(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 662 095**

(51) Int. Cl.:

B82Y 40/00 (2011.01)
B82Y 20/00 (2011.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.11.2011 PCT/US2011/060230**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **18.05.2012 WO12064982**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2011 E 11787993 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.01.2018 EP 2638420**

(54) Título: **Material compuesto sensible a la temperatura para cristales fotónicos**

(30) Prioridad:

11.11.2010 US 944190

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.04.2018

(73) Titular/es:

PRC-DESOTO INTERNATIONAL, INC. (100.0%)
12780 San Fernando Road
Sylmar, California 91342, US

(72) Inventor/es:

VANIER, NOEL R.;
DECKER, ELDON L.;
HELLRING, STUART D.;
XU, XIANGLING;
PURDY, SEAN y
MCCOLLUM, GREGORY J.

(74) Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 662 095 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material compuesto sensible a la temperatura para cristales fotónicos

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a cristales de respuesta térmica, más particularmente a cristales fotónicos de ópalo inverso que contienen un material dentro de los huecos del ópalo inverso que muestra respuesta frente a los cambios de temperatura, modificando de este modo la distancia de banda de radiación reflejada por el cristal fotónico.

Descripción de la técnica anterior

Los cristales fotónicos son materiales ópticos en los que el índice de refracción varía en múltiples dimensiones. Los cristales fotónicos se pueden producir a partir de matrices coloidales cristalinas que reflejan la radiación de acuerdo con la ley de Bragg en un intervalo de longitudes de onda que depende de la composición de los materiales de la matriz, el tamaño de partícula, la configuración de empaquetado dentro de la matriz, y el grado de regularidad de la matriz. Las matrices coloidales cristalinas se han usado como matrices de orden tri-dimensional de partículas coloidales mono-dispersadas que, con frecuencia, están compuestas por un látex polimérico tal como poliestireno o un material inorgánico tal como sílice. Las dispersiones coloidales de partículas pueden formar estructuras cristalinas que tienen espacios de retícula que son comparables con la longitud de onda de la radiación, dentro de las longitudes de onda de ultravioleta, visible o infrarrojo. Se han usado dichas estructuras cristalinas para filtrar bandas estrechas entre longitudes de onda seleccionadas en un amplio espectro de radiación incidente, al tiempo que permiten la transmisión de longitudes de onda de radiación adyacentes.

Dichas matrices coloidales cristalinas normalmente tienen un espaciado inter-particular constante dentro de la matriz, mientras que otras matrices coloidales cristalinas pueden ser térmicamente activas cuando el espaciado inter-particular varía en respuesta a estímulos, tales como un cambio de temperatura. Las matrices coloidales cristalinas de respuesta térmica tradicionalmente se producen a partir de hidrogeles. En los dispositivos basados en hidrogel, se dispersan partículas coloidales, de carga elevada y mono-dispersadas en un medio acuoso. Las partículas se auto-ensamblan en la matriz coloidal cristalina debido a las cargas electrostáticas. La estructura ordenada provoca la difracción de la radiación de acuerdo con la ley de Bragg, en la que la radiación que cumple la condición de Bragg es reflejada mientras que las regiones espectrales adyacentes que no cumplen las condiciones de Bragg son transmitidas a través del dispositivo. Una matriz de partículas que provoca la difracción de la radiación de acuerdo con la ley de Bragg cumple la ecuación:

$$m\lambda=2nd\,\mathrm{sen}\,\theta$$

en el que m es un número entero, λ es la longitud de onda de la radiación reflejada, n es el índice de refracción eficaz de la matriz, d es la distancia entre las capas de las partículas, y θ es el ángulo que la radiación reflejada hace con un plano de una capa de las partículas. Por tanto, aumentando el tamaño de partícula o el volumen de la matriz entre las capas de partículas, aumenta la distancia inter-particular (d) entre las capas de las partículas, modificando de este modo la longitud de onda de la radiación sometida a difracción. El tamaño de partícula y/o el volumen de la matriz pueden aumentar en respuesta a un estímulo, tal como un cambio de temperatura que provoca que las partículas o la matriz se hinchen. De forma análoga, un cambio en el índice de refracción eficaz de la matriz también puede modificar la longitud de onda de la radiación sometida a difracción.

Otros cristales fotónicos están basados en ópalos inversos. Se han producido estructuras sintéticas de ópalo a partir de esferas de sílice submicrónicas de tamaño uniforme que se encuentran dispuestas en una matriz periódica ordenada. Los huecos entre las esferas de sílice están rellenos de un material de matriz seguido de la disolución de las esferas de sílice para mantener una configuración periódica de huecos dentro del material de matriz uniforme. Los huecos pueden rellenarse con una composición con el fin de ajustar las propiedades ópticas del ópalo inverso.

Sumario de la invención

La presente invención incluye un cristal fotónico compuesto que comprende una estructura de ópalo inverso que define una matriz ordenada de huecos y una composición de carga albergada dentro de los huecos, en el que una propiedad de la composición de carga cambia en respuesta a un estímulo, modificando de este modo la distancia de banda de radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto. También se incluye en la presente invención es un método para detectar un cambio de temperatura que comprende proporcionar un cristal fotónico compuesto que comprende una estructura de ópalo inverso que define una matriz ordenada de huecos y una composición de carga albergada dentro de los huecos, en el que una propiedad de la composición de carga cambia en respuesta a un cambio de temperatura; modificando la temperatura del cristal fotónico compuesto; y detectando un cambio de una distancia de banda fotónica del cristal fotónico compuesto. Un método para preparar un cristal fotónico compuesto

sensible a la temperatura incluye producir un ópalo inverso que define una pluralidad de huecos, rellenar los huecos con una composición de carga polimerizable, y polimerizar la composición de carga, en el que la propiedad de la composición de carga cambia la respuesta como un cambio en la temperatura, modificando de este modo la distancia de banda de radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto.

Breve descripción del dibujo

La Figura 1 es un gráfico de respuesta del pico de difracción del material de la presente invención con respecto a un cambio de temperatura.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede suponer diferentes variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto cuando se especifique expresamente lo contrario. Además, en todos y cada uno de los ejemplos de operación o donde se indique lo contrario, se comprende que todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la memoria descriptiva y las reivindicaciones deben interpretarse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". Por consiguiente, a menos que se indique otra cosa, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente memoria descriptiva y reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se han de obtener mediante la presente invención. Como mínimo, y no en un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo habituales. Independientemente de que los intervalos numéricos y parámetros que explican el amplio alcance de la invención sean aproximaciones, los valores numéricos explicados en los ejemplos específicos se presentan de la forma más precisa posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente determinados errores que son el resultado de la variación convencional encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo.

Asimismo, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos subincluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de «1 a 10» pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo igual a o menor que 10.

En la presente solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente lo contrario. Además, en la presente solicitud, el uso de «o» significa «y/o» a menos que se afirme específicamente lo contrario, aunque «y/o» puede usarse explícitamente en determinados casos.

Se entiende que el término "polímero" incluye un homopolímero, copolímero y oligómero. El término "metal" incluye metales, óxidos metálicos y metaloides. El término "infundir" y los términos relacionados (tales como infusión) se refiere a la penetración a partir de una fase líquida.

Cristal Fotónico Compuesto

La presente invención incluye cristales fotónicos compuestos sensibles a la temperatura para controlar la longitud de onda de la radiación que alcanza un sustrato. El material de la presente invención experimenta difracción de la radiación en el espectro electromagnético visible y/o no visible y además incluye métodos de preparación del mismo. La presente invención se describe en referencia a una longitud de onda de difracción o pico de difracción, que hace referencia a una banda pico de difracción reflejada tras difracción por medio del material de la presente invención. Por tanto, "longitud de onda de difracción" se refiere a una banda de radiación que tiene longitudes de onda que generalmente cumplen la ley de Bragg. La radiación reflejada puede estar en el espectro visible o espectro invisible (por ejemplo, radiación infrarroja o ultravioleta).

El cristal fotónico compuesto de la presente invención incluye una estructura de ópalo inverso que define una matriz ordenada de huecos y una composición de carga albergada dentro de los huecos. Una propiedad de la composición de carga cambia en respuesta a un estímulo, tal como un cambio de temperatura, modificando de este modo la distancia de banda de radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto. En una realización, el índice de refracción de la composición cambia en respuesta a un estímulo, tal como un cambio de temperatura. Como tal, el índice de refracción eficaz del cristal fotónico compuesto cambia. El cambio en el índice de refracción eficaz modifica la longitud de onda de difracción λ). La modificación de la longitud de onda por medio del cristal fotónico compuesto también afecta al contraste asociado con el cristal fotónico compuesto como viene determinado por medio de la cantidad de radiación que se refleja de este modo. Por tanto, con la aplicación de un estímulo, tal como un cambio de temperatura, el cristal fotónico exhibe un cambio en la longitud de onda de difracción así como un cambio de contraste.

Los ópalos inversos usados para producir el cristal fotónico compuesto de la presente invención pueden producirse de acuerdo con técnicas convencionales. Por ejemplo, se puede producir una matriz periódica de partículas y se puede rellenar de nuevo con una composición de matriz que posteriormente se fija en un sitio alrededor de la matriz

ordenada de partículas. Por fijar, se entiende que el material de matriz se cura o reticula o se fija alrededor de las partículas, creando una matriz ordenada cristalina. Las partículas se pueden retirar de la matriz por medio de disolución de las partículas en un disolvente o mediante calentamiento del material para degradar y volatilizar las partículas. Por ejemplo, las partículas de poliestireno u otras partículas se pueden disolver en un disolvente, tal como tolueno, seguido de calentamiento para evaporar el tolueno, dando como resultado de este modo una estructura de ópalo inverso. El ópalo inverso resultante incluye el material de matriz fijo con una matriz periódica de huecos en la misma. La presente invención no está limitada a la técnica para producir dicho ópalo inverso ni los materiales de las partículas que no se retiran con el fin de producir el ópalo inverso.

Dicho material para su uso como composición de carga para rellenar los huecos del ópalo inverso incluye material que tiene la propiedad de modificar con un estímulo. Un ejemplo no limitante de un estímulo es un cambio de temperatura, en el que el cambio de temperatura provoca el cambio de una propiedad del material de carga. En una realización, la conductividad de la composición de carga cambia con el cambio de temperatura. Por ejemplo, una composición de carga que exhibe un cambio de conductividad en respuesta a transiciones de cambio de temperatura entre funcionar como un conductor y funcionar como un aislante (o al revés) tras un cambio de temperatura, tal como dióxido de vanadio o similar. Un cambio de conductividad de la composición de carga dentro de los huecos del ópalo inverso cambia el índice de refracción de la composición de carga, modificando de este modo la diferencia en el índice de refracción entre los huecos rellenos y la matriz circundante del ópalo inverso. Un cambio en la diferencia de índice de refracción entre los huecos rellenos y la matriz modifica el contraste del cristal fotónico compuesto, lo que se puede detectar como cambio en la cantidad de radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto. Para la radiación reflejada en el espectro visible, se puede detectar un cambio de contraste como un aumento o disminución del brillo de la radiación reflejada. Adicionalmente, un cambio en el índice de refracción de la composición de carga también cambia el índice de refracción eficaz del cristal fotónico compuesto, modificando de este modo la longitud de onda de difracción. Como tal, cuando se usa un material conductor-aislante como la composición de carga en el cristal fotónico compuesto, un cambio de temperatura es el resultado de un cambio de contraste y un cambio en la longitud de onda de difracción.

En otra realización, la composición de carga comprende una composición polimérica que cambia la conformación con un cambio de temperatura. Por conformación, se entiende la forma tri-dimensional de las cadenas poliméricas de la composición. Un material polimérico apropiado es un polímero cristalino de cadena lateral, tal como materiales acrílicos que tienen al menos 8 átomos de carbono, por ejemplo, acrilato de estearilo. En general, el volumen de espacio ocupado por un polímero cristalino de cadena lateral aumenta al aumentar la temperatura ya que las cadenas laterales del polímero se relajan a temperatura elevada, expandiendo de este modo la conformación del polímero para ocupar un volumen de espacio grande.

En una realización de la invención, se produce un polímero cristalino de cadena lateral en los huecos del ópalo inverso in situ. Se rellenas los precursores monoméricos en el interior de los huecos y se polimerizan allí mismo, tal como curado por ultravioleta (UV) para crear un material polimérico que queda retenido dentro del hueco. Los monómeros que se usan para producir los polímeros cristalinos de cadena lateral incluyen (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo.

El cristal fotónico compuesto de la presente invención se adapta particularmente al filtrado de distancias de banda de radiación. Por ejemplo, el cristal fotónico de la presente invención se puede usar para controlar la radiación infrarroja que alcanza un sustrato. La radiación infrarroja de la luz solar es responsable del calentamiento de superficies de edificios, carreteras y similares. El cristal fotónico de la presente invención se puede ajustar para que cuando el cristal fotónico alcanza una temperatura predeterminada, que se considera inaceptable para la superficie subyacente, la composición de carga retenida dentro los huecos cambie de una forma que provoque un cambio en la longitud de onda de difracción, reflejando de este modo una distancia de banda particular, tal como radiación infrarroja. Un cristal fotónico compuesto producido de acuerdo con la presente invención que refleja la radiación infrarroja cuando la temperatura alcanza un nivel predeterminado se puede usar para controlar el calentamiento de una superficie por parte de la luz solar. Por ejemplo, el cristal fotónico compuesto que refleja la radiación infrarroja a temperaturas elevadas se puede aplicar a superficies de edificios o vehículos u otras estructuras expuestas a la luz solar. Cuando la superficie de la estructura alcanza una temperatura predeterminada, la longitud de onda de la difracción del cristal fotónico compuesto cambia de manera que la radiación infrarroja se ve reflejada. Tras el enfriamiento, la longitud de onda cambia de nuevo de manera que la radiación infrarroja ya no se ve reflejada más. Como alternativa, se puede ajustar la distancia de banda para que la radiación infrarroja que alcanza la superficie pase a través del cristal fotónico y no se vea reflejada de este modo con el fin de calentar la estructura subyacente. Permitiendo que la radiación infrarroja alcance la estructura subyacente, la estructura puede calentarse para evitar la formación de hielo sobre la superficie durante el invierno. Debería apreciarse que la composición de carga albergada dentro de los huecos del cristal fotónico compuesto de la presente invención puede ajustarse para que la distancia de banda de radiación que se ve reflejada a partir del cristal fotónico compuesto tenga el efecto deseado sobre el sustrato que porta el cristal fotónico compuesto, por ejemplo, reflejando la radiación infrarroja o permitiendo que la radiación infrarroja pase a través del mismo y reflejando una distancia de banda alternativa, tal como radiación visible.

Como se detalla a continuación, el cristal fotónico compuesto se puede producir sobre un sustrato que funciona

como soporte temporal o sobre un sustrato que es un uso final deseado para el cristal fotónico compuesto. Por soporte temporal, se entiende que el sustrato se usa para soportar la producción del cristal fotónico compuesto de la presente invención, que posteriormente se retira del mismo de forma auto-portante, tal como, por ejemplo, una película auto-portante o material particulada triturada. Posteriormente, se puede aplicar una película de cristal fotónico compuesto o partículas del cristal fotónico compuesto a otro soporte o se puede añadir a una composición (tal como una composición de revestimiento) para su uso final. El uso final y la forma final del material sensible a la temperatura no se encuentran limitados a los descritos en la presente memoria.

Sustrato

El sustrato puede ser un material flexible, tal como una lámina metálica o papel metalizado (por ejemplo, papel metalizado de aluminio), papel, o una película (o lámina) de poliéster o poli(tereftalato de etileno) (PET) o un material inflexible, tal como vidrio o plástico. Por "flexible" se entiende que el sustrato pueda experimentar tensiones mecánicas, tal como plegado, estiramiento, compresión y similares, sin cambio irreversible significativo. Un sustrato apropiado es una lámina microporosa. Algunos ejemplos de láminas microporosas se divulgan en las patentes de Estados Unidos Nos. 4.833.172; 4.861.644; y 6.114.023, que se incorporan en el presente documento por referencia. Las láminas microporosas comercialmente disponibles se comercializan con la designación Teslin® por PPG Industries, Inc. Otros sustratos flexibles apropiados incluyen cuero natural, cuero sintético, cuero natural terminado, cuero sintético acabado, suede, nailon de vinilo, espuma de acetato de etilen vinilo (espuma de EVA), uretano termoplástico (TPU), vesículas rellenas de fluido, poliolefinas y mezclas de poliolefinas, poli(acetato de vinilo) y copolímeros, poli(cloruro de vinilo) y copolímeros, elastómeros de uretano, materiales textiles sintéticos y materiales textiles naturales.

En determinadas realizaciones, los sustratos flexibles son sustratos aptos compresión. "Sustrato apto para compresión" y expresiones similares hacen referencia a sustratos capaces de experimentar una deformación de compresión y volver a sustancialmente la misma forma una vez que ha cesado la deformación de compresión. La expresión "deformación de compresión" significa una tensión mecánica que reduce el volumen, al menos temporalmente, de un sustrato en al menos una dirección. Un sustrato apto para compresión es uno, por ejemplo, que tenga una tensión de compresión de un 50 % o más, tal como un 70 %, 75 % u 80 % o más. Los ejemplos particulares de sustratos aptos para compresión incluyen los que comprenden espuma y vesículas poliméricas rellenas de aire, líquido y/o plasma. "Espuma" puede ser un material natural o polimérico que comprenden una espuma de célula abierta y/o una espuma de célula cerrada. "Espuma de célula abierta" significa que la espuma comprende una pluralidad de cámaras de aire interconectadas; "espuma de célula cerrada" significa que la espuma comprende poros cerrados discretos. Las espumas de ejemplo incluyen, pero sin limitación, espumas de poliestireno, poli(acetato de vinilo) y/o copolímeros, poli(cloruro de vinilo) y/o copolímeros, espumas de poli(met)acrilamida, espumas de cloruro de polivinilo, espumas de poliuretano, espumas de uretano termoplásticas, espumas poliolefínicas, y mezclas de poliolefina. Las espumas poliolefínicas incluyen, pero sin limitación, espumas de polipropileno, espumas de polietileno, y espumas de acetato de etilen vinilo (EVA). "Espuma de EVA" puede comprender una espuma de célula abierta y/o una espuma de célula cerrada. Espuma de EVA puede incluir láminas planas o planchas o espumas de EVA moldeadas, tales como medias suelas para zapatos. Diferentes tipos de espumas EVA pueden tener diferentes tipos de porosidad superficial. La espuma de EVA moldeada puede comprender una superficie densa o piel, mientras que las láminas o placas planas pueden presentar una superficie porosa.

Los sustratos de poliuretano de acuerdo con la presente invención incluyen uretano basado en poliéster o poliéter aromático, alifático e híbrido (ejemplos híbridos son poliéter de silicona o poli(uretano de éster) y uretano de carbonato de silicona). Por "plástico" se entiende cualesquiera materiales sintéticos termoestables o termoplásticos comunes, incluyendo olefinas termoplásticas (TPO) tales como polietileno y polipropileno y mezclas de los mismos, uretano termoplástico, policarbonato, compuesto de moldeo en láminas, compuesto de moldeo de inyección-reacción, materiales basados en acrilonitrilo, nailon y similares. Un plástico particular es un TPO que comprende polipropileno y EPDM (monómero de dieno propileno y etileno).

El cristal fotónico compuesto se puede aplicar a un artículo de varias formas. En una realización, el material se produce sobre un sustrato y posteriormente se retira del sustrato como película auto-portante o se tritura para dar lugar a una forma de partícula, tal como en forma de escamas. El cristal fotónico compuesto triturado se puede incorporar en forma de aditivo en una composición de revestimiento para aplicar a un artículo. Puede resultar beneficioso minimizar el brillo de la composición de revestimiento que contiene el cristal fotónico compuesto triturado. Se puede conseguir un brillo reducido rebajando la diferencia en el índice de refracción entre la matriz y las partículas del material compuesto. Sin embargo, una reducción de la diferencia de índice de refracción generalmente reduce la intensidad de la radiación refractada. Por lo tanto, cuando se desea un brillo mínimo y se reduce la diferencia del índice de refracción, se puede mantener la intensidad aumentando el espesor del cristal fotónico compuesto, es decir, aumentando la cantidad de capas de partículas en el material, en comparación con un material en el que los índice de refracción de la matriz y las partículas son más distintos unos de otros.

En una realización, la composición de revestimiento comprende un "revestimiento duro", tal como un alcóxido. El alcóxido puede mezclarse además y/o hacerse reaccionar con otros compuestos y/o polímeros conocidos en la

técnica. Particularmente apropiadas son composiciones que comprenden siloxanos formadas a partir de la hidrólisis al menos parcial de un organosiloxano, tal como uno dentro de la fórmula anterior. Los ejemplos de compuestos apropiados que contienen alcóxido y los métodos de preparación de los mismos se describen en las patentes de Estados Unidos Nos. 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, que se incorporan por referencia en la presente memoria.

En determinadas realizaciones, el alcóxido comprende una combinación de monómero de glicidoxi[alquilo(C_1-C_3)] trialcoxi(C_1-C_4)silano y un monómero de tetraalcoxi(C_1-C_6)silano. Los monómeros de glicidoxi[alquil(C_1-C_3)]trialcoxi(C_1-C_4)silano apropiados para su uso en las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen glicidoximetiltrietoxisilano, α-glicidoxietiltrimethoxisilano, α-glicidoxietil-trietoxisilano, β-glicidoxietiltrimetoxisilano, β-glicidoxietiltriethoxisilano, α-glicidoxi-propiltrimethoxisilano, α-glicidoxipropiltrietoxisilano, β-glicidoxipropiltrimetoxisilano, β-giycidoxipropil-trietoxisilano, γ-glicidoxiropitrimetoxilano, hidrolisatos de los mismos, y/o mezclas de dichos monómeros de silano. Los tetraalcoxi(C_1-C_6)silanos que se pueden usar en combinación con el glicidoxi[alquil(C_1-C_3)]tri(C_1-C_4)alkoxisilano en las composiciones de revestimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, materiales tales como tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, tetrapropoxisilano, tetrabutoxisilano, tetrapentoxisilano, tetrahexiloxisilano y mezclas de los mismos.

En determinadas realizaciones, los monómeros de glicidoxi[alquil(C_1-C_3)]trialcoxi(C_1-C_4)silano y tetraalcoxi(C_1-C_6)silano usados en las composiciones de revestimiento de la presente invención están presentes en una relación en peso de glicidoxi[alquil(C_1-C_3)]trialcoxi(C_1-C_4)silano con respecto a tetraalcoxi(C_1-C_6)silano de 0,5:1 a 100:1, tal como de 0,75:1 a 50:1 y, en algunos casos, de 1:1 a 5:1. En determinadas realizaciones, el alcóxido se hidroliza al menos parcialmente antes de combinarse con otros componentes de la composición de revestimiento, tal como partículas que confieren color encerradas en polímero. Dicha reacción de hidrólisis se describe en la patente de Estados Unidos Nº. 6.355.189 en la columna 3, renglones 7 a 28, cuya parte citada se incorpora por referencia en el presente documento. En determinadas realizaciones, se proporciona agua en una cantidad necesaria para la hidrólisis del(de los) alcóxido(s) hidrolizable(s). Por ejemplo, en determinadas realizaciones, el agua está presente en una cantidad de al menos 1,5 moles de agua por mol de alcóxido hidrolizable. En determinadas realizaciones, la humedad atmosférica, si es suficiente, puede resultar adecuada.

En determinadas realizaciones, se proporciona un catalizador para catalizar la hidrólisis y la reacción de condensación. En determinadas realizaciones, el catalizador es un material ácido y/o un material diferente del material ácido que genera un ácido tras exposición a radiación actínica. En determinadas realizaciones, el material ácido se escoge entre un ácido orgánico, un ácido inorgánico o una mezcla de los mismos. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen ácido acético, fórmico, glutárico, maleico, nítrico, clorhídrico, fosfórico, fluorhídrico, ácido sulfúrico o mezclas de los mismos.

Se puede usar cualquier material que genere un ácido tras exposición a radiación actínica como catalizador de hidrólisis y condensación en las composiciones de revestimiento de la presente invención, tal como un ácido de Lewis y/o un ácido de Bronsted. Los ejemplos no limitantes de compuestos generadores de ácido incluyen sales de onio y sales de iodosilo, sales de diazonio aromáticas, sales de metalocenio, o-nitrobenzaldehído, los polímeros de polioximetileno descritos en la patente de Estados Unidos Nº. 3.991.033, los ésteres de o-nitrocarbinol descritos en la patente de Estados Unidos Nº. 3.849.137, los o-nitrofenil acetales, sus poliésteres, y los derivados con protección terminal descritos en la patente de Estados Unidos N.º 4.086.210, ésteres de sulfonato, o alcoholes aromáticos que contienen un grupo carbonilo en una posición alfa o beta con respecto al grupo de éster de sulfonato, derivados de N-sulfoniloxi de una amida o imida aromática, sulfonatos de oxima aromáticos, diazidas de quinona, y resinas que contienen grupos benzoína en la cadena, tales como los descritos en la patente de Estados Unidos N.º 4.368.253. Los ejemplos de estos catalizadores ácidos activados por radiación también se divulgan en la patente de Estados Unidos N.º 5.451.345.

En determinadas realizaciones, el compuesto generador de ácido es un fotoiniciador catiónico, tal como una sal de onio. Los ejemplos no limitantes de dichos materiales incluyen sales de diarilodonio y sales de triarilsulfonio, que se encuentran comercialmente disponibles como SarCat® CD-1012 y CD-1011 en Sartomer Company. Otras sales de onio apropiadas se describen en la patente de Estados Unidos Nº. 5.639.802, columna 8, renglón 59 a columna 10, renglón 46. Los ejemplos de dichas sales de onio incluyen tetrafluoroborato de 4,4´-dimetildifeniliosonio, hexafluoroantimoniato de fenil-4-octiloxifenil feniliodonio, hexafluoroantimoniato de dodecildifenil iodonio, hexafluoroantimoniato de [4-[(2-tetradecanol)oxi]fenil]fenil iodonio y mezclas de los mismos.

La cantidad de catalizador usada en las composiciones de revestimiento de la presente invención puede variar ampliamente y depender de los materiales particulares usados. Únicamente se requiere la cantidad necesaria para catalizar y/o iniciar la hidrólisis y la reacción de condensación, por ejemplo, una cantidad catalizada. En determinadas realizaciones, el material ácido y/o el material generador de ácido se puede usar en una cantidad de un 0,01 a un 5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

El cristal fotónico compuesto de la presente invención también se puede usar en dispositivos de marcaje, incluyendo documentos de valor, artículos de fabricación y sus envases, y documentos de credenciales, en particular de un

dispositivo anti-falsificación. Los ejemplos de documentos de valor incluyen moneda, tarjetas de crédito, certificados de conformidad, bienes de coleccionista y cromos coleccionables, escrituras, títulos o documentos registrales (por ejemplo, de automoción), sellos de calco de conformidad, billetes (por ejemplo, viajes, eventos o de aparcamiento), sellos de impuestos, monedas, sellos postales, cheques y giros postales de dinero, material de oficina, billetes de lotería, fichas y/o vales, artículos controlados (por ejemplo, pruebas), tarjetas de llave, llaves, artículos de rastreo y seguimiento, y como parte de un código de barras. Los artículos de fabricación o envasado de artículos de fabricación pueden incluir partes de aeronaves, piezas de automóviles, tales como número de identificación de vehículos, productos farmacéuticos y productos de higiene personal, medios registrados, prendas de ropa y calzado, dispositivos electrónicos, baterías, dispositivos oftálmicos, alcohol, bienes de alimentos, tintas de impresión y consumibles para impresión, instrumentos para escritura, bienes de lujo, tales como equipaje y bolsas de mano, artículos deportivos, soportes lógicos y envases para soportes lógicos, sellados de falsificación, obras de arte (incluyendo obras de arte originales), materiales de construcción, munición, juguetes, combustible, equipos industriales, materiales biológicos y bienes necesario para vida, joyas, libros, antigüedades, bienes de seguridad (por ejemplo, extintores para incendios y dispositivos de filtración), alfombras y otro tipo de mobiliario, sustancias químicas, dispositivos médicos, pintura y revestimientos, y ventanas y transparencias. Los ejemplos de credenciales que pueden portar el cristal fotónico compuesto de la presente invención incluyen carnet de conducir, tarjetas identificativas (gubernamentales, corporativas y educativas), pasaportes, visados, certificados de matrimonio, pulseras hospitalarias y diplomas. No significa que estos ejemplos sean limitantes y son únicamente una muestra de dispositivos que pueden portar el cristal fotónico compuesto de la presente invención. No significa que dichos usos sean limitantes.

Además, el cristal fotónico compuesto se puede producir en forma de una película, que posteriormente se aplica a un artículo, tal como por medio de un adhesivo o similar.

Como alternativa, el propio artículo puede servir como sustrato mediante la aplicación del cristal fotónico compuesto directamente sobre el alojamiento del artículo, tal como el alojamiento de los dispositivos electrónicos o directamente sobre los bienes como equipo atlético, accesorios, lentes ópticas, marcos ópticos, prendas de ropa, incluyendo calzados y similares.

El cristal fotónico compuesto de la presente invención se puede usar para autentificar un artículo, tal como autentificación de un documento o dispositivo o para identificar la fuente de un producto fabricado. Se podría considerar que un documento, tal como una tarjeta de seguridad, que porta el cristal fotónico compuesto de la presente invención sería auténtico si el artículo que porta el material sensible a la temperatura exhibe propiedades, tales como respuesta a un cambio de temperatura. Una "tarjeta de seguridad" incluye documentos o dispositivos que autentifican la identidad del portador de la misma o permiten el acceso a una instalación, tal como en forma de un distintivo. La tarjeta de seguridad puede identificar al portador de la misma (por ejemplo, tarjeta pasaporte de identificación por foto) o puede funcionar como documento o dispositivo que indica que su portador tiene permitido el acceso a una instalación de seguridad. Por ejemplo, se puede someter a ensayo una tarjeta de seguridad que parece ser auténtica por tener propiedades de difracción de una longitud de onda particular de radiación a una temperatura particular. Una tarjeta de seguridad de falsificada fallaría a la hora de exhibir esa propiedad. De forma análoga, los consumidores de un producto (tal como un producto farmacéutico) proporcionado en un envase que porta el material térmicamente apto para hinchamiento de la presente invención puede someter a ensayo el envase para comprobar su autenticidad mediante el ensayo de la respuesta de sus propiedades de respuesta térmica frente a cambios de temperatura. El envase que no responde de forma apropiada sería considerado como falso, mientras que el envase que exhiba la propiedad sería considerado auténtico. Otros bienes de consumo pueden incluir el cristal fotónico compuesto de la presente invención, tal como en el alojamiento de un producto fabricado (por ejemplo, dispositivos electrónicos) o sobre la superficie de un artículo de prenda de ropa (por ejemplo, calzado). No significa que estos ejemplos de artículos para autentificación y respuesta frente a temperatura por parte del material de la presente invención aplicado sobre el mismo sean limitantes. Los artículos para autentificación podrían incluir el cristal fotónico compuesto que exhibe una respuesta frente a la temperatura, que se podría usar como indicador de la autenticidad del artículo.

El cristal fotónico compuesto puede además cubrirse al menos parcialmente con una composición de revestimiento en un estructura de multi-capas. En una realización, el cristal fotónico compuesto está revestido con la composición de "revestimiento duro" anteriormente descrita. En otra realización, el cristal fotónico compuesto está revestido con un revestimiento anti-reflejante, tal como una pila anti-reflejante, de multi-capas. El revestimiento anti-reflejante puede estar formado por un material dieléctrico, por ejemplo, óxidos metálicos, tales como Zn_2SnO_4, In_2SO_4, SnO_2, TiO_2, In_2O_3, ZnO, Si_3N_4, y/o Bi_2O_3 depositados o por medio de metalizado por bombardeo.

Los siguientes ejemplos de presentan para demostrar los principios generales de la invención. No debería considerarse que la invención se encuentra limitada a los ejemplos específicos presentados. Todas las partes están en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Ejemplo 1

Se preparó una dispersión de partículas de poliestireno por medio del siguiente procedimiento. Se mezclaron 2,5 gramos (g) de bicarbonato de sodio de Aldrich Chemical Company, Inc., con 2250 g de agua desionizada (DI) y 150 g de etilen glicol disponible en Aldrich Chemical Company, Inc., y se añadieron a un recipiente de reacción de 5 litros equipado con un termopar, manta de calentamiento, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. Se purgó la mezcla con nitrógeno durante 43 minutos con agitación y posteriormente se sometió a atmósfera de nitrógeno. Se añadieron 10,5 gramos de Aerosol MA80-I de Cytec Industries, Inc., y 4,0 g de Brij 35 (lauril éter de polioxietileno (23)) de Aldrich Chemical Company, Inc., 1,0 g de estiren sulfonato de sodio (SSS), de Aldrich Chemical Company Inc., en 25 g de agua DI a la mezcla con agitación. Se calentó la mezcla hasta aproximadamente 50 ºC usando una manta de calentamiento. Se añadió monómero de estireno (520 g) disponible en Aldrich Chemical Company, Inc., al recipiente de reacción con agitación. Se calentó la mezcla a 65 ºC. Se añadió persulfato de sodio de Aldrich Chemical Company, Inc. (6,25 g en 72 g de agua DI) a la mezcla con agitación. Bajo agitación, se mantuvo la temperatura en aproximadamente 65 ºC durante 6 horas. Se añadió una mezcla de agua DI (450 g), Brij 35 (1,5 g), persulfato de sodio (1,5 g), estireno (100 g), metacrilato de metilo (100 g) y estiren sulfonato de sodio (1,6 g), todos disponibles en Aldrich Chemical Company, Inc., a la mezcla de reacción con agitación. Se mantuvo la temperatura de la mezcla en 65 ºC durante aproximadamente unas 2 horas adicionales. Se filtró la dispersión polimérica resultante a través de una bolsa filtrante de un micrómetro. A continuación, se sometió la dispersión polimérica a ultra-filtración usando un alojamiento de ultra-filtración de 4 pulgadas (10,2 cm) con una membrana de poli(fluoruro de vinilideno) de 2,41 pulgadas (6,12 cm), ambas de PTI Advanced Filtration, Inc. Oxnard, CA., y se bombeó usando una bomba peristáltica a un caudal de aproximadamente 170 ml por segundo. Se añadió agua DI (2985 g) a la dispersión tras haber retirado 3000 g de ultrafiltrado. Se repitió este intercambio varias veces hasta haber sustituido 11349 g de ultrafiltrado por 11348 g de agua DI. A continuación, se retiró ultrafiltrado adicional hasta que el contenido de sólidos de la muestra fue de un 44,8 por ciento en peso. Se aplicó el material por medio de un dispositivo de revestimiento de boquilla-rendija de Frontier Industrial Technology, Inc., Towanda, Pa. a un sustrato de poli(tereftalato de etileno) (PET) de 2 milésimas de pulgada (50,8 micrómetros) de espesor y se secó a 180 ºF (82 ºC) durante 40 segundos hasta un espesor seco de aproximadamente 10 micrómetros. El material resultante provocó la difracción de luz a 657 nm medida con un espectrofotómetro Cary 500 de Varian, Inc.

Ejemplo 2

Se preparó una composición orgánica apta para curado por radiación ultra violeta por medio del siguiente procedimiento. Se mezcló óxido de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina/2-hidroxi-2-metil-propiofenona (0,05 g), con 2 g de CN4000, un acrilato de metano alifático de Sartomer Company, Inc., Exton, Pa. A continuación, se aplico esta composición apta para curado UV al material del Ejemplo 1 usando una barra de extracción. Se cubrió el material revestido con una pieza de película de PET de 1 milésima de pulgada (25,4 micrómetros) de espesor (lámina de cubrimiento) antes del curado UV con una lámpara de mercurio de 100 W durante 30 segundos. Se sumergió la película resultante en tolueno durante 24 horas para retirar las partículas de poliestireno y posteriormente se secó a temperatura ambiente para generar una estructura de ópalo inverso con una matriz periódica de huecos en una matriz curada.

Se infiltraron los huecos en el ópalo inverso con una mezcla de difenil(2,4,6-trimetilbenzoil)fosfina/2-hidroxi-2-metil-propiofenona (0,05 g), acrilato de estearilo (2 g de SR257) y poli(dimetacrilato de etilen glicol (400)) (0,04 g, SR603) ambos de Sartomer Company, Inc., Exton, Pa. El ópalo inverso de curó con radiación UV con una lámpara de mercurio de 100 W durante 30 segundos. La Figura 1 muestra la respuesta de temperatura de la difracción de la película resultante. Cuando la temperatura varió de 10 ºC a 30 ºC, la longitud de onda de difracción se movió en rojo de 604 a 647 nm. Tras el enfriamiento, la longitud de onda de difracción volvió de forma reversible a 604 nm.

Aunque se han descrito anteriormente realizaciones preferidas de la presente invención, se pueden llevar a cabo modificaciones y alteraciones obvias de la presente invención sin apartarse por ello del espíritu y alcance de la presente invención. El alcance de la presente invención se define en las reivindicaciones adjuntas y los equivalentes de las mismas.

REIVINDICACIONES

1. Un cristal fotónico compuesto que comprende:

(i) una estructura de ópalo inverso que incluye un material de matriz reticulada o curada con una matriz periódica de huecos en la misma; y
(ii) una composición de carga polimerizada albergada en los huecos, en donde una propiedad de la composición de carga polimerizada cambia de respuesta frente a un cambio de temperatura, modificando de este modo la distancia de banda de radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto.

2. El cristal fotónico compuesto de la reivindicación 1, en el que la composición de carga polimerizada modifica la conformación en respuesta a un cambio de temperatura.

3. El cristal fotónico compuesto de la reivindicación 2, en el que la composición de carga polimerizada comprende un polímero cristalino de cadena lateral.

4. El cristal fotónico compuesto de la reivindicación 3, en el que el polímero cristalino de cadena lateral comprende un polímero acrílico que tiene cadenas laterales alquílicas lineales de al menos 8 átomos de carbono, en donde los monómeros a usar para producir dicho polímero cristalino de cadena lateral preferentemente incluyen (met)acrilato de miristilo, (met)acrilato de cetilo, (met)acrilato de estearilo, (met)acrilato de araquinilo, (met)acrilato de behenilo.

5. El cristal fotónico compuesto de la reivindicación 1, en el que

- la composición de carga polimerizada cambia la conductividad en respuesta a un cambio de temperatura; o
- en el que la diferencia de índice de refracción entre la estructura de ópalo inverso y la composición de carga polimerizada cambia de respuesta con un cambio de temperatura; o
- en el que la composición de carga polimerizada se expande en respuesta a un cambio de temperatura.

6. Un método para detectar un cambio de temperatura que comprende:

- proporcionar un cristal fotónico compuesto de la reivindicación 1;
- modificar la temperatura del cristal fotónico compuesto; y
- detectar un cambio en la distancia de banda fotónica del cristal fotónico compuesto.

7. El método de la reivindicación 6, en el que

- la composición de carga polimerizada experimenta un cambio de conductividad, índice de refracción o conformación en respuesta a un cambio de temperatura del cristal fotónico compuesto; o
- la composición de carga polimerizada comprende un polímero cristalino de cadena lateral; o
- el cambio detectado es un cambio en la intensidad de la radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto.

8. El método de la reivindicación 6, en el que el cambio detectado es un cambio en la longitud de onda de la radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto.

9. El método de la reivindicación 8, en el que la banda de longitud de onda reflejada comprende radiación infrarroja o radiación visible.

10. Un método para controlar la longitud de onda de la radiación reflejada por una superficie, que comprende:

- aplicar el cristal fotónico compuesto de la reivindicación 1 a al menos una parte de una superficie de un sustrato;
- exponer la superficie del sustrato que porta el cristal fotónico compuesto a radiación a una temperatura de exposición, de forma que el cristal fotónico compuesto refleje una banda de longitud de onda de radiación a la temperatura de exposición.

11. Un método de preparación de un cristal fotónico compuesto sensible a la temperatura, que comprende:

- producir un ópalo inverso que incluye un material de matriz reticulado o curado con una matriz periódica de huecos en el mismo;
- rellenar los huecos con una composición de carga polimerizable; y
- polimerizar la composición de carga,

en el que una propiedad de la composición de carga polimerizada cambia de respuesta frente a un cambio de temperatura, modificando de este modo la distancia de banda de radiación reflejada por el cristal fotónico compuesto.

12. El método de la reivindicación 11, en el que la composición de carga polimerizada experimenta un cambio de conformación en respuesta a un cambio de temperatura.

13. El método de la reivindicación 12, en el que la composición de carga polimerizada comprende un polímero cristalino de cadena lateral.

14. El método de la reivindicación 13, en el que la composición de carga polimerizable es apta para curado por UV.

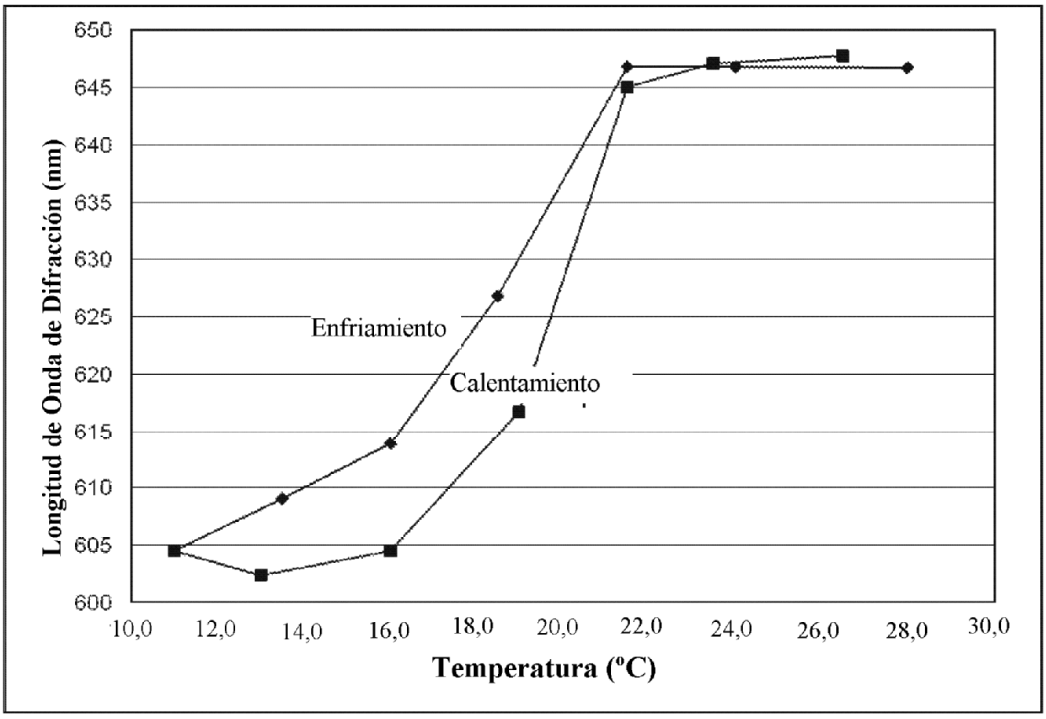
650
645
640
635
630
625
620
615
610
605
600
Longitud de Onda de Difracción (nm)
Enfriamiento
Calentamiento
10,0
12,0
14,0
16,0
18,0
20,0
22,0
24,0
26,0
28,0
30,0
Temperatura (ºC)

Fig. 1