se mantiene a 23 °C, por ejemplo, a temperatura ambiente. En intervalos de 30 minutos, cada una de las lentes se retira, se seca y se prueba por su absorbencia a 390 nm, y la absorbencia de la lente no revestida se sustrae de cada una de las de las lentes al menos parcialmente revestidas. Esto continúa hasta que las lecturas de absorbencia para las lentes revestidas no cambian significativamente indicando que la cantidad extraíble del material fotocromático se ha extraído.

Con referencia a las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención, la cantidad del material fotosensible sustancialmente no extraíble liberada de las micropartículas poliméricas fotosensibles, en comparación con la cantidad del material fotosensible extraíble liberada por las micropartículas poliméricas fotosensibles puede variar de ligeramente menor a significativamente menor. Definido de otra manera, las micropartículas que contienen materiales fotosensibles sustancialmente no extraíbles pueden liberar de 10 % menos a 100 % menos material fotosensible que las micropartículas que contienen materiales fotocromáticos extraíbles.

El material fotosensible se puede hacer sustancialmente no extraíble por atrapamiento debido a que es atrapado dentro de la red polimérica resultante de la micropartícula polimérica (por lo general una micropartícula polimérica al menos parcialmente reticulada) como resultado del tamaño del material fotosensible; por ejemplo, un material fotosensible en partículas, por ejemplo, partículas de vidrio que comprenden materiales fotocromáticos inorgánicos, o un oligómero fotocromático o polímero fotocromático que tiene un peso numérico promedio y/o una configuración que se esperaría que se atrapa por tamaño. Como alternativa, el material fotosensible se encuentra enlazado al menos parcialmente a la red polimérica mediante enlaces covalentes, por ejemplo, por al menos un grupo funcional reactivo con los dominios de superficie y/o interior. A menudo, el material fotosensible se conserva por una combinación de factores que incluyen el tamaño físico, el enlace de hidrógeno y el enlace covalente.

Se ha observado que los materiales fotosensibles orgánicos sustancialmente no extraíbles, por ejemplo, materiales fotocromáticos orgánicos, permanecen en la fase física en la que se agregaron. Por ejemplo, los materiales fotocromáticos orgánicos sustancialmente no extraíbles asociados con la región sustancialmente hidrófoba del dominio interior no tienden a migrar hacia la región sustancialmente hidrófila del dominio de superficie ni se cristalizan.

El tamaño de las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención puede variar ampliamente. Por ejemplo, el tamaño de las micropartículas de la presente invención puede variar desde un tamaño de partícula promedio, por ejemplo, un tamaño de partícula promedio en volumen según se determina por medio de un instrumento de tamaño de partícula por difracción láser que mide el tamaño de las partículas asumiendo que cada partícula tiene una configuración esférica, proporcionando un “tamaño de partícula” referente al diámetro de la esfera más pequeña que encerrará completamente la partícula, de desde 10 hasta 10.000 nanómetros (nm) o desde 20 hasta 5000 nm o de 30 a 1500 nm o de 40 a 1000 nm o de 50 a 500 nm o de 60 a 200 nm. El tamaño de partícula promedio de las micropartículas poliméricas fotosensibles tiene un rango que varía entre cualquiera de los valores que se han mencionado en lo que antecede, incluyendo los valores citados, por ejemplo, de 40 a 120 nm.

Cuando el tamaño de partícula promedio de las micropartículas poliméricas fotosensibles es menor que 50 nm, el tamaño se puede determinar mediante métodos de dispersión ultravioleta o rayos X-láser, microscopía de fuerza atómica, dispersión de neutrones u otros métodos conocidos por los expertos en la materia. Cuando el tamaño de partícula promedio es mayor que 50 nanómetros y de hasta 1000 nm, el tamaño de partícula promedio se puede medir de acuerdo con técnicas de dispersión visibles por láser conocidas o se puede determinar examinando visualmente un micrógrafo de electrones de una imagen de microscopía de transmisión de electrones (“TEM”), midiendo el diámetro de las partículas en la imagen, y calculando el tamaño de partícula promedio sobre la base de la magnificación de la imagen TEM. Cuando el tamaño de partícula promedio es mayor que 1000 nm, el tamaño se puede medir usando métodos de microscopía luminosa conocidos por los expertos en la materia.

Las micropartículas poliméricas fotosensibles que se han mencionado en lo que antecede pueden comprender una funcionalidad que pueda reaccionar con materiales de reticulación. Tal funcionalidad también permite que las

micropartículas poliméricas fotosensibles reacciones con los componentes de los materiales huésped, por ejemplo, materiales orgánicos poliméricos, para hacer a las micropartículas poliméricas fotosensibles más compatibles con el huésped. Por la expresión "más compatibles" se entiende que sería menos probable que la combinación de las micropartículas poliméricas fotosensibles y el material huésped mostrara turbidez o turbiedad, lo cual es una indicación típica de falta de compatibilidad. En un ejemplo, al menos una porción de la funcionalidad adaptada para reaccionar es hidrófila, por ejemplo, grupos hidroxilo-funcionales derivados de la reacción de grupos ácidos sobre la superficie de las micropartículas con funcionalidad epoxídica sobre el material reactivo que se ha descrito en lo que antecede. Ejemplos de los grupos funcionales incluyen: grupos hidroxilo, epoxídicos, carbamato, amino, mercapto, amida y/o urea.

Con respecto a los materiales de reticulación, los materiales de reticulación se pueden seleccionar de entre materiales que comprenden dos o más sitios de insaturación reactiva; materiales que comprenden dos o más de los grupos funcionales que se han mencionado en lo que antecede; materiales que comprenden uno o más sitios de insaturación reactiva y uno o más de los grupos funcionales que se han mencionado en lo que antecede o mezclas de tales materiales de reticulación. Ejemplos de materiales de reticulación para materiales que contienen grupos funcionales hidroxilo, carbonilo, amida, y carbamato incluyen resinas de aminoplastos, resinas de fenoplastos, o mezclas de las mismas. Ejemplos de las resinas de aminoplastos se encuentran comercialmente disponibles de CYTEC Industries, Inc., bajo el nombre comercial CYMEL, por ejemplo, CYMEL[®] 327, 328, 345, 350, 370 y 385 y de Ineos bajo el nombre comercial RESIMENE.

Se pueden usar poliisocianatos y poliisocianatos bloqueados y poliaziridinas como materiales de reticulación para materiales que contienen un grupo hidroxilo y amino primario y/o secundario. Ejemplos de poliisocianatos e isocianatos bloqueados adecuados para su uso como agentes de reticulación para las micropartículas fotosensibles de la presente invención son los que se describen en la patente de EE. UU. con n.º 4.546.045 en la columna 5, líneas 16 a 38; y en la patente de EE. UU. con n.º 5.468.802 en la columna 3, líneas 48 a 60.

Ejemplos de materiales de reticulación para grupos hidroxilo y amino primario y/o secundario incluyen anhídridos que son muy conocidos en la técnica. Ejemplos de anhídridos adecuados para su uso como materiales de reticulación son aquellos que se describen en la patente de EE. UU. con n.º 4.798.746 en la columna 10, líneas 16 a 50; y en la patente de EE. UU. con n.º 4.732.790 en la columna 3, líneas 41 a 57.

Ejemplos no limitantes de materiales de reticulación para materiales que contienen un grupo epoxídico funcional son los poliácidos que son muy conocidos en la técnica. Ejemplos no limitantes de los poliácidos adecuados para su uso como materiales de reticulación son aquellos que se describen en la patente de EE. UU. con n.º 4.681.811 en la columna 6, línea 45 a la columna 9, línea 54.

Ejemplos no limitantes de materiales de reticulación para carbonatos y ésteres no ocultos incluyen poliaminas que son muy conocidas en la técnica. Ejemplos de las poliaminas adecuadas para su uso como materiales de reticulación para las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención son aquellos que se describen en la patente de EE. UU. con n.º 4.046.729 en la columna 6, línea 61 a la columna 7, línea 26.

Ejemplos no limitantes de materiales de reticulación para materiales que contienen un grupo funcional hidroxilo incluyen siloxanos, silanos y/o hidrolizados de los cuales cada uno es un componente típico de soluciones de revestimiento para producción de revestimientos duros tales como las soluciones de revestimiento Hi-Gard[®], comercializadas por PPG Industries, Inc. Ejemplos adicionales incluyen materiales sustituidos con sililo tales como tris[3-(trimetoxisilil)propil]isocianurato, que son muy conocidos en la técnica.

Cuando se desea y es apropiado, se pueden usar mezclas de los materiales de reticulación que se han mencionado en lo que antecede.

La reactividad con los materiales de reticulación y las propiedades físicas adicionales, tales como las que se describen en lo sucesivo, se pueden asociar con las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención. Las micropartículas se pueden adaptar para tener estas propiedades mediante la incorporación de materiales que confieren tales propiedades durante la formación del componente polimerizable y/o después de la formación de las micropartículas poliméricas fotosensibles al menos parcialmente reticuladas.

La micropartícula polimérica fotosensible se puede hacer magnética o magnéticamente responsiva mediante la introducción de materiales magnéticos y/u óxidos de metal magnéticamente responsivos durante y/o después de la preparación de las micropartículas., ejemplos de tales materiales pueden incluir, pero no se limitan a, óxidos de metal superparamagnéticos, óxidos de metal paramagnéticos, óxidos de metal ferromagnéticos, por ejemplo, ferrita o mezclas de los mismos, tal como se conoce por los expertos en la materia. Las partículas magnéticas se encuentran comercialmente disponibles de Dynal Biotech o se pueden preparar usando métodos reconocidos por la técnica, tales como los descritos, por ejemplo, en las patentes de EE. UU. 4.358.388 en la columna 1, línea 42 a la columna 7, línea 39, y 5.3556.713 en la columna 1, línea 47 a la columna 5, línea 12.

Las micropartículas poliméricas fotosensibles pueden ser eléctricamente conductivas incorporando materiales

eléctricamente conductivos en las micropartículas poliméricas fotosensibles. Materiales de relleno eléctricamente conductivos, tales como los materiales de relleno de carbono, negros de carbono o fibras metálicas se pueden incorporar durante y/o después de la preparación de las micropartículas. La cantidad del material eléctricamente conductivo agregado puede variar ampliamente siempre que se cumpla o se exceda el umbral de percolación, por ejemplo, la concentración del material de relleno en el cual las micropartículas conducirán una corriente eléctrica. Se pueden incorporar en la micropartícula polímeros eléctricamente conductivos incluyendo monómeros de tales polímeros en el componente polimerizable. Ejemplos de polímeros conductivos incluyen: polímeros a base de polianilina, polímeros a base de polipirrol, polímeros a base de politiofeno, polímeros a base de óxido de polietileno o copolímeros de los mismos. La preparación y el uso de materiales eléctricamente conductivos se puede lograr usando técnicas muy conocidas por los expertos en la materia. Véase *Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Enciclopedia Kirk Othmer de tecnología química), cuarta edición, volumen 9, “*Electrically Conductive Polymers*” (Polímeros eléctricamente conductivos) páginas 61 a 88.

Se puede incorporar coloración en las micropartículas poliméricas fotosensibles mediante la introducción de tintes y/o pigmentos no fotosensibles en el componente y/o las micropartículas polimerizables para hacer las micropartículas cromáticas. Ejemplos de tintes y pigmentos no fotosensibles incluyen una amplia variedad de materiales orgánicos o inorgánicos conocidos por los expertos en la materia. Ejemplos de tintes no fotosensibles incluyen tintas fijadas tales como las tintas solubles y dispersables. Ejemplos de pigmentos incluyen óxidos de metal orgánicos y polvos y pigmentos orgánicos tales como los pigmentos animales, vegetales o sintéticos. Los tintes y pigmentos orgánicos no fotosensibles que se han mencionado en lo que antecede también pueden ser polimerizables tal como se aborda en lo sucesivo usando materiales dicroicos como ejemplo.

Ejemplos de pigmentos orgánicos pueden incluir quinacridonas, ftalocianinas, isoindolinas, antrapirimidinas, antrantronas, flavantronas, perinonas, pirantronas, derivados sustituidos de las mismas y mezclas de las mismas. Ejemplos de pigmentos inorgánicos incluyen dióxido de titanio, óxido de hierro, óxido de cromo, cromato de plomo, negro de carbono o mezclas de los mismos.

Las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención se pueden producir polarizándolas al menos parcialmente mediante la incorporación de materiales fotocromáticos dicroicos, tal como se ha descrito en lo que antecede, y/o materiales dicroicos convencionales, y alineándolas al menos parcialmente. Los materiales dicroicos son capaces de absorber uno de dos componentes polarizados en plano ortogonal de radiación transmitida más fuertemente que el otro. Por tanto, los materiales dicroicos son capaces de polarizar linealmente al menos parcialmente la radiación transmitida. No obstante, a pesar de que los materiales dicroicos son capaces de absorber preferentemente uno de dos componentes polarizados en plano ortogonal de radiación transmitida, si las moléculas del compuesto dicroico no se encuentran colocadas o dispuestas adecuadamente, no se logrará ninguna polarización lineal pura de la radiación transmitida. Es decir, debido a la colocación aleatoria de las moléculas del material dicroico, la absorción selectiva por las moléculas individuales las cancelará entre sí de tal manera que no se logra ningún efecto de polarización lineal pura o total. Por tanto, generalmente es necesario colocar o disponer adecuadamente, por ejemplo, alinear al menos parcialmente, las moléculas de un material dicroico dentro de otro material a fin de formar un elemento de polarización lineal convencional. Por ejemplo, tensando una lámina polimérica para alinear el material dicroico para producir un filtro o lente de polarización para lentes de sol, tal como se conoce por los expertos en la materia.

Ejemplos no limitantes de materiales dicroicos convencionales adecuados pueden incluir azometinas, indigoides, tioindigoides, merocianinas, indanos, tintes quinoftalónico, perilenos, ftaloperinas, trifenodioxazinas, indoloquinoxalinas, imidazotriazinas, tetrazinas, tintes azo y (poli)azo, benzoquinonas, naftoquinonas, antroquinona y (poli)antroquinonas, antropirimidinonas, yodo y yodatos. El material dicroico puede ser un material dicroico polimerizable. Es decir, el material dicroico puede comprender al menos un grupo polimerizable. Por ejemplo, a pesar de que no es limitante en el presente documento, el material dicroico puede tener al menos un sustituyente alcoxi, polialcoxi, alquilo o polialquilo terminado con al menos un grupo polimerizable.

La frase “sometiendo a un material a unas condiciones suficientes para formar al menos parcialmente las micropartículas”, tal como se menciona en los diversos métodos para producir una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles, incluye someter al material a unas condiciones de alta tensión de cizalladura para formar partículas del material en micropartículas. La alta tensión de cizalladura se puede lograr por cualquiera de las técnicas de alta tensión de cizalladura conocidas por los expertos en la materia.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “condiciones de alta tensión de cizalladura” pretende incluir no solamente las técnicas de alta tensión de cizalladura, tales como las técnicas de impacto por líquido - líquido que se abordan en detalle en lo sucesivo, sino también la cizalladura a alta velocidad mediante medios mecánicos. Se ha de entender que, si se desea, se puede usar cualquier modo de aplicar tensión a la composición acuosa siempre que se aplique una tensión suficiente para lograr la formación de partículas de la composición acuosa para formar las micropartículas.

La composición acuosa se puede someter a las condiciones de tensión de cizalladura apropiadas mediante el uso de un emulsionador MICROFLUIDIZER[®] que se encuentra disponible de Microfluidics Corporation en Newton,

Massachusetts. El emulsionador de impacto a alta presión MICROFLUIDIZER[®] se describe en detalle en la patente de EE. UU. con n.º 4.533.254. El dispositivo consiste de una bomba de alta presión (de hasta aproximadamente $1,4 \times 10^5$ kPa (20.000 psi)) y una cámara de interacción en la cual tiene lugar la emulsificación. En un ejemplo, se prepara una pre-emulsión de la mezcla antes de someterla a la alta tensión de cizalladura. La bomba fuerza a la mezcla hacia la cámara en la que ésta se divide al menos en dos corrientes que pasan a muy alta velocidad a través de al menos dos ranuras y choca, dando como resultado la formación de pequeñas partículas, por ejemplo, se hace que la mezcla "forme partículas".

Cada composición acuosa se puede pasar a través del emulsionador a una presión de entre aproximadamente $3,5 \times 10^4$ y de aproximadamente 1×10^5 kPa (5.000 y 15.000 psi) múltiples veces o hasta producir las micropartículas al menos parcialmente formadas. Los múltiples pases de cada una de las composiciones acuosas dentro del emulsionador pueden dar como resultado micropartículas que tienen un tamaño de partícula promedio más pequeño y un rango más estrecho para la distribución del tamaño de partícula. Al usar el emulsionador MICROFLUIDIZER[®] que se ha mencionado en lo que antecede, se aplica tensión por medio de impacto de líquido - líquido. Tal como se ha mencionado en lo que antecede, se pueden usar otros modos de aplicar tensión a la mezcla de pre-emulsificación siempre que se aplique la tensión suficiente para lograr micropartículas al menos parcialmente formadas que se puedan reducir en tamaño adicionalmente mediante múltiples pases. Por ejemplo, los métodos alternativos para aplicar condiciones de alta tensión de cizalladura serían el uso de energía ultrasónica, homogeneizadores, mezcladores de rotor/estator y/o dispersores del chorro.

La polimerización de los componentes polimerizables de las micropartículas poliméricas fotosensibles al menos parcialmente formadas se puede lograr irradiando la composición con una cantidad de radiación de inicio y/o agregando a la composición una cantidad de material de inicio, por ejemplo, un iniciador, capaz de permitir que ocurra la polimerización mediante métodos tales como la polimerización de radicales libres, la polimerización térmica, la fotopolimerización o una combinación de los mismos. Los métodos para polimerizar los materiales usados para preparar las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención son muy conocidos por el técnico experto y cualquiera de esas muy conocidas técnicas se puede usar.

Por ejemplo, los componentes polimerizables se pueden polimerizar al menos parcialmente mediante polimerización térmica, por ejemplo, a temperaturas que varían de 22 °C a 150 °C, mediante fotopolimerización o mediante una combinación de los dos métodos. A pesar de que se ha descrito un rango de temperaturas para la polimerización térmica de los componentes polimerizables en las micropartículas al menos parcialmente formadas, se reconocerá por los expertos en la materia que se pueden usar temperaturas diferentes a las que se describen en el presente documento.

Los métodos para iniciar la polimerización mediante irradiación incluyen el uso de radiación ultravioleta, visible, infrarroja, de microondas, gamma o de haz de electrón a fin de iniciar la reacción de polimerización de los componentes polimerizables. A esto puede seguir una etapa térmica para curar cualquier material polimerizable no reactivado.

La polimerización de los componentes polimerizables se puede efectuar incluyendo en la composición acuosa una cantidad de material de inicio capaz de generar radicales libres, tales como los compuestos peroxi orgánicos o los compuestos de azobis(organonitrilo), por ejemplo, un iniciador. Ejemplos de compuestos peroxi orgánicos adecuados que se pueden usar como iniciadores de polimerización térmica incluyen: t-butil hidroperóxido, ésteres de peroximonocarbonato, tales como isopropil carbonato de tetrabutilperoxi; ésteres de peroxidicarbonato, tales como di(2-etilhexil) peroxidicarbonato, di(butil secundario)peroxidicarbonato y diisopropilperoxidicarbonato; diacilperóxidos, tales como 2,4-diclorobenzoil peróxido, isobutiril peróxido, decanoil peróxido, lauroil peróxido, propionil peróxido, acetil peróxido, benzoil peróxido, p-clorobenzoil peróxido; peroxiésteres tales como 1-butilperoxi pivalato, t-butilperoxi acilato, y t-butilperoxiisobutirato; metiletilcetona peróxido y sulfonil peróxido de acetilciclohexano. Los iniciadores térmicos son aquellos que no decoloran la micropartícula polimérica resultante y pueden participar en un sistema de iniciador de oxidación-reducción que no requiere calor adicional, como lo conocen los expertos en la materia. Véase, por ejemplo, "Redox Polymerization" (Polimerización de reducción-oxidación) por G. S. Misra, *Prog. Polym. Sci.*, Vol. 8, páginas 61 a 131, 1982.

Ejemplos de compuestos de azobis(organonitrilo) adecuados que se pueden usar como iniciadores de polimerización térmica incluyen: 2,2'-azobis(2,4-dimetilpentanonitrilo), 1,1'-azobisciclohexanocarbonitrilo, azobisisobutironitrilo o mezclas de los mismos.

La cantidad del iniciador de polimerización térmica usado para iniciar y polimerizar los componentes polimerizables puede variar y dependerá del iniciador particular usado. Solamente se requiere esta cantidad requerida para iniciar y sostener la reacción de polimerización. Con respecto a los compuestos azobis(organonitrilo), se pueden usar entre 0,01 y 5,0 partes de ese iniciador por 100 partes de los componentes polimerizables (phm). Por lo general, el ciclo de cura térmica implica calentar los componentes polimerizables en presencia del iniciador a temperaturas en un rango desde temperatura ambiente hasta 125 °C durante un periodo de desde 20 minutos hasta 2 horas. A pesar de que se ha descrito un rango de tiempo para la polimerización térmica de los componentes polimerizables en las micropartículas al menos parcialmente formadas, se reconocerá por los expertos en la materia que se pueden usar

intervalos de tiempo diferentes a los que se describen en el presente documento.

La fotopolimerización de los componentes polimerizables se puede llevar a cabo en presencia de un fotoiniciador usando luz ultravioleta y/o luz visible. Ejemplos de fotoiniciadores que se pueden usar incluyen fotoiniciadores de tipo grieta y fotoiniciadores de tipo abstracción.

Ejemplos no limitantes de fotoiniciadores de tipo grieta incluyen acetofenonas, α -aminoalquilfenonas, benzoin éteres, benzoil oximas, óxidos de acilfosfina y óxidos de bisacilfosfina o mezclas de tales iniciadores. Un ejemplo comercial de tal fotoiniciador es el DAROCURE[®] 4265, que se encuentra disponible de Ciba Chemicals, Inc. Ejemplos de fotoiniciadores de tipo abstracción incluyen benzofenona, cetona de Michler, tioxastrona, antraquinona, canforquinona, fluorona, cetocumarina o mezclas de tales iniciadores.

Los fotoiniciadores de tipo abstracción por lo general funcionan mejor en presencia de materiales tales como aminas y otros materiales donantes de hidrógeno agregados para proporcionar átomos de hidrógeno lábiles para la abstracción. Los donantes de hidrógeno típicos tienen un hidrógeno activo colocado en alfa a un oxígeno o nitrógeno, por ejemplo, alcoholes, éteres y aminas terciarias, o un átomo de hidrógeno activo directamente enlazado a azufre, por ejemplo, tioles. En ausencia de tales materiales agregados, aún se puede presentar la fotoiniciación mediante la abstracción del hidrógeno a partir de monómeros, oligómeros u otros componentes del sistema.

También se pueden usar fotoiniciadores catiónicos en conjunción con los fotoiniciadores que se han mencionado en lo que antecede. Ejemplos de los iniciadores catiónicos usados con los fotoiniciadores de tipo abstracción son los materiales donantes de hidrógeno tales como trifenilbutil borato de butiril colina, o combinaciones de tales materiales. Ejemplos adicionales de fotoiniciadores catiónicos son las sales de onio que se describen en la patente de EE. UU. 5.639.802, columna 8, línea 59 a la columna 10, línea 46.

La cantidad del iniciador de fotopolimerización usado para iniciar y polimerizar los componentes polimerizables de las micropartículas al menos parcialmente formadas puede variar y dependerá del iniciador particular usado. Solamente se requiere la cantidad requerida para iniciar y sostener la reacción de polimerización. El iniciador de fotopolimerización se puede usar en cantidades de desde 0,01 % hasta 5 % en peso, sobre la base del peso de los componentes polimerizables.

La fuente de luz usada para la fotopolimerización se selecciona de entre aquellas que emiten luz ultravioleta y/o luz visible. La fuente de luz puede ser una lámpara de mercurio, una lámpara de mercurio adicionada con FeI₃ y/o GaI₃, una lámpara germicida, una lámpara de xenón, una lámpara de tungsteno, una lámpara de haluro de metal o una combinación de tales lámparas. Por lo general, el espectro de absorberencia del fotoiniciador o la combinación del fotoiniciador se iguala con la salida espectral del foco, por ejemplo, un foco H, foco D, foco Q y/o foco V para la más alta eficiencia de cura. El tiempo de exposición puede variar dependiendo de la longitud de onda y de la intensidad de la fuente de luz, del fotoiniciador y los componentes polimerizables. Las micropartículas al menos parcialmente formadas también pueden estar al menos parcialmente polimerizadas usando un proceso de haz de electrón que no requiere la presencia de un iniciador.

Una descripción adicional de los iniciadores y métodos para la polimerización de los componentes polimerizables en las micropartículas fotosensibles usando métodos térmicos y/o de fotopolimerización se describe en la patente de EE. UU. 6.602.603 en la columna 11, línea 1 a la columna 13, línea 36, y la patente de EE. UU. 7.001.952 en la columna 11, línea 15 a la línea 50.

La presente invención también proporciona una composición curable, fotosensible, formadora de película preparada a partir de (a) un componente de formación de película que comprende al menos un material que tiene grupos reactivos funcionales y (b) una dispersión no acuosa de micropartículas poliméricas fotosensibles tales como cualquiera de las que se han descrito en lo que antecede. Tales composiciones formadoras de película son a menudo a base de disolvente; los disolventes adecuados incluyen aquellos conocidos en la técnica de las formulaciones de revestimiento, por ejemplo, alcoholes, tales como butanol; cetonas, tales como metil amil cetona; hidrocarburos aromáticos, tales como xileno, AROMATIC/SOLVESSO 100, una mezcla de disolventes aromáticos disponibles de Exxon Mobil Chemicals; y glicol éteres, tales como monoalquilo de alquilen glicol o dialquilo ésteres; ésteres tales como alcoxialquilo acetatos; y mezclas de cualquiera de los anteriores.

El componente de formación de película (a) puede comprender un alcóxido de la fórmula general $R_xM(OR')_{z-x}$, en donde R es un radical orgánico, M es silicona, aluminio, titanio y/o circonio, cada R' es independientemente un radical alquilo, z es la valencia de M y x es un número menor que z, y puede ser igual a cero. Tales alcóxidos son útiles en la preparación de sol-gel, es decir, revestimientos de solución-gelación. Ejemplos de radicales orgánicos adecuados incluyen alquilo, vinilo, metoxialquilo, fenilo, 3-glicidoxi propilo y 3-metacriloxi propilo. El alcóxido se puede mezclar y/o reactivar adicionalmente con otros compuestos y/o polímeros conocidos en la técnica. Son particularmente adecuadas las composiciones que comprenden siloxanos formados a partir de hidrolizar al menos parcialmente un organoalcóxido silano. Ejemplos de compuestos que contienen alcóxido y métodos adecuados para producir los mismos se describen en las patentes de EE. UU. con n.º 6.355.189; 6.264.859; 6.469.119; 6.180.248; 5.916.686; 5.401.579; 4.799.963; 5.344.712; 4.731.264; 4.753.827; 4.754.012; 4.814.017; 5.115.023; 5.035.745;

5.231.156; 5.199.979; y 6.106.605. Tales alcóidos y su preparación se describen en detalle en la Publicación de la solicitud de Patente de los Estados Unidos con número 20060246305, párrafos [0015] a [0023]. El uso de tales alcóidos permite una interferencia disminuida y mínimas diferencias en el índice refractivo entre la composición formadora de película y el sustrato, particularmente cuando el sustrato es un sustrato de grado óptico de alto índice refractivo tal como se aborda en lo sucesivo.

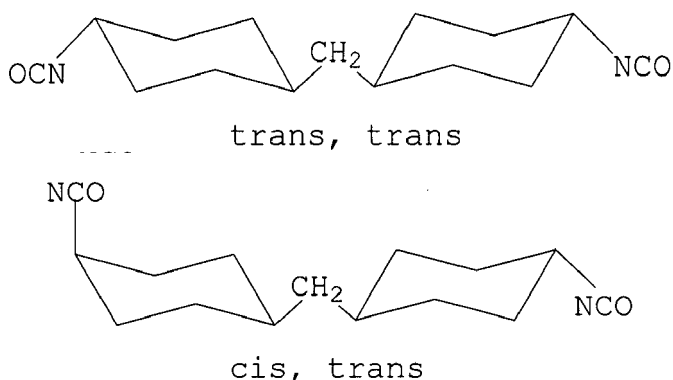
Adicionalmente o como alternativa, el componente de formación de película (a) puede comprender cualquiera de los materiales de reticulación que se han enumerado en lo que antecede, tal como un aminoplasto, incluyendo los aminoplastos de auto-condensación.

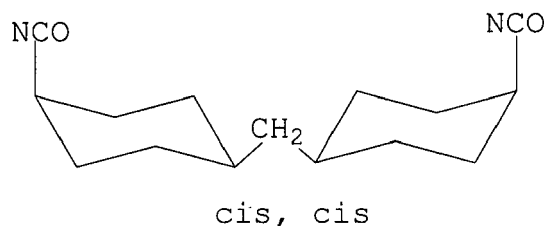
El componente de formación de película (a) puede comprender materiales poliméricos termoestables, materiales poliméricos termoplásticos, o una mezcla de tales materiales poliméricos. Por ejemplo, el componente de formación de película (a) puede comprender un material polimérico termoestable que se selecciona de entre poliuretanos, polioles en combinación con poliisocianatos tapados o libres, poli(urea - uretanos), resinas de aminoplastos, polisiloxanos, polianhídridos, poli(acrilamidas, resinas epoxídicas o poli(met)acrilatos, por ejemplo, polimetacrilatos, poli(acrilatos o mezclas de los mismos. El componente de formación de película (a) puede comprender como alternativa uno o más monómeros etilénicamente insaturados diferentes, que se pueden curar usando radiación actínica tal como la radiación UV.

Cuando el componente de formación de película (a) comprende polioles en combinación con poliisocianatos tapados o libres, los poliisocianatos útiles son numerosos y ampliamente variados. Los ejemplos pueden incluir poliisocianatos alifáticos, poliisocianatos cicloalifáticos, en donde uno o más de los grupos isocianato se encuentran unidos directamente al anillo cicloalifático, poliisocianatos cicloalifáticos en donde uno o más de los grupos isocianato no se encuentran unidos directamente al anillo cicloalifáticos, poliisocianatos aromáticos en donde uno o más de los grupos isocianato se encuentran unidos directamente al anillo aromático, y poliisocianatos aromáticos en donde uno o más de los grupos isocianato no se encuentran unidos directamente al anillo aromático, y mezclas de los mismos. Cuando se usa el poliisocianato aromático, generalmente se ha de tener cuidado en seleccionar un material que no ocasione la coloración (por ejemplo, amarilla) del poliuretano que contiene.

El poliisocianato puede incluir diisocianatos alifáticos o cicloalifáticos, diisocianatos aromáticos, dímeros cíclicos y trímeros cíclicos de los mismos, y mezclas de los mismos. Ejemplos de poliisocianatos adecuados pueden incluir Desmodur N 3300 (trímero de hexametileno diisocianato) que se encuentra comercialmente disponible de Bayer; Desmodur N 3400 (60 % de dímero de hexametileno diisocianato y 40 % de trímero de hexametileno diisocianato). También es adecuado el Trixene BL 7960, un isocianato bloqueado disponible de Baxenden Chemicals, Ltd. El poliisocianato puede incluir diisocianato de dicitclohexilmetano y mezclas isoméricas del mismo. Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "mezclas isoméricas" se refiere a una mezcla de los isómeros cis-cis, trans-trans y/o cis-trans del poliisocianato. Ejemplos de mezclas isoméricas para su uso en la presente invención pueden incluir el isómero trans-trans de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato), en adelante referido como "PICM" (paraisocianato ciclohexilmetano), el isómero cis-trans de PICM, el isómero cis-cis de PICM y mezclas de los mismos.

Los isómeros adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir los tres isómeros siguientes de 4,4'-metilenobis(ciclohexil isocianato).





El PICM se puede preparar fosgenando la 4,4'-metilenobis(ciclohexil amina) (PACM) mediante procedimientos muy conocidos en la técnica tales como los procedimientos que se describen en las patentes de los Estados Unidos 2.644.007; 2.680.127 y 2.908.703. Las mezclas de isómero PACM, a la fosgenación, pueden producir PICM en una fase líquida, en una fase parcialmente líquida o en una fase sólida a temperatura ambiente. Como alternativa, las mezclas de isómero PACM se pueden obtener mediante la hidrogenación de metilenodianilina y/o mediante la cristalización fraccional de las mezclas de isómero PACM en presencia de agua y alcoholes tales como metanol y etanol.

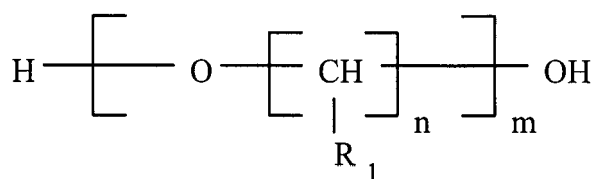
Los diisocyanatos alifáticos y cicloalifáticos adicionales que se pueden usar incluyen 3-isocianato-metil-3,5,5-trimetil ciclohexil-isocianato ("IPDI") que se encuentra comercialmente disponible de Arco Chemical, y meta-tetrametilxileno diisocianato (1,3-bis(1-isocianato-1-metiletil)-benceno) que se encuentra comercialmente disponible de Cytec Industries Inc., bajo el nombre comercial TMXDI® (Meta) Aliphatic Isocyanate.

Tal como se usa en el presente documento y en las reivindicaciones, la expresión "diisocyanatos alifáticos y cicloalifáticos" se refiere a de 6 a 10 átomos de carbono enlazados en una cadena recta o ciclados que tienen dos grupos finales diisocianato reactivos. Los diisocyanatos alifáticos y cicloalifáticos para su uso en la presente invención pueden incluir RMXDI y compuestos de la fórmula R-(NCO)₂, en donde R representa un grupo alifático o un grupo cicloalifático.

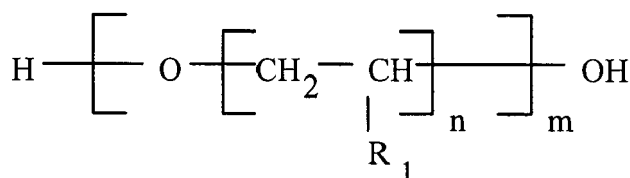
El polioli en el componente de formación de película (a) puede comprender un compuesto que tiene al menos dos grupos hidrógeno activos que comprenden grupos OH y adicionalmente puede incluir grupos amina primaria, grupos amina secundaria, grupos tiol, y combinaciones de los mismos. Por lo general se usa un solo compuesto polifuncional que tiene solamente grupos OH; de manera similar, se puede usar un solo compuesto polifuncional que tiene grupos funcionales mezclados.

Los materiales que contienen OH adecuados para su uso en la presente invención en la preparación del material de poliuretano en el componente de formación de película pueden incluir polioles de poliéter, polioles de poliéster, polioles de policaprolactona, polioles de policarbonato y mezclas de los mismos.

Ejemplos de polioles de poliéter son los polioles de polialquilen éter que incluyen aquellos que tienen la siguiente fórmula estructural:



o



en la que el sustituyente R₁ es hidrógeno o alquilo inferior que contiene de 1 a 5 átomos de carbono incluyendo sustituyentes mezclados, y n es, por lo general, de 2 a 6 y m es de 8 a 100 o mayor. Se incluyen los glicoles de poli(oxitetrametileno), glicoles de poli(oxitetraetileno), glicoles de poli(oxi-1,2-propileno), y glicoles de poli(oxi-1,2-butileno). Ejemplos de óxidos de alquilen pueden incluir óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, óxido de amileno, óxidos de aralquilen, tales como el óxido de estireno, mezclas de óxido de etileno y óxido de propileno. Los polioles de polioxilquilen se pueden preparar con mezclas de óxido de alquilen usando oxialquilación aleatoria o por etapas.

- También son útiles los polioles de poliéter formados de la oxialquilación de varios polioles, por ejemplo, dioles tales como etilen glicol, 1,6-hexanodiol, Bisfenol A y lo similar, o polioles más altos tales como trimetilolpropano, pentaeritritol y lo similar. Los polioles de mayor funcionalidad que se pueden usar tal como se indica, se pueden producir por ejemplo mediante la oxialquilación de compuestos tales como sacarosa o sorbitol. Un método de oxialquilación comúnmente usado es la reacción de un poliol con un óxido de alquileo, por ejemplo, óxido de propileno o etileno, en presencia de un catalizador ácido o básico. Los poliéteres particulares incluyen aquellos comercializados bajo los nombres TERATHANE y TERACOL, disponibles de E. I. Du Pont de Nemours and Company, Inc., y POLYMEG, disponible de Q. O. Chemicals, Inc., una subsidiaria de Great Lakes Chemical Corp.
- 5
- 10 Los glicoles de poliéter para su uso en la presente invención pueden incluir glicol de politetrametilen éter.
- El poliol que contiene poliéter puede comprender copolímeros de bloque que incluyen bloques de óxido de etileno-óxido de propileno y/o óxido de etileno-óxido de butileno. Pluronic R, Pluronic L62D, Tetronic R y Tetronic, que se encuentran comercialmente disponibles de BASF se pueden usar como el material de poliol que contiene poliéter en la presente invención.
- 15
- Los glicoles de poliéster adecuados pueden incluir los productos de esterificación de uno o más ácidos dicarboxílicos que tienen de cuatro a diez átomos de carbono, tales como los ácidos adípico, succínico o sebácico, con uno o más glicoles de bajo peso molecular que tienen de dos a diez átomos de carbono, tales como etilen glicol, propilen glicol, dietilen glicol, 1,4-butanodiol, norpentilglicol, 1,6-hexanodiol y 1,10-decanodiol. Los glicoles de poliéster pueden ser los productos de esterificación del ácido adípico con glicoles de desde dos a diez átomos de carbono.
- 20
- Los glicoles de policaprolactona adecuados para su uso en la presente invención pueden incluir los productos de reacción de E-caprolactona con uno o más de los glicoles de bajo peso molecular que se han enumerado en lo que antecede. Una policaprolactona se puede preparar condensando caprolactona en presencia de un compuesto hidrógeno activo bifuncional tal como el agua o al menos uno de los glicoles de bajo peso molecular que se han enumerado en lo que antecede. Ejemplos particulares de glicoles de policaprolactona incluyen los poliesterdioles de policaprolactona disponibles como CAPA[®] 2047 y CAPA[®] 2077 de Solvay Corp.
- 25
- 30 Los polioles de policarbonato se conocen en la técnica y se encuentran comercialmente disponibles tal como RavecarbTM 107 (Enichem S. p. A.). El poliol de policarbonato se puede producir haciendo reaccionar un glicol orgánico tal como un diol y un dialquil carbonato, tal como se describe en la patente de los Estados Unidos 4.160.853. El poliol puede incluir carbonato de polihexametilo que tiene grados de polimerización variables.
- 35
- El material de glicol puede comprender polioles de bajo peso molecular tales como los polioles que tienen un peso molecular menor que 500, y mezclas compatibles de los mismos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "compatible" quiere decir que los glicoles son mutuamente solubles uno en el otro a fin de formar una fase única. Ejemplos de estos polioles pueden incluir dioles y trioles de bajo peso molecular. Si se usa, la cantidad del triol se selecciona a fin de evitar un alto grado de reticulación en el poliuretano. Un alto grado de reticulación puede dar como resultado un poliuretano curable que no sea formable por calor y presión moderados. El glicol orgánico contiene por lo general de 2 a 16, o de 2 a 6, o de 2 a 10 átomos de carbono. Ejemplos de tales glicoles pueden incluir etilen glicol, propilen glicol, dietilen glicol, trietilen glicol, tetraetilen glicol, dipropilen glicol, tripropilen glicol, 1,2-, 1-3-, y 1,4-butanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, 2-metil-1,3-pentanodiol, 1,3, 2,4- y 1,5-pentanodiol, 2,5- y 1,6-hexanodiol, 2,4-heptanodiol, 2-etil-1,3-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,8-octanodiol, 1,9-nonanodiol, 1,10-decanodiol, 1,4-ciclohexanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, 1,2-bis(hidroxietyl)-ciclohexano, glicerina, tetrametilolmetano, tal como pentaeritritol, trimetiloletano y trimetilolpropano; e isómeros de los mismos.
- 40
- 45
- El material que contiene OH puede tener un peso molecular promedio en peso, por ejemplo, de al menos 60, o de al menos 90, o de al menos 200. Adicionalmente, el material que contiene OH puede tener un peso molecular promedio en peso, por ejemplo, de menos que 10.000, o menos que 7000, o menos que 5000, o menos que 2000.
- 50
- El material que contiene OH para su uso en la presente invención puede incluir terésteres producidos de al menos un ácido dicarboxílico de bajo peso molecular, tal como el ácido adípico.
- 55
- Los glicoles de poliéster y glicoles de policaprolactona para su uso en la presente invención se pueden preparar usando procedimientos de esterificación o trans-esterificación conocidos tal como se describe, por ejemplo, en el artículo D. M. Young, F. Hostettler et al., "Polyesters from Lactone" (Poliésteres procedentes de lactona) Union Carbide F-40, p 147.
- 60
- Los glicoles de poliéster también se pueden preparar a partir de la reacción de 1,6-hexanodiol y ácido adípico; 1,10-decanodiol y ácido adípico; o 1,10-decanodiol y caprolactona.
- 65
- En ejemplos alternos, el poliol para su uso en la presente invención se puede seleccionar de entre: (a) el producto de esterificación del ácido adípico con al menos un diol seleccionado de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol o 1,10-decanodiol; (b) el producto de reacción de E-caprolactona con al menos un diol seleccionado de 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, neopentilglicol, o 1,10-decanodiol; (c) el glicol de politetrametileno; (d) los glicoles

de policarbonato alifático y (e) mezclas de los mismos.

A menudo, en las composiciones formadoras de película de la presente invención, las micropartículas poliméricas fotosensibles contienen grupos funcionales que reaccionan con los grupos funcionales reactivos en el material en el componente de formación de película (a), permitiendo que las micropartículas se integren a las composiciones. Tales grupos funcionales pueden ser cualquiera de los que se han abordado en lo que antecede.

Las composiciones formadoras de película de la presente invención se pueden usar para revestir sustratos y preparar artículos revestidos fotosensibles. Tales sustratos pueden ser elementos ópticos, tales como elementos de memoria óptica, elementos de visualización, elementos oftálmicos, elementos de ventana o elementos de espejo.

Al aplicarse a un sustrato y curarse, las composiciones curables formadoras de película de la presente invención demuestran a menudo un índice refractivo mayor que 1,5, a menudo de 1,55 a 1,65, más a menudo de 1,58 a 1,60.

El sustrato puede comprender un material orgánico polimérico al menos parcialmente curado seleccionado de materiales orgánicos poliméricos termoestables, materiales orgánicos poliméricos termoplásticos, o una mezcla de tales materiales orgánicos poliméricos. En otros casos, el material orgánico polimérico se selecciona de entre poli(metacrilatos de alquilo C₁ - C₁₂), poli(oxialquileno dimetacrilatos), poli(fenol metacrilatos alcoxilados), acetato de celulosa, triacetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, poli(vinilacetato), poli(vinil alcohol), poli(cloruro de vinilo), poli(cloruro de vinildeno), policarbonatos termoplásticos, poliésteres, poliuretanos, politiouretanos, polisulfitiuretanos, poli(urea - uretano), poli(tereftalato de etileno), poliestireno, poli(alfa metilestireno), copoli(estireno - metilmetacrilato), copoli(estireno - acrilonitrilo), polivinilbutiral o polímeros preparados de monómeros de bis(alil carbonato), monómeros de acrilato polifuncional, monómeros de metacrilato polifuncional, monómeros de dimetacrilato de dietilén glicol, monómeros de diisopropenil benceno, monómeros de bisfenol A dimetacrilato etoxilado, monómeros de bismetacrilato de etilén glicol, monómeros de bismetacrilato de poli(etilén glicol), monómeros de fenol bis metacrilato etoxilado, monómeros de poli(acrilato de alcohol polihídrico alcoxilado), monómeros de estireno, monómeros de uretano acrilato, monómeros de glicidil acrilato, monómeros de glicidil metacrilato, monómeros de dialilideno pentaeritritol o mezclas de tales monómeros.

Los sustratos adecuados para su uso en la preparación de los elementos ópticos de la presente invención muestran un índice refractivo de al menos 1,55 e incluyen sustratos no plásticos tales como vidrio. Más a menudo, se usan sustratos comúnmente usados en aplicaciones ópticas, incluyendo monómeros de poli(alil carbonato), por ejemplo, alil diglicol carbonatos tales como dietilén glicol bis (alil carbonato), cuyo monómero se comercializa bajo el nombre comercial CR-39 por PPG Industries, Inc.; polímeros de poliurea - poliuretano (poliurea uretano) que se preparan, por ejemplo, mediante la reacción de un prepolímero de poliuretano y un agente de cura de diamina, siendo comercializada la composición para tal polímero bajo el nombre comercial TRIVEX por PPG Industries, Inc.; monómeros de carbonato terminado de poli(met)acrilato; monómeros de dimetacrilato de dietilén glicol; monómeros de fenol metacrilato etoxilado; monómeros de diisopropenil benceno; monómeros de triacrilato de trimetilol propano etoxilado; monómeros de bismetacrilato de etilén glicol; monómeros de bismetacrilato de poli(etilén glicol); monómeros de uretano acrilato; poli(bisfenol A dimetacrilato etoxilado); poli(vinilacetato), poli(vinil alcohol); poli(cloruro de vinilo); poli(cloruro de vinildeno); polietileno; polipropileno; poliuretanos; politiouretanos; policarbonatos termoplásticos, tales como la resina enlazada a carbonato derivada de bisfenol A y fosgeno, siendo comercializado tal material bajo la marca comercial LEXAN; poliésteres, tales como el material comercializado bajo la marca comercial MYLAR; poli(tereftalato de etileno); polivinil butiral; poli(metil metacrilato), tal como el material comercializado bajo el nombre comercial PLEXIGLAS, y polímeros preparados haciendo reaccionar isocianatos polifuncionales con politioles o monómeros de poliepisulfuro, ya sea homopolimerizados o co- y/o ter-polimerizados con politioles, poliisocianatos, poliisotiocianatos y opcionalmente monómeros etilénicamente insaturados o monómeros de vinilo que contienen aromático halogenado. También se contemplan los copolímeros de tales monómeros y mezclas de los polímeros y copolímeros descritos con otros polímeros, por ejemplo, para formar productos de red de interpenetración. Por lo general, el índice refractivo del sustrato se encuentra entre 1,55 y 1,67, a menudo de 1,55 a 1,65. El tiuretano, policarbonato y/o poliuretano a base de tio son los sustratos más comúnmente usados.

Los elementos ópticos incluyen: elementos de memoria óptica tales como los dispositivos para memoria óptica y procesamiento de imagen; elementos oftálmicos tales como lentes correctivas, lentes no correctivas, lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento, lentes protectores y gafas de seguridad; elementos para ventanas tales como paneles transparentes arquitectónicos, automotrices, de motocicletas y aeronaves, filtros, obturadores e inversores ópticos; elementos de espejo; y elementos de visualización tales como pantallas, monitores, celdas de cristal líquido, dispositivos orgánicos emisores de luz y elementos de seguridad.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "óptico" quiere decir que pertenece a o está asociado con la luz y/o la visión. Los elementos de memoria óptica pueden incluir dispositivos de procesamiento de imagen y dispositivos ópticos de almacenamiento de datos. En tales elementos de memoria óptica la interacción del dispositivo con las señales ópticas ocasiona un cambio en la memoria óptica de esos dispositivos durante un periodo de tiempo hasta que el cambio en la forma de una imagen se procese o se mantenga, o hasta que el cambio en la forma de la información se mantenga hasta cambiar o suprimirse. Tal como se usa en el presente documento la

expresión “oftálmico” quiere decir que pertenece a o está asociado con el ojo y la visión. Ejemplos de elementos oftálmicos incluyen lentes correctivas y no correctivas, incluyendo lentes de visión única o de visión múltiple, las cuales pueden ser lentes de visión múltiple ya sea segmentadas o no segmentadas (tales como las lentes bifocales, las lentes trifocales y las lentes progresivas), así como otros elementos usados para corregir, proteger o mejorar (cosméticamente o de otra manera) la visión, incluyendo lentes de contacto, lentes intraoculares, lentes de aumento y lentes o gafas de seguridad protectores.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “ventana” quiere decir una abertura adaptada para permitir la transmisión de radiación a través de la misma. Ejemplos de ventanas incluyen paneles transparentes arquitectónicos, automotrices y de aeronaves, filtros, obturadores e inversores ópticos. Tal como se usa en el presente documento, la expresión “elemento de espejo” quiere decir una superficie que refleja especularmente una gran fracción de luz incidente. En la presente invención, la luz reflejada se puede modificar por el tipo de micropartículas poliméricas fotosensibles conectadas al elemento de espejo.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “visualización” quiere decir la representación visible o legible en máquina de información en palabras, números, símbolos, diseños o dibujos. Ejemplos de elementos y dispositivos de visualización incluyen pantallas, monitores, celdas de cristal líquido, dispositivos orgánicos emisores de luz y elementos de seguridad. Tal como se usa en el presente documento la expresión “celda de cristal líquido” se refiere a una estructura que contiene un material de cristal líquido que es un material anisótropo capaz de ordenarse. Las células de cristal líquido activas son celdas en donde el material de cristal líquido es capaz de cambiarse entre estados ordenados y desordenados o entre dos estados ordenados mediante la aplicación de una fuerza externa, tal como los campos eléctricos o magnéticos. Las celdas de cristal líquido pasivas son celdas en donde el material de cristal líquido mantiene un estado ordenado. Un ejemplo de un elemento o dispositivo de celda de cristal líquido activa es una pantalla de cristal líquido.

Tal como se usa en el presente documento la expresión “orden” quiere decir que se coloca en una disposición o posición adecuada, tal como alineado con otra estructura o material o mediante alguna otra fuerza o efecto. Por tanto, como se usa en el presente documento la expresión “orden” abarca tanto métodos de contacto para ordenar un material, tal como alineándolo con otra estructura o material, como métodos sin contacto para ordenar un material, tal como mediante la exposición a una fuerza o efecto externo. La expresión “orden” también abarca combinaciones de métodos de contacto y sin contacto.

Ejemplos de métodos para ordenar al menos parcialmente materiales de cristal líquido así como otros materiales anisótropos tales como los materiales ópticos no lineales, materiales fotocromicos-dicroicos así como tintes dicroicos, de acuerdo con varias realizaciones que se describen en el presente documento usando un material de cristal líquido como ejemplo, incluyen exponer al menos una porción del material de cristal líquido a al menos uno de: un campo magnético, un campo eléctrico, radiación infrarroja linealmente polarizada, radiación ultravioleta linealmente polarizada, radiación visible linealmente polarizada y una fuerza de cizalladura.

Además de los métodos que se han mencionado en lo que antecede para ordenar al menos parcialmente un material de cristal líquido, los materiales de cristal líquido se pueden ordenar al menos parcialmente alineando al menos una porción del material de cristal líquido con otro material o estructura, tal como una instalación de orientación. Tal como se usa en el presente documento la expresión “instalación de orientación” quiere decir un mecanismo que puede facilitar la colocación de una o más estructuras diferentes que se encuentran expuestas, directa y/o indirectamente, a al menos una porción de las mismas. Información adicional acerca de las instalaciones de orientación se describe en la solicitud de Patente de EE. UU. P-108.935 desde los párrafos [0153] al [0288] presentada el 17 de mayo de 2004.

El elemento óptico se puede seleccionar como alternativa de entre elementos de memoria óptica, elementos de visualización, elementos oftálmicos, elementos de ventana o elementos de espejo. El elemento de visualización se puede seleccionar de entre pantallas, monitores, celdas de cristal líquido, dispositivos orgánicos emisores de luz o elementos de seguridad. El elemento óptico puede ser un dispositivo orgánico emisor de luz “OLED” en el que la primera superficie es un ánodo, la segunda superficie es un cátodo y el material colocado entre los mismos es un material emisor, estando dicho material emisor en contacto eléctrico con dicho ánodo y dicho cátodo.

Cuando se aplica una corriente al OLED, el ánodo inyecta huecos y el cátodo inyecta electrones en el material emisor que comprende una cantidad efectiva de las micropartículas poliméricas fotosensibles de la presente invención. Los huecos y electrones inyectados migran cada uno hacia el electrodo cargado opuestamente. Cuando un electrón y un hueco se localizan en la misma molécula, se forma un “excitón” que es un par de electrón - hueco localizado que tiene un estado de energía excitado. Se emite luz cuando el excitón se relaja mediante un mecanismo fotosensible como es conocido por los expertos en la materia. Véase, por ejemplo, la patente de EE. UU. 6.687.266 en la columna 2, línea 47 a la columna 18, línea 59. Las micropartículas poliméricas fotosensibles al menos parcialmente reticuladas pueden comprender una cantidad efectiva de materiales fotosensibles seleccionados de materiales fluorescentes, materiales fosforescentes o mezclas de los mismos.

Ejemplos de elementos de seguridad incluyen artículos que tienen una cantidad efectiva de las micropartículas

poliméricas fotosensibles al menos parcialmente reticuladas de la presente invención que se incorporan en y/o se conectan a al menos una porción de al menos una superficie del artículo. La cantidad efectiva de las micropartículas poliméricas fotosensibles es una cantidad de tales micropartículas que permite la autenticación del artículo. La cantidad efectiva de las micropartículas fotosensibles se puede localizar en una marca de autenticación. Ejemplos de tales elementos de seguridad incluyen: tarjetas y pases de acceso, por ejemplo, boletos, insignias, tarjetas de identificación o pertenencia, tarjetas de débito, etc.; instrumentos negociables e instrumentos no negociables, por ejemplo, documentos bancarios, cheques, bonos, notas, certificados de depósito, certificados de acciones, etc.; documentos gubernamentales, certificados oficiales, actas, etc.; bienes para el consumidor, por ejemplo, software, discos compactos ("CD"), discos de vídeo digital ("DVD"), aparatos eléctricos, electrónicos para el consumidor, tinta para tatuajes, artículos deportivos, automóviles, etc.; tarjetas de crédito; o códigos de mercadeo, etiquetas y empaques.

A pesar de que no es limitante en el presente documento, el elemento de seguridad puede estar conectado a al menos una porción del sustrato seleccionado a partir de un sustrato transparente y un sustrato reflectante. Como alternativa, cuando se requiere un sustrato reflectante, si el sustrato no es reflectante o suficientemente reflectante para la aplicación destinada, se puede aplicar primero un material reflectante a al menos una porción del sustrato antes de aplicar al mismo la marca de autenticación. Por ejemplo, se puede aplicar un revestimiento de aluminio al menos parcialmente reflectante a al menos una porción del sustrato antes de formar en el mismo el elemento de seguridad. Aun adicionalmente el (los) elemento(s) de seguridad puede(n) estar conectado(s) a al menos una porción de un sustrato seleccionado de sustratos no tintados, sustratos tintados, sustratos fotocromáticos, sustratos tintados - fotocromáticos, un sustrato al menos parcialmente linealmente polarizador, sustratos al menos parcialmente circularmente polarizadores y sustratos al menos parcialmente elípticamente polarizadores. Los elementos de seguridad pueden ser elementos de seguridad al menos parcialmente linealmente polarizadores.

Además, el elemento de seguridad puede comprender además uno o más revestimientos o láminas diferentes para formar un elemento de seguridad reflectante de capas múltiples con características dependientes del ángulo de visión tal como se describe en la patente de EE. UU. 6.641.874 en la columna 1, línea 6 a la columna 13, línea 28.

Tal como se usa en el presente documento la expresión "al menos parcialmente linealmente polarizador" con referencia a los revestimientos o sustratos se refiere a revestimientos o sustratos que están adaptados para polarizar linealmente la radiación (por ejemplo, confinan de algunas a todas las vibraciones del vector del campo eléctrico de ondas de luz hacia una dirección). Tal como se usa en el presente documento la expresión "al menos parcialmente circularmente polarizador" con referencia a los revestimiento o sustratos se refiere a revestimientos o sustratos que están adaptados para polarizar circularmente de poca a toda la radiación. Tal como se usa en el presente documento la expresión "al menos parcialmente elípticamente polarizador" con referencia a los revestimientos o sustratos se refiere a revestimientos o sustratos que están adaptados para polarizar elípticamente de poca a toda la radiación. Tal como se usa en el presente documento, la expresión "fotocromático" cuando se usa con referencia a revestimientos o sustratos, se refiere a un revestimiento o sustrato que tiene un espectro de absorción para la radiación visible que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Además, tal como se usa en el presente documento con referencia a los sustratos, la expresión "tintado - fotocromático" quiere decir sustratos que contienen un agente colorante así como un material fotocromático y que tienen un espectro de absorción para la radiación visible, ultravioleta y/o infrarroja que varía en respuesta a al menos la radiación actínica. Por tanto, por ejemplo, el sustrato tintado - fotocromático puede tener una primera característica de color del agente colorante y una segunda característica de color de la combinación del agente colorante y el material fotocromático al exponerse a la radiación actínica.

Los métodos para aplicar las composiciones formadoras de película de la presente invención incluyen aquellos métodos conocidos en la técnica para aplicar revestimientos, tales como revestimiento por giro, revestimiento por aspersión, revestimiento por aspersión y giro, revestimiento de cortina, revestimiento de flujo, revestimiento por inmersión, moldeo por inyección, fundición, revestimiento por rodillos, revestimiento por cable, y sobremoldeo. De acuerdo con ciertas realizaciones, se aplica a un molde un revestimiento al menos parcial que comprende las micropartículas poliméricas fotosensibles y se forma el sustrato en la parte superior del revestimiento o se coloca un sustrato preformado en la parte superior del revestimiento, por ejemplo, mediante sobre-moldeo, y el revestimiento se cura al menos parcialmente. En este ejemplo, el revestimiento se puede aplicar como un revestimiento líquido o en polvo que comprende las micropartículas poliméricas fotosensibles. También se pueden preparar artículos fotocromáticos que incluyen una lámina polimérica que se describe en lo sucesivo usando el proceso de sobre-moldeo.

El sustrato revestido puede comprender además capas de revestimiento adicionales tales como un revestimiento iniciador, un revestimiento resistente a la abrasión, un revestimiento antirreflectante, un revestimiento transicional interpuesto entre el revestimiento fotosensible y el revestimiento resistente a la abrasión; una película o revestimiento polimérico al menos parcialmente polarizador y combinaciones de los mismos.

Tal como se ha indicado en lo que antecede, en algunos casos, se aplica un revestimiento iniciador a la superficie del sustrato antes de la aplicación de la composición curable formadora de película. El revestimiento iniciador está interpuesto entre el sustrato y la composición curable formadora de película y sirve como un revestimiento de

barrera para evitar la interacción de los componentes del revestimiento polimérico con el sustrato y viceversa, y/o como una capa adhesiva para promover la adhesión de la composición curable formadora de película a la superficie del sustrato. El iniciador se puede aplicar al sustrato mediante cualquier método conocido, por ejemplo, revestimiento por aspersión, por giro, por expansión, de cortina, por rodillo o por inmersión; y se puede aplicar a una superficie limpia o no tratada o limpia y tratada, por ejemplo, tratada químicamente o tratada con plasma, del sustrato. Los revestimientos iniciadores son muy conocidos por los expertos en la materia. La selección de un revestimiento iniciador apropiado dependerá del sustrato usado, es decir, el revestimiento iniciador ha de ser química y físicamente compatible con la superficie del sustrato y con la composición curable formadora de película, mientras proporciona los beneficios funcionales deseados para el revestimiento iniciador, es decir, propiedades de barrera y adhesivas.

El revestimiento iniciador puede ser de una o varias capas monomoleculares de grosor y puede variar de 0,1 a 10 micras, más comúnmente de 0,1 a 2 o 3 micras. El grosor del iniciador puede variar entre cualquier combinación de los valores que se han mencionado en lo que antecede, incluyendo los valores citados. Un ejemplo de un revestimiento iniciador adecuado contemplado comprende un silano organofuncional, tal como metacriloxipropil trimetoxisilano, un catalizador de un material que genera ácido a su exposición a la radiación actínica, por ejemplo, sales de onio, y un disolvente orgánico, tal como diglima o isopropil alcohol, tal como se describe en la patente de EE. UU. 6.150.430.

Un ejemplo adicional de un revestimiento iniciador se describe en la patente de EE. UU. 6.025.026, que describe una composición que se encuentra sustancialmente libre de organosiloxanos y que comprende anhídridos orgánicos que tienen al menos un enlace etilénico y un material que contiene isocianato. Después de la aplicación del iniciador, el sustrato se puede enjuagar con un alcohol tal como 2-propanol y después con agua, y secarse durante hasta media hora a de 60 °C a 80 °C.

Los revestimientos que se han mencionado en lo que antecede pueden estar conectados al menos a una porción de la misma superficie de un sustrato en el siguiente orden desde la superficie: iniciador, fotosensible, transicional, resistente a la abrasión, película polarizadora o revestimiento, antirreflectante y resistente a la abrasión; o iniciador, fotosensible, transicional, resistente a la abrasión y antirreflectante; o fotosensible, transicional y polarizador; o iniciador, fotosensible, y polarizador; o iniciador, fotosensible y antirreflectante. Son posibles numerosas combinaciones diferentes de los revestimientos que se han mencionado en lo que antecede según se conoce por los expertos en la materia. Todos los revestimientos que se han mencionado en lo que antecede se pueden aplicar a una o más superficies de un sustrato, por ejemplo, ambas superficies de un sustrato óptico. El revestimiento fotosensible se aplica por lo general a una superficie. El sustrato puede ser cualquier tipo de material que se describe en el presente documento como un sustrato, tal como un elemento óptico; por ejemplo, un elemento oftálmico.

Ejemplos de revestimientos iniciadores que se pueden usar incluyen revestimientos que comprenden agentes de acoplamiento, hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento, y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento "agente de acoplamiento" quiere decir un material que tiene al menos un grupo capaz de reaccionar, enlazarse y/o asociarse con un grupo al menos sobre una superficie. Un agente de acoplamiento puede servir como un puente molecular en la interfaz de al menos dos superficies que pueden ser superficies similares o disímiles. Los agentes de acoplamiento pueden ser monómeros, prepolímeros y/o polímeros. Tales materiales incluyen órgano-metálicos tales como silanos, titanatos, zirconatos, aluminatos, aluminatos de zirconio, hidrolizados de los mismos y mezclas de los mismos. Tal como se usa en el presente documento la frase "hidrolizados al menos parciales de agentes de acoplamiento" quiere decir que al menos de algunos a todos los grupos hidrolizables en el agente de acoplamiento están hidrolizados. Otros ejemplos de revestimientos iniciadores que son adecuados para su uso incluyen aquellos revestimientos iniciadores que se describen en la patente de EE. UU. 6.025.026 en la columna 3, línea 3 a la columna 11, línea 40, y en la patente de EE. UU. 6.150.430 en la columna 2, línea 39 a la columna 7, línea 58.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión "revestimiento transicional" quiere decir un revestimiento que ayuda a crear un gradiente en las propiedades entre dos revestimientos. Por ejemplo, un revestimiento transicional puede ayudar a crear un gradiente en la dureza entre un revestimiento relativamente duro y un revestimiento relativamente blando. Ejemplos de revestimientos transicionales incluyen películas delgadas curadas por radiación a base de acrilato tal como se describe en la patente de EE. UU. con número 7.452.611.

Ejemplos de revestimientos protectores al menos parcialmente resistentes a la abrasión y otros incluyen revestimientos resistentes a la abrasión que comprenden organosilanos, organosiloxanos, revestimientos resistentes a la abrasión a base de materiales inorgánicos tales como sílice, titanio y/o zirconio, revestimientos orgánicos resistentes a la abrasión del tipo curable por luz ultravioleta, revestimientos de barrera de oxígeno que mejoran la resistencia a la fatiga del material fotosensible, revestimientos de protección UV y combinaciones de los mismos.

La frase "un revestimiento o lámina al menos parcialmente resistente a la abrasión" se refiere a un revestimiento o una lámina al menos parcial de un material polimérico protector que muestra una resistencia a la abrasión mayor que la de un material de referencia estándar, por ejemplo, un polímero producido del monómero CR-39[®] disponible

de PPG Industries, Inc., según se probó en un método comparable al *ASTM F-735 Standard Test Method for Abrasion Resistance of Transparent Plastics and Coatings Using the Oscillating Sand Method* (Método ASTM F-735 de prueba estándar por resistencia a la abrasión de plásticos transparentes y revestimientos usando el método de arena oscilante).

5 La frase “un revestimiento al menos parcialmente antirreflectante” se refiere a un revestimiento que aumenta al menos parcialmente la naturaleza antirreflectante del sustrato al cual se aplica reduciendo la cantidad del brillo reflejado por la superficie del sustrato y para sustratos transparentes incrementado la transmitancia porcentual en comparación con un sustrato no revestido. Ejemplos de revestimientos antirreflectantes incluyen una monocapa o
10 multicapa de óxidos de metal, fluoruros de metal, u otros materiales tales, que se pueden depositar sobre los artículos de la presente invención mediante evaporación al vacío, metalizado por bombardeo atómico o algún otro método.

15 Ejemplos de revestimientos al menos parcialmente linealmente polarizadores incluyen revestimientos que comprenden compuestos dicroicos convencionales tales como los que se han descrito en lo que antecede.

La presente invención se describe más particularmente en los siguientes ejemplos, que pretenden ser solamente ilustrativos, ya que numerosas modificaciones y variaciones en la misma serán aparentes para los expertos en la materia.

20 En la Sección I, se describe la preparación de los ejemplos 1 a 3 de dispersiones modificadas no acuosas de micropartículas fotocromáticas y los ejemplos Comparativos 1 a 3 de dispersiones no acuosas de micropartículas fotocromáticas. En la Sección II, se describen las composiciones de revestimiento que incorporan las micropartículas fotocromáticas de la Sección I así como la preparación de lentes revestidas y las pruebas físicas llevadas a cabo en
25 las lentes revestidas. En la Sección III, se describieron las pruebas de rendimiento fotocromático efectuadas en lentes revestidas seleccionadas.

Toda el agua usada en los ejemplos y en los ejemplos comparativos fue agua desionizada. Se llevó a cabo una cromatografía de penetración de gel (GPC) usando los estándares de poliestireno siendo reportados los pesos
30 moleculares en peso molecular promedio por número (Mn) en gramos/mol, en peso molecular promedio en peso (Mw) en gramos/mol, y en índice de poli-dispersión (PDI). Se llevó a cabo la sonicación usando un sonicador Fischer Scientific Modelo FS30D a una frecuencia de salida de 42 KHz durante el periodo de tiempo indicado. La prueba de sólidos porcentuales se llevó a cabo agregando una cantidad conocida del material a un molde de aluminio, agregando acetona para distribuirlo uniformemente sobre el molde, calentando en un horno a 120 °C durante 1 hora
35 (a menos que se especifique de otra manera), determinando el diferencial de masa a partir del peso inicial y calculando el porcentaje.

Sección I - preparación de ejemplos y ejemplos comparativos

40 **Ejemplo 1**

Etapa 1 - Preparación del prepolímero de uretano hidrófilo

45 Los siguientes materiales se agregaron en el orden que se describe a un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos equipado con una sonda electrónica de temperatura, un agitador mecánico, un condensador y una cubierta de calentamiento.

Carga	Material	Peso en gramos
A	N-metil pirrolidinona	120
	Ácido dimetilolpropiónico	100,6
	Trifenil fosfito	0,9
	Dilaurato de dibutilestaño	0,9
	Hidroxitolueno butilado	0,9
B	2-(dicaprolactona)etil acrilato	258,3
C	Metileno bis(4-ciclohexilisocianato)	393,0
D	dietanolamina	78,9
	tolueno	454,9

La carga A se agitó en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta disolver todos los sólidos. La Carga B se agregó y se ajustó la temperatura de la mezcla a 80 °C. La Carga C se agregó durante un período de 15 minutos y la mezcla resultante se mantuvo a 80 °C durante 3 horas. La Carga D se agregó y la mezcla se enfrió a temperatura ambiente. El producto final fue una solución amarilla transparente extremadamente viscosa con un valor de ácido de 31,0 y un contenido porcentual de sólidos del 60 %. El valor de ácido se midió mediante titulación potenciométrica con KOH.

Etapa 2 - Preparación de metacrilato de uretano hidrófobo fotocromico

3,3-Di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxietoxi)-etoxi)etoxi)-3H,13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano (53,6 g, 0,08 mol) Fotocromico A, carbonato de trimetileno (146 g, 1,43 mol), cloroformo anhidro (400 ml) e isopropóxido de aluminio (3,3 g, 0,16 mol) se agregaron a un matraz de 1 litro de 1 cuello con una barra de agitación magnética, se purgaron con nitrógeno seco, se taparon con un septo de hule y después se dejaron agitar a temperatura ambiente durante 24 horas. La solución orgánica de color morado oscuro resultante se lavó agregando una solución de HCl concentrado (16 g) en H₂O (400 g) y agitando vigorosamente. Al separar y retirar la fase acuosa, la capa orgánica se lavó con una solución de bicarbonato de sodio acuoso al 10 % en peso (400 ml). La capa orgánica recuperada se secó con sulfato de magnesio, se filtró y se vació en un matraz de evaporación giratorio de 1 litro. Se determinó mediante GPC que la distribución del peso molecular fue de un Mn de 3.090, un Mw de 3960 y un PDI de 1,28. Después de la evaporación giratoria durante 1 hora a 90 °C, el aceite de color morado oscuro se diluyó con tolueno anhidro (200 g) y a esta solución se agregaron 4 gotas de dilaurato de dibutilestano e isocianatoetilmecrilato (12,6 g, 0,081 mol). La mezcla de reacción resultante se calentó a 76 °C, se purgó con nitrógeno seco, se tapó con un septo de hule, se agitó durante 3 horas a 76 °C, seguido por agitación durante la noche a temperatura ambiente.

Etapa 3 - Preparación de una dispersión acuosa de micropartículas fotocromicas

Se agregaron los siguientes materiales en el orden que se describe, tal como sigue.

Carga	Material	Peso en gramos
A	Agua	124,0
	dimetiletanolamina	0,72
	Butil acrilato	16,44
	Dimetacrilato de etilen glicol	2,40
	Producto de la Etapa 1	19,20
B	Producto de la Etapa 2	18,91
C	Agua	10,0
	Sulfato de amonio ferroso (1 % en peso en H ₂ O)	0,16
	Hidroperóxido de t-butilo	0,08
D	Agua	10,0
	Metabisulfito de sodio	0,10

Se preparó una pre-emulsión agitando primero un contenedor de la Carga A y después agitándolo en un vaso de vidrio. La pre-emulsión se recicló a través de un Microfluidizer[®] M110T a 8000 psi mientras se agregaba la Carga B. El Microfluidizer[®] M110T se encuentra disponible de la división Microfluidics[™] de MFIC Corporation, Newton, MA. La recirculación continuó hasta que la temperatura de la emulsión alcanzó los 60 °C, después se agregó agua de enfriamiento y hielo al baño externo para enfriar la emulsión en recirculación a menos de 30 °C. La Carga C se agregó rápidamente como una mezcla y después se agregó la Carga D como una mezcla por goteo durante un período de 10 minutos. Finalmente, la dispersión lechosa de color morado se bombeó hacia un matraz de evaporación giratoria de 1 litro.

Etapa 4 - Preparación de la dispersión no acuosa (NAD) de las micropartículas fotocromicas

Se agregó polietilen glicol (160 g) a un matraz de evaporación giratoria de 1 litro conteniendo 2 lotes de las emulsiones acuosas del producto de la Etapa 3 (17,3 % en peso de sólidos). La mezcla se evaporó por rotación a 45 °C y a una presión de < 10 mm de Hg hasta obtener un peso constante aproximadamente en 4 horas. El contenido porcentual de sólidos resultante fue del 32 %.

Etapa 5 - Conversión de la funcionalidad ácida de superficie al diol

El producto de la Etapa 4 (110 g) y una solución al 50 % en peso de 2,3-epoxi-1-propanol en tolueno (1,6 g) se agregaron a un matraz de 3 cuellos de 2 litros equipado con un termopar con entrada de nitrógeno, un condensador y un agitador. Con agitación y un ligero flujo de nitrógeno positivo, la mezcla se calentó a 70 °C y se agitó durante 3,5 horas, tiempo después del cual el valor de ácido habla caldo de 5,4 a 1,1. Después la solución se evaporó por rotación durante 30 minutos a 30 mm de Hg y a 55 °C y después durante 30 minutos a 2 mm de Hg y a 55 °C. Se determinó que el contenido final de sólidos fue del 29,4 % usando el procedimiento antes descrito, excepto después de 1 hora de calentamiento en un horno a 110 °C.

Ejemplo 2

Etapa 1 - Preparación del prepolímero de uretano hidrófilo

Se agregaron los siguientes materiales en el orden que se describe a un matraz de reacción adecuadamente equipado.

Carga	Material	Peso en gramos
A	Ácido 2,2-dimetilolpropiónico	6,7
	Hidroxitolueno butilado	0,1
	Trifenil fosfito	0,1
	Dilaurato de dibutilestaño	0,1
	N-metil pirrolidinona	6,7
B	SR495B ⁽¹⁾	34,4
C	DESMODUR [®] N3600 ⁽²⁾	54,78
	tolueno	50,3
D	dietanolamina	10,5
	tolueno	14,19

(1) reportado como un acrilato de caprolactona disponible de Sartomer Company, Inc.
 (2) reportado como una resina de poliisocianato alifático polifuncional disponible de Bayer Material Science LLC.

La Carga A se agitó en el matraz a una temperatura de 55 °C y se convirtió en una solución nebulosa. La Carga B se agregó y la mezcla se mantuvo a 55 °C. La Carga C se agregó durante un periodo de 15 minutos y la mezcla resultante se mantuvo a 55 °C durante 1 hora seguido por 3 horas a 60 °C. El baño de calentamiento se retiró y se agregó la Carga D. El producto final fue una solución transparente viscosa.

Etapa 2 - Preparación de un prepolímero de uretano hidrófobo Se agregaron los siguientes materiales en el orden que se describe a un matraz de reacción adecuadamente equipado.

Carga	Material	Peso en gramos
A	Tolueno	112
B	Diisocianato DDI [®] 1410 ⁽³⁾	65,45
	Hidroxitolueno butilado	0,1573
	Dilaurato de dibutilestaño	0,1577
C	Fotocrómico A ⁽⁴⁾	30,0
D	Tolueno	10,7
E	SR495B ⁽¹⁾	64,51

(3) se reportó como un diisocianato alifático disponible de Cognis.
 (4) el Fotocrómico A es 3,3-di(4-metoxifenil)-6,11,13-trimetil-13-(2-(2-(2-hidroxietoxi)etoxi)etoxi)-3H, 13H-indeno[2',3':3,4]nafto[1,2-b]pirano.

La Carga A se agregó a un matraz de reacción adecuadamente equipado. La Carga B se agregó y la mezcla se agitó y se calentó a 90 °C. Después de alcanzar los 90 °C, se agregó la Carga C mediante un embudo de adición y la Carga D se usó para enjuagar el embudo de adición. Al completar la adición, la mezcla resultante se mantuvo a 90 °C durante 1,5 horas. La mezcla se enfrió a 80 °C. La Carga E se agregó con burbujeo de aire en la mezcla mediante una aguja. La mezcla resultante se calentó a 80 °C durante una hora. Después de enfriarse, el producto final se transfirió a un frasco de vidrio.

Etapa 3 - Preparación de la dispersión no acuosa

10 Se agregaron los siguientes materiales en el orden que se describe, tal como sigue.

Carga	Material	Peso en gramos
A	Producto de la Etapa 1	18,8
	Butilacrilato	14,8
	dimetilctanolamina	0,33
	Agua	118,0
	Producto de la Etapa 2	18,4
B	Tolueno	8,8
	Agua	12,0
	Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 1 por ciento en peso)	0,16
C	t-butilhidroperóxido	0,08
	Agua	20
D	Metabisulfito de sodio	0,10
	Propilen glicol	80,0

Se preparó una pre-emulsión agitando la Carga A en un vaso de vidrio. Esta pre-emulsión se sonicó a temperatura ambiente durante 10 minutos. La pre-emulsión se cicló tres veces a través de un Microfluidizer[®] M-110P a 12.500 psi. El Microfluidizer[®] M-110P se encuentra disponible de la división Microfluidics[™] de MFIC Corporation, Newton, MA. La temperatura resultante de la pre-emulsión fue de aproximadamente 20 a 27 °C. La Carga B se agregó seguida por la adición de la Carga C durante 10 minutos. La dispersión lechosa de color morado resultante se transfirió a un matraz de evaporación giratoria y se agregó la Carga D. La dispersión resultante se evaporó hasta no recolectar agua y se obtuvo un peso constante. El porcentaje de sólidos se determinó del 26 %. Se apartó una muestra de la dispersión no acuosa (20 g) para comparación.

Etapa 4 - Funcionalización química de la dispersión no acuosa

Parte A - Preparación del iniciador de polimerización de radical de transferencia de átomos (ATRP)

Una solución de glicidol (10 g, 0,135 mol), piridina (11 g, 0,139 mol) y cloroformo (15 ml) se agregó a un contenedor adecuado y se enfrió a 0 °C. Se agregó por goteo bromuro de 2-bromo-2-metilpropanol (28 g, 0,13 mol) en cloroformo (30 ml) durante 15 minutos bajo una atmósfera de nitrógeno. La solución de reacción se agitó a temperatura ambiente durante 14 horas. La solución se lavó tres veces con HCl al 5 % en peso en agua. La fase orgánica se separó, se secó sobre sulfato de magnesio y el cloroformo se retiró mediante evaporación. El producto recuperado fue un aceite de color ligeramente amarillo y transparente (26,1 g). Un espectro de NMR mostró que el producto tuvo una estructura consistente con el oxiran-2-ilmetil-2-bromo-2-metilpropanoato.

Parte B - Funcionalización de superficie de la dispersión no acuosa

Un matraz conteniendo el producto de la Etapa 3 (49 g) se diluyó con 25 g de propanodiol y se colocó bajo presión reducida durante 3 horas a 55 °C para retirar adicionalmente el agua. Se agregó al matraz el oxiran-2-ilmetil-2-bromo-2-metilpropanoato (0,406 g) de la Parte A. La reacción resultante se agitó a 70 °C durante 2 horas bajo nitrógeno en un baño de aceite, seguido por a 50 °C durante 1 día.

Parte C - Polimerización de superficie de la dispersión no acuosa

El producto de la Parte B (27,0 g) se diluyó con metoxi-propanol (HO ml) e isopropanol (65 ml) y se mezcló con agitación. Se agregó CuCl₂ (0,0025 mg), 2,2-dipiridilo (0,03 g) y n-(butoximetil)metacrilamida (3,0 g) y se desgasificaron con nitrógeno burbujeante durante 30 minutos. Se agregó ácido ascórbico (0,041 g) y la solución se

agitó durante la noche a temperatura ambiente bajo nitrógeno. La muestra se expuso al oxígeno burbujeando aire y se agregó alúmina (20 g). La muestra se filtró a través de un tapón de alúmina y se colocó bajo presión reducida para retirar el isopropanol y el metoxi-propanol. La polimerización se confirmó monitoreando el GPC de la muestra. El porcentaje de sólidos fue de 36,6 %.

5

Ejemplo 3

Etapa 1 - Preparación del prepolímero de uretano hidrófilo

- 10 Se agregaron los siguientes materiales en el orden que se describe a un matraz de reacción adecuadamente equipado tal como un matraz de fondo redondo de cuatro cuellos equipado con una sonda de temperatura electrónica, un agitador mecánico, un condensador, y una cubierta de calentamiento.

Carga	Material	Peso en gramos
A	Ácido 2,2-dimetilolpropiónico	100,6
	Hidroxitolueno butilado	0,9
	Trifenil fosfito	0,9
	Dilaurato de dibutilestaño	0,9
	N-metil pirrolidinona	120,0
B	SR495B ⁽¹⁾	258,3
C	diciclohexilmetanodiisocianato	393,0
D	Tolueno	376,0
	dietanolamina	78,9
	Tolueno	78,9

- 15 La Carga A se agitó en el matraz a una temperatura de 100 °C hasta disolver todos los sólidos. La Carga B se agregó y la mezcla se recalentó a 80 °C. Se agregó la Carga C durante un período de 15 minutos y la mezcla resultante se mantuvo a 80 °C durante 3 horas y se enfrió por debajo de 50 °C. La Carga D se agregó y la mezcla resultante se agitó durante 30 minutos a medida que se enfriaba a temperatura ambiente. El producto final fue una solución amarilla transparente extremadamente viscosa.

20

Etapa 2 - Preparación de la dispersión no acuosa

Se agregaron los siguientes materiales en el orden que se describe, tal como sigue.

Carga	Material	Peso en gramos
A	Producto de la Etapa 1	28,2
	Butilacrilato	22,2
	dimetiletanolamina	0,95
	Agua	188,0
	Producto de la Etapa 2 del ejemplo 2	27,6
	Tolueno	13,2
B	Agua	12,0
	Sulfato de amonio ferroso (solución acuosa al 1 por ciento en peso)	0,24
	t-butilhidroperóxido	0,12
C	Agua	20
	Metabisulfito de sodio	0,15
D	propilen glicol	140,0

25

Se preparó una pre-emulsión agitando la Carga A en un vaso de vidrio. Esta pre-emulsión se sonicó a temperatura

ambiente durante 10 minutos. La pre-emulsión se cicló tres veces a través de un Microfluidizer[®] M-110P a 12.500 psi. El Microfluidizer[®] M-110P se encuentra disponible de la división Microfluidics[™] de MFIC Corporation, Newton, MA. La temperatura resultante de la pre-emulsión fue de aproximadamente 20 a 27 °C. Se agregó la Carga B seguida por la adición de la Carga C durante 10 minutos. La dispersión lechosa de color morado resultante se transfirió a un matraz de evaporación giratoria y se agregó la Carga D. La dispersión resultante se evaporó hasta que ya no se recolectó agua y se obtuvo un peso constante. El porcentaje de sólidos se determinó de 27 %.

Etapa 3 - Funcionalización química de la dispersión no acuosa

10 Parte A - Funcionalización de superficie de la dispersión no acuosa

A un matraz conteniendo el producto de la Etapa 2 (80 g) se agregó oxiran-2-ilmetil-2-bromo-2-metilpropanoato (0,676 g) de la Parte A del ejemplo 2 y dimetiletanolamina (0,150 g). La mezcla de reacción se agitó a 70 °C durante 3 horas bajo nitrógeno en un baño de aceite, seguido por 50 °C durante 1 día.

15 Parte B - Polimerización de superficie de la dispersión no acuosa

El producto de la Parte B (15,0 g) se diluyó con metoxi-propanol (36 ml) e isopropanol (24 ml) y se mezcló con agitación. Se agregó CuCl₂ (0,0005 mg), 2,2-dipiridilo (0,014 g) y n-(butoximetil)metacrilamida (1,2 g) y se desgasificaron con nitrógeno burbujeante durante 30 minutos. Se agregó ácido ascórbico (0,015 g) y la solución se agitó durante la noche a temperatura ambiente bajo nitrógeno. La muestra se expuso al oxígeno burbujeando aire y se agregó alúmina (20 g). La muestra se filtró a través de un tapón de alúmina y se colocó bajo presión reducida para retirar el isopropanol y el metoxi-propanol. La polimerización se confirmó monitoreando la GPC de la muestra.

25 Ejemplo comparativo 1 (CE-1)

El producto de la Etapa 4 del ejemplo 1 se usó como el CE-1.

30 Ejemplo comparativo 2 (CE-2)

El producto de la Etapa 3 del ejemplo 2 se usó como el CE-2.

Ejemplo comparativo 3 (CE-3)

35 El producto de la Etapa 2 del ejemplo 3 se usó como el CE-3.

Sección II - Preparación de las composiciones de revestimiento, lentes revestidas y prueba física de las mismas

40 Parte A - Preparación de composiciones de revestimiento de sol-gel del ejemplo 1 y del CE-1

Una solución de revestimiento Hi-Gard[®] 1080 (40,0 g), una solución de revestimiento duro de sol-gel comercialmente disponible de PPG Industries, Inc., se agregó a dos contenedores adecuados. Se agregó el ejemplo 1 (58,5 g) a un contenedor y el CE-1 (58,5 g) se agregó al otro. Después de las adiciones, ambos contenedores se agitaron durante un mínimo de 5 segundos. A cada contenedor se agregó el estabilizador de luz TINUVIN[®] 292 (1,5 g), un estabilizador de luz de amina oculta comercialmente disponible de CIBA Specialty Chemicals. Después de las adiciones, ambos contenedores se agitaron durante un mínimo de 5 segundos. Las soluciones resultantes se dejaron quiescentes durante 30 a 60 minutos para deshacer las burbujas de aire que se pudieran haber formado.

50 Parte B - Aplicación de los revestimientos de la Parte A

Lentes planas de policarbonato Gentex[®] revestidas con PDQ[®] teniendo un diámetro de 76 milímetros se trataron con plasma oxigenado a una tasa de flujo de 100 mililitros (ml) por minuto de oxígeno a 120 vatios de energía durante tres minutos. Cada una de las lentes se revistió dos veces con revestimiento fotocromático a fin de lograr una acumulación de película apropiada. Ambas aplicaciones fueron con las soluciones que contenían los ejemplos 1 y CE-1 mediante un proceso de revestimiento por giro. Cada aplicación usó aproximadamente de 1 a 2 ml de la solución. Para la primera aplicación, la lente se hizo girar a 644 rpm durante 8 segundos. Subsecuentemente las lentes revestidas se secaron instantáneamente a 80 °C durante 10 minutos. Después se aplicó un segundo revestimiento más delgado mediante suministro y rotación a 1670 rpm durante 8 segundos. Se llevó a cabo otra hornada instantánea a 80 °C durante 10 minutos. La lente se revistió entonces con una solución de revestimiento Hi-Gard[®] suministrando de 1 a 2 ml de la solución y girando a 1067 rpm durante 8 segundos. Después de esto, las lentes revestidas secadas instantáneamente se curaron a 120 °C durante 3 horas. Las lentes resultantes tuvieron cada una un revestimiento de las soluciones de la Parte A teniendo un grosor de aproximadamente 22 micras.

65 Parte C - Prueba de estabilidad de la solución de revestimiento de la Parte A

Las soluciones de revestimiento de la Parte A se almacenaron a temperatura ambiente y se evaluaron por su

apariencia. Inmediatamente después de la preparación de los revestimientos, se descubrió que ambos eran de igual viscosidad y no geles, es decir, visiblemente libres de pequeñas partículas de sólidos en el líquido. Después de 4 días, la solución de revestimiento conteniendo el CE-1 se hizo más viscosa mientras que la solución de revestimiento del ejemplo 1 permaneció sin cambio. Después de 5 días, la solución de revestimiento conteniendo el CE-1 se convirtió en un gel mientras que la solución de revestimiento del ejemplo 1 permaneció sin cambio. Después de 8 días, la solución de revestimiento conteniendo el CE-1 permaneció en gel mientras que la solución de revestimiento del ejemplo 1 permaneció sin cambio.

Parte D - Preparación de revestimientos de melamina con los ejemplos 2 y 3 y el CE-2 y CE-3

Se agregaron los siguientes materiales que se enumeran en cantidades por gramos en el orden que se enumera a un frasco de vidrio dimensionado para una onza de fluido con mezclado suficiente después de cada adición para dispersar el material de manera homogénea. Después de completar la adición, cada mezcla se hizo rodar durante un mínimo de 4 horas al ajuste del dial más alto en un rodillo superior de base Wheaton a temperatura ambiente.

Materiales	Revestimiento del Ej. 2	Revestimiento del CE-2	Revestimiento del Ej. 3	Revestimiento del CE-3
Ej. 2	7,0137	-	-	-
CE-2	-	7,3141	-	--
Ej. 3		-	7,9273	-
CE-3	--	-	--	7,7530
SIU9055.0 ⁽⁶⁾	0,3549	0,2831	0,2851	0,2900
Resina CYMEL [®] 327 ⁽⁷⁾	2,5734	2,1023	2,0733	2,0951
TINUVIN [®] 292 ⁽⁸⁾	0,0547	0,0586	0,0485	0,0526
1-metil-2-pirrolidinona		0,3188	0,3155	0,3024

(6) reportado como un ureidopropiltriatoxisilano disponible de Gelest.

(7) reportado como un formaldehído de melamina disponible de Cytec.

(8) reportado como un estabilizador de luz de amina oculta disponible de Ciba Specialty Chemicals.

Parte E - Aplicación de los revestimientos de la Parte D

Lentes planas de policarbonato Gentex[®] revestidas con PDQ[®] teniendo un diámetro de 76 milímetros se usaron tal como se suministraron. Las lentes se trataron con plasma oxigenado a una tasa de flujo de 100 mililitros (ml) por minuto de oxígeno a 100 vatios de energía durante un minuto. Las lentes se revistieron con las soluciones de los ejemplos 2 y 3 y CE-2 y CE-3 mediante un proceso de revestimiento por giro. Se suministró aproximadamente de 1 a 2 ml de la solución de cada ejemplo sobre la lente -y la lente se hizo girar a 765 rpm durante 8 segundos. Las lentes revestidas se curaron en un horno de aire forzado mediante el siguiente ciclo de cura: a 80 °C durante 5 minutos y a 140 °C durante 1 hora, y se enfriaron a temperatura ambiente. Las lentes revestidas se trataron de nuevo con plasma oxigenado tal como se ha descrito en lo que antecede y se revistieron con una solución de revestimiento Hi-GARD[®] 1080, una solución de revestimiento que produce revestimientos duros de sol-gel comercialmente disponible de PPG Industries, Inc., mediante un proceso de revestimiento por giro. Aproximadamente de 1 a 2 ml de la Hi-GARD 1080 se suministraron sobre la lente y la lente se hizo girar a 1067 rpm durante 8 segundos. Subsecuentemente, las lentes revestidas con la solución de revestimiento Hi-GARD[®] 1080 se curaron a 120 °C durante 3 horas.

Parte F - Prueba física

Las lentes revestidas preparadas en la Parte E se probaron para determinar la turbidez. La prueba de turbidez se condujo determinando la turbidez porcentual inicial de las lentes preparadas en la Parte E y la turbidez porcentual secundaria después de haber sumergido las lentes en agua desionizada hirviendo durante 30 minutos. Después de haberlas sumergido en agua hirviendo, las lentes se secaron y se dejaron enfriar a temperatura ambiente antes de la prueba. Se midió la turbidez usando un instrumento Hunter Lab UltraScan XE. Una cantidad menor de turbidez porcentual indicada por un número menor es un resultado deseable.

Ej. n.º	% de Turbidez inicial	% de Turbidez secundaria
2	0,38	0,52
CE-2	1,06	30,18
3	0,34	1,53
CE-3	0,48	9,29

Sección III - Prueba de rendimiento fotocromático

El rendimiento fotocromático de las lentes revestidas que se enumera en la siguiente tabla se determinó tal como sigue. Las lentes revestidas preparadas en la Sección II se probaron para determinar su respuesta fotocromática en la base óptica *Bench for Measuring Photochromics* ("BMP") producido por Essilor, Ltd., Francia. La base óptica se mantuvo a una temperatura constante de 23 °C (73,4 °F) durante la prueba.

Antes de la prueba en la base óptica, cada una de las lentes revestidas se expuso a una luz ultravioleta a 365 nanómetros durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 14 centímetros para activar los materiales fotocromáticos. La irradiación UVA (de 315 a 380 nm) en la lente se midió con un espectro-radiómetro Licor Modelo Li-1800 y se descubrió que fue de 22,2 vatios por metro cuadrado. La lente se colocó después bajo una lámpara de halógeno de alta intensidad de 500 vatios durante aproximadamente 10 minutos a una distancia de aproximadamente 36 centímetros para blanquear (inactivar) los materiales fotocromáticos. La iluminación en la lente se midió con el espectro-radiómetro Licor y se encontró que fue de 21,4 Klux. Después, las lentes se mantuvieron en un entorno oscuro a temperatura ambiente (de 21 °C a 24 °C, o de 80 °F a 75 °F) durante al menos 1 hora antes de probarse en una base óptica. Antes de la medición en la base óptica, las lentes se midieron por absorbencia ultravioleta a 390 y a 405 nm.

La base óptica BMP se ajustó con dos lámparas de arco de Xenón ORIEL® Modelo n.º 66057 de 150 vatios en ángulos rectos entre sí. La trayectoria de la luz desde la Lámpara 1 se dirigió a través de un filtro de paso de banda KG-2 SCHOTT® de 3 mm y filtros de la densidad neutra apropiada que contribuyeron al nivel de irradiación de UV y de luz visible parcial requerido. La trayectoria de la luz de la Lámpara 2 se dirigió a través de un filtro de paso de banda KG-2 SCHOTT® de 3 mm, un filtro de corte de 400 nm de banda corta SCHOTT® y filtros de la densidad neutra apropiada a fin de proporcionar iluminación de luz visible suplementaria. Se usó un divisor de haz de punto polka al 50 % de 5,1 cm x 5,1 cm (2 pulgadas x 2 pulgadas), a 45° hacia cada lámpara para mezclar los dos haces. La combinación de filtros de densidad neutra y el control de voltaje de la lámpara de arco de Xenón se usó para ajustar la intensidad de la irradiación. Se usó el software apropiado en la BMP para controlar el tiempo, la irradiación, la temperatura de la celda de aire y la muestra, la obturación, la selección del filtro y la medición de respuesta. Se usó un espectrofotómetro ZEISS® Modelo MCS 501, con cables de fibra óptica para el suministro de la luz a través de la lente para la medición de respuesta y de color. Se efectuaron las mediciones de respuesta para lentes que contenían el Fotocromático A, en 565 a 570 nm.

La salida de energía de la base óptica, es decir, la dosis de luz a la cual se expuso la lente, se ajustó a 6,7 vatios por metro cuadrado (W/m^2) de UVA, integrada de 315 a 380 nm y a una iluminación de 50 Klux integrada de 380 a 780 nm. La medición de la salida de energía se efectuó usando el optómetro y el software contenidos en el BMP.

Las mediciones de respuesta, en términos del cambio en la densidad óptica (ΔOD) desde el estado inactivado o blanqueado hasta el estado activado o coloreado se determinaron estableciendo la transmitancia inactivada inicial, abriendo el obturador de la(s) lámpara(s) de Xenón y midiendo la transmitancia a través de la activación en intervalos de tiempo seleccionados. El cambio en la densidad óptica se determinó de acuerdo con la fórmula: $\Delta OD = \log_{10} (\% Tb / \% Ta)$, en donde % Tb es la transmitancia porcentual en el estado blanqueado, % Ta es la transmitancia porcentual en el estado activado.

Los resultados de esta prueba se presentan a continuación, en donde el primer valor de vida media de desvanecimiento ("T 1/2") es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada de los materiales fotocromáticos en los revestimientos alcance la mitad de la ΔOD de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación. El segundo valor de vida media de desvanecimiento ("2T 1/2") es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada del material fotocromático en el revestimiento alcance un cuarto de la ΔOD de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación. El tercer valor de vida media ("3T 1/2") es el intervalo de tiempo en segundos para que la ΔOD de la forma activada del material fotocromático en el revestimiento alcance un octavo de la ΔOD de quince minutos a 23 °C (73,4 °F), después de la retirada de la fuente de luz de activación.

Lente revestida con el Ej. n.º	Primera vida media de desvanecimiento (s)	Segunda vida media de desvanecimiento (s)	Tercera vida media de desvanecimiento (s)
1	52	118	232
CE-1	51	114	226
2	79	250	1813
CE-2	42	100	267
3	41	94	214
CE-3	39	87	177

La presente invención se ha descrito con referencia a detalles específicos de las realizaciones particulares de la misma. No se pretende que tales detalles se consideren como limitaciones al alcance de la invención excepto si

acaso en la medida en la que se incluyan en las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles que comprende:
- 5 a) preparar una dispersión acuosa de un material fotosensible y un componente polimerizable, en donde el componente polimerizable comprende al menos un grupo funcional hidrófilo y al menos un grupo funcional hidrófobo;
- b) someter la dispersión de a) a unas condiciones suficientes para formar micropartículas;
- 10 c) polimerizar al menos parcialmente el componente polimerizable;
- d) combinar la dispersión con una fase continua orgánica que comprende un disolvente orgánico;
- e) retirar agua de la dispersión de tal manera que el contenido final de agua de la dispersión no acuosa sea menor del 30 por ciento en peso; en donde la etapa e) se lleva a cabo antes o después de la etapa d); y
- f) hacer reaccionar cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas con al menos un material reactivo.
- 15 2. Un método para producir una dispersión no acuosa de micropartículas fotosensibles que comprende:
- a) preparar una dispersión acuosa de un componente de prepolímero sustancialmente hidrófilo;
- b) preparar una dispersión acuosa de un componente de prepolímero sustancialmente hidrófobo, en donde la dispersión de a) y/o b) comprende además un material fotosensible;
- 20 c) combinar las dispersiones de a) y b) para formar una mezcla y someter la mezcla a unas condiciones suficientes para formar micropartículas;
- d) polimerizar los componentes de prepolímero en la mezcla;
- e) combinar la mezcla con una fase continua orgánica que comprende un disolvente orgánico;
- 25 f) retirar agua de la mezcla de tal manera que el contenido final de agua sea menor del 30 por ciento en peso; en donde f) se lleva a cabo antes o después de e); y
- g) hacer reaccionar cualquier grupo funcional ácido en las micropartículas con un material reactivo que tiene al menos un grupo funcional epoxídico.
3. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el material reactivo tiene al menos un grupo funcional epoxídico, al menos un grupo funcional tiocarbonilto, al menos un grupo funcional alcoxiamina y/o al menos un grupo funcional haluro.
- 30 4. El método de la reivindicación 3, en el que el material reactivo tiene al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional hidroxilo y comprende 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol).
- 35 5. El método de la reivindicación 3, en el que el material reactivo tiene al menos un grupo funcional epoxídico y al menos un grupo funcional haluro.
6. El método de la reivindicación 5, en el que el material reactivo comprende un producto de reacción de (1) un compuesto funcional epoxídico con al menos un grupo hidrógeno activo capaz de reaccionar con un haluro de ácido o un alquiléster, y (2) un compuesto funcional haluro de ácido o de alquiléster que tiene al menos un grupo funcional haluro.
- 40 7. El método de la reivindicación 6, en el que el material reactivo comprende un producto de reacción de (1) 2,3-epoxi-1-propanol (glicidol) y (2) bromuro de 2-bromo-2-metilpropanoilo.
- 45 8. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el disolvente orgánico es un disolvente polar que comprende un alcohol, un diol, un glicol, un éter, una amida, un nitrilo, un éster, una cetona y/o una lactama.
- 50 9. El método de la reivindicación 1, en el que el grupo funcional hidrófilo se proporciona por medio de un monómero sustancialmente hidrófilo y el grupo funcional hidrófobo se proporciona por medio de un monómero sustancialmente hidrófobo.
10. El método de la reivindicación 9, en el que el monómero sustancialmente hidrófilo se prepara a partir de un triisocianato y/o un diol funcional de policarbonato preparado a partir de la reacción de 1,6-hexanodiol con fosgeno o dimetil carbonato.
- 55 11. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el componente polimerizable comprende además al menos un material copolimerizable que es diferente del monómero sustancialmente hidrófilo o del monómero sustancialmente hidrófobo.
- 60 12. El método de cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2,
- en el que, en la medida en que la reivindicación 12 depende de la reivindicación 1, la etapa b) comprende someter la dispersión de a) a unas condiciones de alta tensión de cizalladura; o
- 65 - en el que, en la medida en que la reivindicación 12 depende de la reivindicación 2, la etapa c) comprende

someter la mezcla a unas condiciones de alta tensión de cizalladura.

13. El método de la reivindicación 2, en el que el material fotosensible es un material fotocromático orgánico que tiene al menos un grupo funcional que es polimerizable con el componente de prepolímero de a) y/o b).

5

14. El método de la reivindicación 2, en el que el material fotosensible se selecciona de entre materiales fluorescentes, materiales fosforescentes, materiales ópticos no lineales, materiales fotocromáticos o mezclas de los mismos.