

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual
Oficina internacional

(43) Fecha de publicación internacional
12 de septiembre de 2013
(12.09.2013)



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2013/132123 A1

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
B01J 13/16 (2006.01) *G02B 5/23* (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2013/070132
- (22) Fecha de presentación internacional:
5 de marzo de 2013 (05.03.2013)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201200238 8 de marzo de 2012 (08.03.2012) ES
- (71) Solicitante: **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES];
Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).
- (72) Inventores: **HERNANDO CAMPOS, Jordi**; Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2), Campus UAB - Edificio CIN2, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **ROSCINI, Claudio**; Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2), Campus UAB - Edificio CIN2, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **VÁZQUEZ MERA, Nuria Alexandra**;

Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2), Campus UAB - Edificio CIN2, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **RUIZ MOLINA, Daniel**; Centro de Investigación en Nanociencia y Nanotecnología (CIN2), Campus UAB - Edificio CIN2, E-08193 Bellaterra (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **UNGRIA LÓPEZ, Javier**; Avenida Ramón y Cajal, 78, E-28043 Madrid (ES).

(81) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible*): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (*a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible*):

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: COATING WITH PHOTOCHROMIC PROPERTIES, METHOD FOR PRODUCING SAID COATING AND USE THEREOF APPLICABLE TO OPTICAL ARTICLES AND GLAZED SURFACES

(54) Título : RECUBRIMIENTO CON PROPIEDADES FOTOCRÓMICAS, MÉTODO DE OBTENCIÓN DE DICHO RECUBRIMIENTO Y USO APLICABLE A ARTÍCULOS ÓPTICOS Y SUPERFICIES ACRISTALADAS

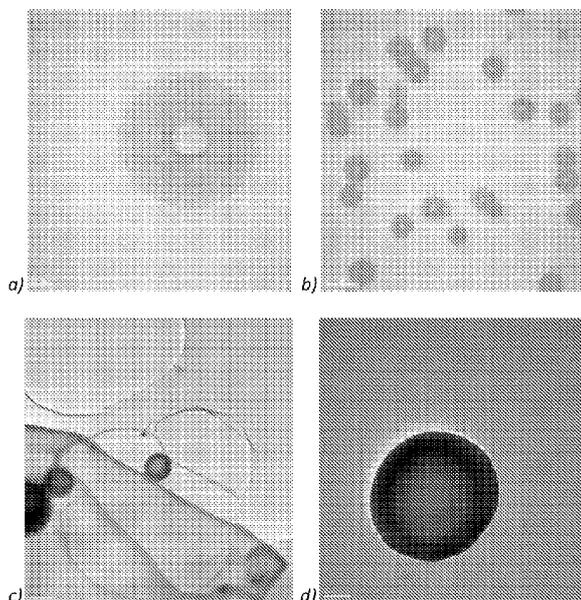


Figura 1

(57) Abstract: Coating with photochromic properties, method for producing said coating and use thereof applicable to optical articles and glazed surfaces. The coating is formed by the combination of the following three elements: (1) a polymeric matrix, which is typically rigid and deposited on the surface of interest; (2) hollow, sealed micro- and/or nanocapsules dispersed within said matrix; and (3) solutions of photochromic compounds (chosen from a group comprising spirooxazine, azobenzenes or chromenes) in a liquid solvent that does not react (with the photochromic compound and with the capsule wall), which are encapsulated inside said micro- or nanocapsules.

(57) Resumen: Recubrimiento con propiedades fotocromicas, método de obtención de dicho recubrimiento y uso aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas El recubrimiento está formado por la combinación de los siguientes tres elementos: (1) una matriz polimérica, típicamente rígida, depositada sobre la superficie de interés; (2) micro- y/o nanocápsulas huecas y estancas dispersadas en el interior

[Continúa en la página siguiente]



ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT,

RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

de dicha matriz; y (3) disoluciones de compuestos fotocromicos (escogidos de un grupo que comprende espiroxazina, azobenzenos, o crómenos) en un disolvente líquido no reactivo (con el compuesto fotocromico y con la pared de la cápsula) que se hallan encapsuladas en el interior de las micro- o nanocápsulas mencionadas.

Recubrimiento con propiedades fotocromicas, método de obtención de dicho recubrimiento y uso aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas

Campo de la invención

La presente invención hace referencia en un primer aspecto a un recubrimiento con propiedades fotocromicas, aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas transparentes, translúcidas o reflectantes; sin embargo, ésta no es una limitación del material y el recubrimiento que se describe puede aplicarse también sobre superficies metálicas, por ejemplo. El recubrimiento está constituido por una matriz polimérica dentro de la cual se hallan dispersadas unas micro- o nanocápsulas huecas que contienen disoluciones de uno o varios fotocromos. La corteza de la cápsula aísla y protege la disolución de los fotocromos, de tal forma que al incorporar el material encapsulado en cualquier otro medio (por ejemplo, una matriz rígida), se mantiene la fotoactividad característica de los fotocromos en disolución. Además, la corteza actúa como agente compatibilizante que favorece la dispersión del material fotocromico encapsulado en cualquier matriz polimérica.

La invención es aplicable a cualquier tipo o combinación de compuestos fotocromicos en el interior de cualquier matriz sólida sin que ello afecte a las propiedades ópticas y de interconversión de los fotocromos empleados.

En un segundo aspecto, la invención describe un método para obtención del citado recubrimiento.

Y en un tercer aspecto, la invención propone el uso, en unas determinadas condiciones, del citado recubrimiento sobre una superficie rígida polimérica, metálica, de vidrio, etc.

Antecedentes de la invención

Los compuestos fotocromicos son sistemas que por estimulación con radiación electromagnética interconvierten entre dos estados (A y B) que presentan diferente color. Una vez que la irradiación con luz es interrumpida, el estado fotoinducido B puede relajarse térmicamente y volver al estado inicial A ($B \rightarrow A$). Además, la interconversión $B \rightarrow A$ puede ser inducida por vía fotoquímica irradiando a una longitud de onda diferente de aquella usada para la interconversión $A \rightarrow B$. Las velocidades de interconversión $A \rightarrow B$ (proceso directo) y $B \rightarrow A$ (proceso inverso) varían según las longitudes de onda usadas, la temperatura, las propiedades intrínsecas de los compuestos fotocromicos (i.e. estructura, mecanismo de interconversión) y,

obviamente, del medio donde están disueltas/dispersadas las moléculas del material fotocromico. Generalmente, los procesos fotoinducidos (directo o inverso) son los más rápidos y su velocidad se ve menos afectada por esos parámetros experimentales. En cambio, cuando el proceso inverso se lleva a cabo térmicamente, su velocidad depende en gran medida de la temperatura y del medio.

Los dos estados de cada compuesto fotocromico absorben en determinadas zonas del espectro electromagnético. La variedad de compuestos fotocromicos disponible en el mercado permite cubrir diferentes regiones de ese espectro en la zona del UV-Vis. Entre los fotocromos más comunes se pueden destacar los siguientes tipos de moléculas y los correspondientes mecanismos de interconversión:

- Espiroxazinas, que pasan de un estado cerrado a un estado abierto a través de la ruptura/formación de un enlace C-O;
- Azobencenos, que pasan de un estado con configuración *trans* del enlace N=N a un estado con configuración *cis*;
- Cromenos, que pasan de un estado cerrado a otro abierto.

Para todos esos sistemas fotocromicos, la interconversión entre sus dos estados requiere un cambio geométrico y conformacional significativo a nivel molecular. Dichas interconversiones son generalmente rápidas en disolución, donde las moléculas disponen de una gran libertad de movimiento. En cambio, la velocidad de interconversión, y muy especialmente para el proceso inverso térmico $B \rightarrow A$, se ve muy afectada cuando estos compuestos están dispersados directamente en un entorno sólido. Éste es un problema significativo, ya que para muchas aplicaciones, estos compuestos se usan en estado sólido. Por ejemplo, en muchos casos se utilizan como recubrimientos, por lo que necesitan ser depositados sobre una superficie rígida polimérica, metálica, de vidrio, etc. Es evidente que la deposición directa del material sobre superficie tendría como principal desventaja la de quedar demasiado expuesto a los factores externos. Acciones mecánicas o ataques químicos (disolventes, ácidos-bases, reactivos) provocarían una degradación rápida del recubrimiento. Por otro lado, aunque en disolución el sistema fotocromico tenga propiedades ópticas características, una vez que está depositado sobre una superficie en forma cristalina o dispersado en un polímero, sus propiedades pueden cambiar significativamente. En primer lugar, la ausencia de disolvente influye directamente en la energía de las bandas de absorción,

alterando, de hecho, los espectros de absorción de los estados del sistema fotocromico (y, por lo tanto, su color). En segundo lugar, la ausencia de disolventes y la presencia de impedimento estérico debido a las cadenas poliméricas situadas alrededor de la molécula fotocromica o de otras moléculas fotocromicas en fase cristalina alteran la cinética de interconversión disminuyendo significativamente la velocidad hasta, en algunos casos, perder la reversibilidad del proceso. Esta consecuencia podría resultar muy negativa en aquellos sistemas que requieren una recuperación del estado original del material fotocromico de manera rápida. Por lo tanto, es importante conseguir un sistema que al mismo tiempo permita: *a)* proteger químicamente y físicamente el fotocromo del ambiente exterior y *b)* mantener las propiedades ópticas y de interconversión del mismo una vez depositado sobre una superficie. Para obtener este sistema, es necesario que en la capa sólida las moléculas fotocromicas se encuentren en un micro/nanoambiente que permita protegerlas y conservar su fotoactividad.

Para conseguir este resultado, se han intentado varias aproximaciones:

1. Uno de los métodos más explotados durante los últimos años consiste en dispersar el material fotocromico de interés en materiales porosos nanoestructurados como zeolitas, láminas de sílica mesoporosa o partículas de sílica mesoporosas (p. ej. DE102006033906, EP1849844). La presencia de cavidades de escala nanométrica en estos materiales permite que las moléculas de fotocromo se dispersen uniformemente en el interior de los poros de la matriz. Ello confiere un cierto grado de protección física a los fotocromos cuando el sistema matriz porosa-fotocromo es utilizado como recubrimiento. Además, los poros garantizan a las moléculas fotocromicas un volumen libre suficiente a su alrededor como para que puedan mantener la cinética de interconversión observada en disolución. A pesar de ello, la presencia de poros en contacto con el exterior no evitaría la posibilidad de que disolventes y/u otros agentes químicos entren en su interior y degraden el material fotocromico. Además, para que las moléculas fotocromicas entren en los poros e interaccionen con la matriz porosa, los dos componentes deben tener una cierta compatibilidad, lo que limita el uso de esta metodología para algunos tipos de sistemas.

2. Con el objetivo de disponer de micro y/o nanocavidades donde dispersar las moléculas fotocromicas de manera que éstas dispongan de la movilidad deseada, se ha propuesto la incorporación de los fotocromos en el interior de dendrímeros o polímeros híper-ramificados (p. ej. WO2009072988). A temperaturas mayores de 10 °C y gracias a la elevada flexibilidad de las ramas laterales de estos sistemas poliméricos, las moléculas de fotocromo incorporadas

- disponen de la movilidad adecuada para mantener en gran medida su fotoactividad. En el caso de los dendrímeros, éstos están constituidos por una corteza sólida y un núcleo flexible con cavidades internas donde se pueden incorporar pequeñas cantidades de disolvente y moléculas fotocromáticas con cierta afinidad por los grupos funcionales presentes en su interior. Por otro
- 5 lado, los polímeros híper-ramificados son polímeros globulares de carácter anfifílico. Su exterior apolar les permite interactuar con matrices apolares, y su núcleo polar es portador de aditivos orgánicos polares (en este caso, los fotocromos). Las moléculas fotocromáticas son físicamente incluidas en el sistema mediante co-precipitación, de forma que se distribuyen de manera homogénea en la matriz de interés sin modificar las propiedades de ésta.
- 10 3. En lugar de crear un micro/nanoambiente para el material fotocromático que garantice el mantenimiento de la fotoactividad observada en disolución, en otros estudios se ha centrado la atención en desarrollar nuevos fotocromos con especiales mecanismos de interconversión. En particular, se han diseñado moléculas para las que la conversión entre los dos estados del sistema no requiera grandes cambios conformacionales, de manera que la cinética de este
- 15 proceso se vea muy poco afectada por su encapsulación en matrices rígidas (*A fast molecule that colors only under UV Light*, Y. Kishimoto, J. Abe, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 4227-4229). Estas moléculas, basadas en sistemas bisimidazol, sufren un ruptura homolítica fotoinducida de un enlace C-N para pasar de un estado a otro, dando lugar a la formación de dos radicales libres que rápidamente se recombinan para retornar al sistema inicial independientemente del medio.
- 20 Sin embargo, sólo un número muy limitado de moléculas presentan estas propiedades, lo que limita su aplicación en base a las necesidades requeridas en cada caso (i.e. cambio de color deseado).
4. En vez de crear un volumen libre donde el fotocromo pueda tener alta movilidad, otra estrategia desarrollada durante los últimos años consiste en introducir las moléculas
- 25 fotocromáticas en un medio de poca rigidez donde se puedan mover con facilidad. Por ejemplo, esto se puede conseguir mediante la incorporación de los compuestos fotocromáticos en matrices poliméricas con una baja temperatura de transición vítrea (T_g), de manera que tengan un comportamiento de líquido viscoso a temperatura ambiente. Como consecuencia de ello, las moléculas fotocromáticas disponen de suficiente libertad de movimiento como para mantener en
- 30 gran medida su cinética de interconversión. Sin embargo, dichas matrices poliméricas de baja T_g presentan malas propiedades mecánicas, por lo que no es factible su uso como recubrimiento en la mayoría de aplicaciones. Para superar este inconveniente, se ha propuesto recubrir dichas matrices con otros materiales más resistentes mecánicamente. Por ejemplo, una aproximación

de este tipo consiste en unir covalentemente las moléculas fotocromicas de interés a oligómeros de baja Tg, los cuales se enrollan de manera espontánea alrededor del fotocromo y posteriormente se dispersan en una matriz polimérica rígida. De esta forma, el entorno nanométrico de las moléculas fotocromicas es lo suficientemente flexible como para permitir su interconversión rápida entre los dos estados, a la vez que el polímero de alta Tg exterior confiere las propiedades mecánicas y estructurales deseadas al material (p. ej. WO2006024099, US2009093601, US574654, WO2009121148 y WO2009146509). En los sistemas citados en la literatura técnica se usa una relación oligómero/fotocromo alrededor de 1/1 y en una proporción bastante baja respecto a la masa total de la matriz polimérica rígida para minimizar los cambios en las propiedades mecánicas de dicha matriz.

5. Una aproximación muy relacionada con la metodología anterior ha sido desarrollada y patentada por "Koninklijke Philips Electronics NV" (WO 03/001555). En este caso, el compuesto fotocromico es incorporado en partículas con estructura "core-shell" (núcleo-corteza), las cuales pueden ser dispersadas en una matriz rígida de interés (por ejemplo, en un polímero con Tg superior a 50 °C). El núcleo de dichas cápsulas está constituido por polímeros de baja Tg (inferior a 40 °C, preferiblemente menor de 10 °C), donde las moléculas fotocromicas se incorporan como dopante mediante "swelling" (hinchamiento o expansión). En dicho núcleo, las moléculas fotocromicas disponen de suficiente movilidad como para preservar la interconversión rápida entre sus dos estados. Por otro lado, la corteza, compuesta por polímeros reticulados de Tg elevada, mantiene la integridad del núcleo y, en consecuencia, del fotocromo incorporado y lo protege de especies reactivas que puedan alterar sus propiedades. Además, las buenas propiedades mecánicas de dicha corteza permiten la incorporación del sistema fotocromico encapsulado en recubrimientos. Un problema que presenta esta aproximación es que el comportamiento del sistema es muy dependiente de la temperatura, y viene limitado por la Tg del núcleo de las partículas. Por ejemplo, si dicha Tg es ~ 10 °C, el sistema podría presentar diferentes velocidades de interconversión entre sus dos estados en función de cuál sea el contraste térmico entre el día y la noche. Una aproximación similar basada en cápsulas "core-shell" ha sido desarrollada por "American Optical Corporation" (US4367170). En este caso, el núcleo está constituido por un material orgánico resinoso en el cual se dispersa el compuesto fotocromico; en cuanto a la corteza, ésta se halla constituida por un material inorgánico adecuado. Como en la metodología precedente, la corteza protege al núcleo de los factores externos y permite la incorporación del sistema cápsula-fotocromo en matrices poliméricas rígidas para una eventual aplicación como recubrimiento. En ambos casos,

un problema que se puede encontrar en este tipo de aproximación es la dificultad de disolver algunos tipos de fotocromos en resina orgánicas o en polímeros con baja Tg.

En esta invención se describe una nueva metodología mediante la cual se pueden introducir los fotocromos en matrices sólidas preservando el comportamiento y la cinética de interconversión que muestran en disolución. La aproximación que se usa consiste en la formación de cápsulas "core-shell", cuyo núcleo está constituido por una disolución del fotocromo de interés en un disolvente líquido y se halla protegido del exterior por una corteza sólida e impermeable que tenga resistencia mecánica y estructural. Ello permite que dichas cápsulas puedan ser incorporadas en matrices poliméricas rígidas sin que las propiedades ópticas y de interconversión del fotocromo contenido se hallen afectadas. Además, la corteza de las cápsulas actúa como capa protectora ante especies reactivas que pongan en riesgo la conservación de la actividad fotocromática, contribuyendo al aumento de la estabilidad, y por lo tanto, de la durabilidad del sistema.

Los presentes inventores no han encontrado ejemplos precedentes en línea con esta aproximación. Por otro lado, aunque están descritos ejemplos de encapsulación de pigmentos en cápsulas con disolventes, en ningún caso las especies encapsuladas tenían actividad fotocromática (p. ej. US4517141 y US4428978). Además, cuando se han encontrado patentes que describen la encapsulación de sistemas fotocromáticos no se especifica la familia de cápsulas y únicamente se describen aplicaciones muy específicas para tintas (p. ej. US5807625 y US5017225). Por último, la tecnología reivindicada es más universal y más adaptable a las distintas aplicaciones respecto a las tecnologías existentes.

Breve descripción de la invención

La presente invención aporta un recubrimiento con propiedades fotocromáticas aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas, formado por la combinación de los siguientes tres elementos:

- (1) una matriz polimérica (ventajosamente rígida) depositada sobre la superficie de interés;
- (2) micro- y/o nanocápsulas huecas y estancas dispersadas en el interior de dicha matriz; y
- (3) disoluciones de compuestos fotocromáticos (escogidos de un grupo que comprende espiroxazina, azobencenos, o cromenos) en un disolvente líquido no reactivo (con el compuesto

fotocrómico y con la pared de la cápsula) que se hallan encapsuladas en el interior de las micro- o nanocápsulas mencionadas.

La invención comprende cápsulas que encapsulan uno o más sistemas fotocrómicos distintos, de manera que dichos sistemas fotocrómicos absorben a diferentes longitudes de ondas. Asimismo dichas cápsulas pueden tener un tamaño micrométrico comprendido entre 1 y 10000 micrómetros o ser nanométricas con un tamaño comprendido entre 20 y 1000 nanómetros.

La corteza de la cápsula se escoge entre un material orgánico, inorgánico o híbrido y en particular puede ser de poliamida o de melamina y formaldehído.

Tal como se ha indicado, en un segundo aspecto la invención propone un método de obtención de un recubrimiento con propiedades fotocrómicas aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas, el cual comprende:

la encapsulación de unos compuestos fotocrómicos en unas micro- y/o nanocápsulas huecas y estancas, en disolución en un disolvente líquido no reactivo con el compuesto fotocrómico y con la pared o corteza de la cápsula de naturaleza polimérica,

la dispersión de dichas cápsulas en una matriz polimérica depositada sobre una superficie de interés a recubrir.

Por último la invención aporta el uso de uno o más compuestos fotocrómicos en disolución y encapsulados según lo explicado anteriormente para la formación de recubrimientos aptos para superficies de artículos ópticos y superficies acristaladas, tinción transitoria, etc.

Los aspectos más innovadores que se pueden destacar sobre la propuesta de esta invención se pueden resumir en:

1. Las propiedades ópticas y de interconversión del fotocromo encapsulado en la manera descrita y dispersado en una matriz polimérica sólida se mantienen igual a las observadas en disolución.
2. La tecnología de micro/nanoencapsulación desarrollada permite preparar recubrimientos fotocrómicos dispersando las cápsulas en una matriz polimérica o bien simplemente depositando las cápsulas sobre la superficie de interés.
3. En un eventual recubrimiento fotocrómico, no se necesitan capas protectoras adicionales, dado que la propia corteza de la cápsula actúa como agente protector. De

esta manera se aumenta la durabilidad de la actividad fotocromica y se puede reducir el coste del recubrimiento fotocromico.

4. La tecnología desarrollada permite mejorar simultáneamente *a)* la solubilidad del fotocromo y *b)* su compatibilidad con la matriz polimérica con la cual se desea preparar el recubrimiento fotocromico.

En relación a la universalidad de la metodología propuesta y a las ventajas que se derivan de su uso, se puede destacar lo siguiente:

5. Se han desarrollado diferentes metodologías y utilizado diversos compuestos químicos para la formación de las cápsulas y, en todos los casos, los fotocromos encapsulados mantienen las propiedades observadas en disolución. Además, en todas esas metodologías, la incorporación del fotocromo en el núcleo de la cápsula es relativamente simple en cuanto es directa y no requiere procesos intermedios de expansión o "swelling". De hecho, en un único paso se forma la corteza de las cápsulas y se atrapa en su interior la disolución de los fotocromos.
6. Se ha observado que la tecnología desarrollada permite, una vez obtenidas las cápsulas que contienen las disoluciones fotocromicas, la dispersión de dichas cápsulas en *cualquier matriz polimérica* (rígida o no) que sea orgánica, inorgánica o híbrida, dando la posibilidad de poder usar este tipo de material como recubrimiento para cualquier tipo de aplicación.
7. La tecnología desarrollada permite de crear cápsulas con un núcleo que puede estar constituido de cualquier disolvente (orgánico e inorgánico) o de mezcla de disolventes. La posibilidad de poder elegir el disolvente permite ampliar el número de sistemas fotocromicos susceptibles de ser encapsulados. Así, moléculas fotocromicas de diferentes tipos pueden ser disueltas en el disolvente adecuado de manera tal que se pueda aumentar su solubilidad, ajustar el espectro de absorción de las dos especies (A y B) o, en caso de que la aplicación lo requiera, usar el material en diferentes rangos de temperatura.
8. Con la tecnología desarrollada se pueden sintetizar cápsulas de *cualquier tamaño* en el rango micro- y nanométrico. Este es un factor muy importante a la hora de preparar recubrimientos transparentes, ya que reduciendo el tamaño de las cápsulas se minimiza la dispersión de la luz visible y, por lo tanto, las cápsulas se pueden llegar a hacer imperceptibles en el medio donde se dispersan.
9. Se ha demostrado que la corteza de las cápsulas puede ser de *cualquier naturaleza*, incluyendo materiales de tipo orgánico, inorgánico o híbrido. Ello permite ajustar el

tamaño y las propiedades mecánicas y ópticas de las cápsulas a los valores requeridos, así como disponer de sistemas que muestren una buena compatibilidad con la matriz polimérica en la cual se dispersarán eventualmente.

- 5 10. Se ha demostrado que puede llevarse a cabo la encapsulación de *cualquier* tipo de *fotocromo*. Por lo tanto, pueden encapsularse fotocromos que absorben en cualquier región (longitud de onda) del espectro UV-Vis. Además, la misma tecnología puede ser usada para la encapsulación de dos o más sistemas fotocromáticos que absorben a diferentes longitudes de ondas, aumentando las combinaciones de colores y entonces el número de aplicaciones del recubrimiento fotocromático desarrollado.
- 10 11. La encapsulación de los fotocromos en disolución permite mantener sus propiedades ópticas y de interconversión, *independientemente del mecanismo* de interconversión implicado en su actividad fotocromática.
12. Esta metodología permite sintetizar cápsulas que contengan disoluciones fotocromáticas *a cualquier escala*: desde escala de laboratorio a escala industrial.

15

Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de cápsulas de poliamida de dimensiones nanométricas (diámetros entre 20-1000 nm) preparadas utilizando (a, b) PVP (25% w/w) o (c, d) Tween 20® (1% w/w) como estabilizante (barra= (a) 20 nm, (b) 200 nm, (c) 500 nm, (d) 100 nm).

La Fig. 2 muestra imágenes de microscopía óptica de microcápsulas de poliamidas (diámetros entre 1-100 µm) preparadas utilizando PVP (20% w/w) como estabilizante (barra= (a) 50 µm, (b) 50 µm, (c) 100 µm, (d) 200 µm, (e) 50 µm, (f) 50 µm).

La Fig. 3 muestra imágenes de microscopía óptica de microcápsulas de poliamidas (diámetros entre 100-1000 µm) preparadas utilizando (a, b) PVA (0.4% w/w) o (c, d) PVP (5% w/w) como estabilizante (barra= (a) 200 µm, (b) 200 µm, (c) 200 µm, (d) 200 µm, (e) 50 µm, (f) 200 µm).

La Fig. 4 muestra las medidas de espectroscopía de absorbanza transitoria realizadas para caracterizar la cinética del proceso de interconversión B→A de diversos fotocromos (Photorome I, Photorome III y Disperse Red 13) en: (a) matrices poliméricas rígidas de PVA y PVAc en las que estos fotocromos se hallan dispersados directamente; (b) cápsulas de poliamida en las que estos fotocromos se hallan encapsulados en disolución.

La Fig. 5 muestra imágenes de microscopía electrónica de transmisión (TEM) de cápsulas de melamina-formaldehído de dimensiones nanométricas (diámetros entre 20-1000 nm)

preparadas utilizando SDS (1% w/w) como estabilizante (barra= (a) 200 nm, (b) 200 nm, (c) 200 nm, (d) 200 nm, (e) 100 nm, (f) 200 nm).

La Fig. 6 muestra imágenes de (a, b) microscopía TEM y (c, d) microscopía óptica de microcápsulas de melamina-formaldehído (diámetros entre 1-100 μm) preparadas utilizando (a, b) PVP (25% w/w), (c) PVP (8% w/w) o (d) PVP (20% w/w) como estabilizante (barra= (a) 2 μm , (b) 5 μm , (c) 4 μm , (d) 100 μm).

La Fig. 7 muestra imágenes de microscopía óptica de microcápsulas de melamina-formaldehído (diámetros entre 100-1000 μm) preparadas utilizando (a) PVP (2% w/w) como estabilizante o (b, c) sin estabilizante (barra= (a) 100 μm , (b) 100 μm , (c) 200 μm).

10

Breve descripción de unos ejemplos de ejecución de la invención

Ejemplos de micro/nanocápsulas sintetizadas con diferentes metodologías y que contienen diversos disolventes y fotocromos.

A continuación se describen en detalle algunos ejemplos de micro- y nanoencapsulación de compuestos fotocromáticos disueltos en disolventes y su aplicación a la formación de recubrimientos rígidos, tal y como se propone en esta invención. Estos ejemplos son solo algunos de los realizados en el desarrollo de la presente invención y con ellos se pretende mostrar que: *a)* la tecnología descrita permite encapsular los compuestos fotocromáticos en el interior de micro- y nanocápsulas con corteza rígida y que contienen disolvente líquido; *b)* los compuestos fotocromáticos encapsulados mantienen las propiedades ópticas y de interconversión que muestran cuando se hallan en disolución; *c)* las propiedades ópticas y de interconversión de los fotocromos encapsulados se mantienen cuando las cápsulas se dispersan en el interior de una matriz polimérica rígida o directamente se depositan sobre superficie; y *d)* el proceso puede considerarse universal y puede ser aplicado a la encapsulación de diferentes tipos de fotocromos y empleando diferentes disolventes, así como a diferentes tipos de cortezas de las cápsulas y matrices rígidas exteriores.

Ejemplo 1

Este primer ejemplo consiste en la encapsulación de disoluciones de compuestos fotocromáticos en el interior de cápsulas de poliamida. La formación de las cápsulas de poliamida ocurre *in situ* a través de una policondensación interfacial mediante una metodología que se ha derivado de la propuesta por H. Misawa *et al* para la síntesis de microcápsulas impermeables

(*Laser Manipulation and Ablation of a Single Microcapsule in Water*, H. Misawa, N. Kitamura, H. Masuhara, *J. Am. Chem. Soc.* **1991**, *113*, 7859-7863). Los monómeros que se usan en este tipo de proceso de polimerización son di- o tricloruros de acilo (disueltos generalmente en disolventes orgánicos) y poliaminas (di- o triaminas disueltas en fase acuosa). La primera etapa en el proceso de síntesis de las cápsulas consiste en la formación de una emulsión obtenida al mezclar y agitar vigorosamente una disolución orgánica del cloruro de acilo de interés con una fase acuosa que contiene un estabilizante (PVA, PVP, etc.). Ello conduce a la formación de pequeñas micro- y nanogotas de la fase orgánica dispersas en la fase acuosa mayoritaria, cuyo tamaño depende de la velocidad de agitación, de la naturaleza y concentración del estabilizante, del tipo de disolvente orgánico y de la relación inicial entre la fase orgánica y la acuosa. A continuación, se añade la amina de interés, lo que induce rápidamente el inicio del proceso de policondensación interfacial, donde cadenas de poliamida químicamente entrelazadas se van formando alrededor de las gotas de la emulsión y atrapando en su interior la fase orgánica empleada. Ello da lugar a la formación de cápsulas con disolvente orgánico en su interior cuyo tamaño micro- y nanométrico viene determinado por el de las gotas de la emulsión inicial. Además, si se disuelve el fotocromo en la disolución orgánica inicial, éste queda encapsulado junto con el disolvente en el interior de las cápsulas de poliamida una vez acabada la reacción de policondensación (3-24 horas). En el caso concreto del ejemplo que aquí se describe, se han usado como monómeros el cloruro de *terc*-ftaloílo y la dietilentriamina, y PVP (polivinil pirrolidona), PVA (polivinil alcohol hidrolizado) o Tween 20® como estabilizantes.

Por otro lado, y para demostrar que el proceso de encapsulación desarrollado puede ser aplicado de manera general a diversos tipos de fotocromos que absorben en diferentes regiones del espectro UV-Vis (λ_{\max}) y que interconvierten a través de distintos mecanismos, se ha llevado a cabo la encapsulación de varios tipos de fotocromos comerciales en cápsulas de poliamida. Cabe destacar que en función del tipo de fotocromo encapsulado se ha variado el disolvente que constituye el núcleo de la cápsula, demostrando así la universalidad del método desarrollado en lo que se refiere al disolvente encapsulado, que en este caso debe ser no miscible con agua (**tabla 1**).

Nombre comercial	Mecanismo interconversión	Disolventes	λ_{\max} (nm)
Photorome I	cerrado-abierto	Tolueno o CHCl ₃	605
Photorome III	cerrado-abierto	Tolueno	590

Disperse Red 13	<i>trans-cis</i>	Tolueno	490
-----------------	------------------	---------	-----

Tabla 1: Sistemas fotocromicos y disolventes encapsulados en cápsulas de poliamida y longitudes de onda máxima de absorción de los estados fotoinducidos (B) de los fotocromos.

El tamaño de las cápsulas de poliamida preparadas ha sido ajustado a través de la variación controlada de las siguientes condiciones experimentales: velocidad de agitación durante el proceso de emulsificación (600 – 1500 rpm), naturaleza del estabilizante (PVA, PVP, Tween20) y concentración del estabilizante (PVA: 0.2 – 0.4%, PVP: 0.4 – 25%, Tween 20®: 1 - 10%). Variando estos parámetros se ha conseguido preparar tres familias de cápsulas de poliamida de tamaños diferentes, tal y como se ha determinado mediante medidas de microscopía electrónica y óptica:

- 10 - nanocápsulas, con diámetro entre 20 – 1000 nm (**figura 1**),
- microcápsulas pequeñas, con diámetro entre 1 – 100 μm (**figura 2**),
- microcápsulas grandes, con diámetro entre 100 – 1000 μm (**figura 3**)

La estructura de las cápsulas de poliamida preparadas también ha sido analizada mediante medidas de microscopía. Tal y como se observa en las **figuras 1-3**, estas medidas permiten establecer que las cápsulas obtenidas constan de una corteza exterior y de una cavidad interior, dentro de la cual se espera haber encapsulado las disoluciones de fotocromos. De hecho, dichas cápsulas presentan el color típico de las disoluciones del fotocromo usado en cada caso, lo que da una primera indicación de que su encapsulación se ha producido de manera satisfactoria. Por otro lado, las cápsulas se presentan como un sólido seco que no muestra pérdida de disolvente cuando son sometidas a vacío, ni dejan ninguna mancha de color (debida al fotocromo) cuando son depositadas sobre una superficie. Sin embargo, cuando se aplicó un esfuerzo de compresión sobre las cápsulas de ese tipo de dimensiones mayores (100 – 1000 μm), se pudo observar en tiempo real mediante microscopía óptica la rotura de las cápsulas y la liberación de su contenido interno en forma de disolución del color esperado para el fotocromo. Ello demuestra la encapsulación del compuesto fotocromico en forma de disolución en el interior de las cápsulas de poliamida.

A su vez, medidas de densidades relativas han confirmado la presencia de los distintos disolventes en las cápsulas preparadas. Por ejemplo, las cápsulas que contienen tolueno en su interior ($d = 0.865 \text{ g/mL}$) quedan suspendidas en la parte superior del sistema al ser dispersadas en fase acuosa ($d = 1 \text{ g/mL}$), mientras que se desplazan a la parte inferior del recipiente al ser

dispersadas en acetona ($d = 0.791 \text{ g/mL}$). A su vez, las cápsulas que contienen cloroformo ($d = 1.483 \text{ g/mL}$) se depositan en el fondo del recipiente tanto en fase acuosa como en acetona.

Finalmente, también se ha demostrado la presencia de disolvente en las cápsulas preparadas mediante medidas de resonancia magnética nuclear de protón. De hecho, dichas
5 medidas han permitido comprobar que el disolvente (tolueno o cloroformo) se mantiene en el interior de las cápsulas durante semanas tanto si éstas se conservan al aire o en dispersión acuosa. Ello confirma la impermeabilidad de la corteza de las cápsulas de poliamida y la estabilidad del sistema preparado con el tiempo.

Una vez caracterizadas las propiedades de las cápsulas (tamaño, impermeabilidad,
10 disolvente contenido, etc.), se ha estudiado su comportamiento óptico con el objetivo de establecer si los compuestos fotocromáticos encapsulados presentan la misma fotoactividad que en disolución. Para ello se ha comparado el comportamiento fotocromático de las cápsulas con el de disoluciones del mismo material y el de capas poliméricas rígidas (de poliestireno (PS), polivinil acetato (PVAc) y polivinil alcohol (PVA)) en las que se halla disperso el compuesto
15 fotocromático. Dicho estudio se ha centrado en la determinación de la velocidad de interconversión térmica $B \rightarrow A$ del sistema, ya que éste es el parámetro experimental que más sensible es a las propiedades del entorno del fotocromo. La medida de ese parámetro se ha realizado mediante espectroscopía de absorbanza transitoria, que permite generar el estado B del fotocromo por irradiación del material con un pulso corto monocromático de luz láser y, a
20 continuación, monitorizar la cinética del proceso térmico de interconversión $B \rightarrow A$ mediante medidas de absorbanza. Dichas medidas de absorbanza se pueden realizar tanto en el máximo de absorbanza de B (por lo que se observa un decaimiento de la señal a medida que B se transforma en A) como en el máximo de absorbanza de A (por lo que se observa un aumento de la señal a medida que B se transforma en A). En cualquiera de los dos casos, el análisis de los
25 perfiles temporales de cambio de absorbanza medidos permite establecer la velocidad del proceso $B \rightarrow A$. En este caso, nuestra atención se ha centrado especialmente en la determinación del tiempo de semivida del proceso ($t_{1/2}$), que consiste en el tiempo necesario para que la concentración inicial de B decaiga en un 50%. Dicho parámetro y el perfil cinético del proceso $B \rightarrow A$ han sido determinados para las siguientes muestras a temperatura ambiente:

- 30 - capas poliméricas de PS, PVAc y PVA que contienen los fotocromos de interés en su interior y que han sido depositadas por "drop-casting" sobre una superficie de vidrio,

- cápsulas de poliamida de diversos tamaños que contienen los fotocromos de interés y que han sido depositadas directamente por "drop-casting" sobre una superficie de vidrio.

En la **tabla 2** y en la **figura 4** se muestran los resultados obtenidos en las medidas cinéticas del proceso B→A para los siguientes sistemas fotocromáticos: Photorome I, Photorome III o Disperse Red 13.

Fotocromo	Muestra	$t_{1/2}$ (s)
Photorome I	Disperso en PVA	> 74
Photorome I	Disperso en PS	46
Photorome I	Disperso en PVAc	21
Photorome I	En cápsulas de 20-1000 nm (tolueno)	0.92
Photorome I	En cápsulas de 1-100 μ m (tolueno)	0.83
Photorome I	En cápsulas de 100-1000 μ m (cloroformo)	0.71
Photorome III	Disperso en PVA	> 74
Photorome III	Disperso en PVAc	47
Photorome III	En cápsulas de 20-1000 nm (tolueno)	2.50
Photorome III	En cápsulas de 1-100 μ m (tolueno)	2.29
Photorome III	En cápsulas de 100-1000 μ m (tolueno)	2.26
Disperse Red 13	Disperso en PVAc	31
Disperse Red 13	En cápsulas de 100-1000 μ m (tolueno)	0.20

Tabla 2: Tiempos de semivida del proceso B→A de diversos fotocromos encapsulados o dispersos en matrices poliméricas a temperatura ambiente. En el caso de las muestras encapsuladas, los fotocromos se hallan disueltos en tolueno o cloroformo en el interior de las cápsulas.

De las gráficas representadas en la **figura 4** y de los valores de $t_{1/2}$ mostrados en la **tabla 2** se puede concluir que, independientemente del compuesto fotocromático elegido, su cinética de reversión térmica B→A es mucho más rápida en el interior de las cápsulas que cuando el fotocromo se dispersa directamente en una matriz polimérica rígida. De hecho, el comportamiento medido para los sistemas encapsulados es muy parecido al descrito en la bibliografía para esos mismos fotocromos en disolución, p. ej. $t_{1/2}$ = 1.4 s para Photorome I en

disoluciones de etanol a temperatura ambiente (*Oxidation of photochromic spirooxazines by coinage metal cations. Part I. Reaction with AgNO₃ : formation and characterisation of silver particles*, P. Uznanski, C. Amiens, B. Donnadieu, Y. Coppel, B. Chaudret, *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1486-1494). Además, dicho comportamiento es prácticamente independiente del disolvente
5 introducido en el interior de las cápsulas y del tamaño de dichas cápsulas dentro del rango 20 nm – 1000 μ m. Ello demuestra una de las principales aportaciones de esta invención: las propiedades ópticas y de interconversión de cualquier sistema fotocromico pueden preservarse si dicho sistema se encapsula en forma de disolución dentro de micro- y nanocápsulas.

10 **Ejemplo 2:**

El segundo ejemplo que se describe en esta solicitud de patente consiste en la encapsulación de disoluciones fotocromicas en el interior de cápsulas de melamina y formaldehído. De nuevo, estas cápsulas se preparan mediante polimerización interfacial de los correspondientes monómeros (melamina y formaldehído), adaptando la metodología para la
15 síntesis de microcápsulas impermeables desarrollada por S. J. Pastine *et al.* (*Chemicals on Demand with Phototriggerable Microcapsules*, S. J. Pastine, D. Okawa, A. Zettl, J. M. J. Fréchet, *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 13586-13587). Como en el ejemplo precedente, la síntesis de las cápsulas se inicia con la formación de una emulsión que se crea al homogeneizar (mediante sonicación o agitación magnética vigorosa) una mezcla formada por una fase acuosa que
20 contiene formaldehído (37% w/w) y una fase orgánica (típicamente, tolueno) que contiene el fotocromo de interés y el estabilizante (PVP o SDS). Una vez preparada la emulsión, se añade una disolución acuosa de melamina y se ajusta el pH hasta llegar a un medio ácido que favorezca la reacción de policondensación y la formación del polímero entrecruzado químicamente de melamina-formaldehído alrededor de las micro- y nanogotas de disolvente
25 orgánico. De esta forma se obtienen micro- y nanocápsulas huecas con disolvente en su interior al cabo de unas 2 horas, las cuales contendrán compuestos fotocromicos si éstos se han disuelto inicialmente en la fase orgánica.

Variando los parámetros experimentales, se han podido preparar tres familias de cápsulas con tamaños diferentes que contienen en su interior disoluciones fotocromicas, tal y
30 como se ha determinado mediante medidas de microscopía electrónica y óptica:

- nanocápsulas, con diámetro entre 20 – 1000 nm (**figura 5**),
- microcápsulas pequeñas, con diámetro entre 1 – 100 μ m (**figura 6**),
- microcápsulas grandes, con diámetro entre 100 – 1000 μ m (**figura 7**).

En dichas cápsulas se han introducido disoluciones de un único fotocromo (Photorome I, ver **tabla 1**), dado que en el ejemplo anterior ya se ha demostrado la universalidad de la metodología que aquí se propone para cualquier tipo de fotocromo, independientemente de sus propiedades ópticas y mecanismo de interconversión entre sus dos estados. Las propiedades de las cápsulas resultantes han sido estudiadas de forma análoga a lo realizado en dicho ejemplo previo. Así, por un lado, medidas de microscopía electrónica y óptica han permitido establecer la estructura de tipo "core-shell" de esas cápsulas, que consisten en una corteza de melamina-formaldehído y una cavidad interna hueca (ver **figuras 5-7**). Por otro lado, la presencia de disolvente en el interior de las cápsulas se ha demostrado mediante compresión y rotura de las cápsulas de mayor tamaño, medidas de densidad relativa y medidas de resonancia magnética nuclear de protón.

La cinética de reversión térmica B→A de las disoluciones fotocromáticas de Photorome I en el interior de cápsulas de melamina-formaldehído ha sido caracterizada mediante medidas de espectroscopía de absorbancia transitoria. En este caso, nuestra atención no se ha centrado en investigar la dependencia del comportamiento fotocromático con el tamaño de las cápsulas, ya que este aspecto ha sido estudiado ampliamente en el ejemplo anterior. En cambio, se pretende comparar el comportamiento de los recubrimientos fotocromáticos preparados en base a las cápsulas con aquellos en que los fotocromos están directamente dispersados sin encapsular. Para ello se han realizado medidas de tres sistemas diferentes:

- capas poliméricas de PVA que contienen el fotocromo Photorome I dispersado directamente en su interior y que han sido depositadas por "drop-casting" sobre una superficie de vidrio,
- cápsulas de melamina-formaldehído de tamaño 1-1000 μm que contienen disoluciones de Photorome I en tolueno y que han sido depositadas directamente por "drop-casting" sobre una superficie de vidrio,
- capas poliméricas de PVA que contienen cápsulas de melamina-formaldehído de tamaño 1-1000 μm en cuyo interior se encuentran disoluciones de Photorome I en tolueno y que han sido depositadas directamente por "drop-casting" sobre una superficie de vidrio.

En la **tabla 3** se muestran los tiempos de semivida medidos para esos tres sistemas. De esos datos se pueden inferir las siguientes conclusiones:

- la cinética de reversión térmica B→A del fotocromo Photorome I es mucho más rápida en el interior de las cápsulas de melamina-formaldehído que cuando se halla

directamente dispersado en un entorno rígido como la capa polimérica de PVA, lo cual demuestra lo ventajoso de la encapsulación;

- la cinética de reversión térmica B→A del fotocromo Photorome I es similar tanto en el interior de cápsulas de melamina-formaldehído como en el interior de cápsulas de poliamida (ver **tabla 2**), lo que indica la generalidad de la metodología que se propone en esta patente en relación al material con el que se prepara la corteza de las cápsulas;
- la cinética de reversión térmica B→A del fotocromo Photorome I en el interior de cápsulas de melamina-formaldehído es independiente del medio en el que se encuentran dichas cápsulas, ya sea directamente depositadas sobre vidrio o dispersas en el interior de una matriz rígida de PVA;
- la dispersión de las cápsulas preparadas en el interior de matrices poliméricas rígidas permite obtener recubrimientos fotocromáticos con propiedades mecánicas adecuadas y cuya fotoactividad reproduce la observada para el fotocromo en disolución, esto es, que mantienen rápidas velocidades de interconversión B→A.

15

Muestra	t _½ (s)
Fotocromo disperso en PVA	> 74
Fotocromo en cápsulas de melamina-formaldehído	2.22
Fotocromo en cápsulas de melamina-formaldehído dispersas en PVA	2.30

Tabla 3: Tiempo de semivida del proceso B→A del fotocromo Photorome I en diversos medios a temperatura ambiente.

En conclusión, se puede afirmar que se han desarrollado diferentes familias de micro- y nanocápsulas que contienen en su interior distintos tipos de compuestos fotocromáticos y disolventes. Tal y como pretende esta invención, estudios posteriores de espectroscopía de absorbancia transitoria han demostrado que los fotocromos encapsulados interconvierten con una cinética similar a la observada para el mismo fotocromo en disolución, confirmando que la encapsulación de estos compuestos permite preservar sus propiedades sin que éstas se vean afectadas por la presencia de una matriz rígida exterior en la que se dispersan las cápsulas de fotocromo. Este comportamiento se ha observado para diversos tipos de cápsulas (tamaño, material de la corteza), fotocromos, disolventes y matrices rígidas, lo que demuestra la universalidad de la metodología que se propone en esta invención. Ello permite la preparación

de todo tipo de recubrimientos fotocromicos basados en la encapsulaci3n de disoluciones de los sistemas de inter3s y su posterior dispersi3n en matrices polim3ricas r3gidas.

REIVINDICACIONES

- 1.- Recubrimiento con propiedades fotocromicas aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas, estando formado dicho recubrimiento por una matriz polimérica depositada sobre una superficie de interés, en la que están incorporados unos compuestos fotocromicos, caracterizado porque dichos compuestos fotocromicos están encapsulados en el interior de unas micro y/o nanocápsulas huecas y estancas, disueltos en un disolvente líquido no reactivo con la pared o corteza de la cápsula, estando dichas micro y/o nanocápsulas dispersadas en el interior de dicha matriz polimérica.
- 2.- Recubrimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque los compuestos fotocromicos están escogidos de un grupo que comprende espiroxazina, azobencenos, o cromenos.
- 3.- Recubrimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque comprende cápsulas que encapsulan uno o más sistemas fotocromicos distintos, de manera que dichos sistemas absorben a diferentes longitudes de ondas.
- 4.- Recubrimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque dicha corteza se escoge entre un material orgánico, inorgánico o híbrido.
- 5.- Recubrimiento según la reivindicación 4, caracterizado porque dicha corteza es de poliamida o de melamina y formaldehido.
6. Recubrimiento, según la reivindicación 1, caracterizado porque la matriz polimérica dentro de la cual se hallan dispersadas las cápsulas con disoluciones fotocromicas puede ser orgánica, inorgánica o híbrida y de un grupo que comprende polivinil alcohol, polivinil acetato o poliestireno.
- 7.- Recubrimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las cápsulas tienen un tamaño micrométrico comprendido entre 1 y 10000 micrómetros.
- 8.- Recubrimiento según la reivindicación 1 caracterizado porque las cápsulas tienen un tamaño nanométrico comprendido entre 20 y 1000 nanómetros.

9.- Método de obtención de un recubrimiento con propiedades fotocromicas aplicable a artículos ópticos y superficies acristaladas, caracterizado porque comprende la encapsulación de unos compuestos fotocromicos en unas micro- y/o nanocápsulas huecas y estancas, en disolución en un disolvente líquido no reactivo con el compuesto fotocromico y con la pared o
5 corteza de la cápsula, procediendo a la dispersión de dichas cápsulas en una matriz polimérica depositada sobre una superficie de interés.

10.- Uso de uno o más compuestos fotocromicos según reivindicaciones de la 1 a la 8, disueltos en un disolvente líquido no reactivo y encapsulados en el interior de unas micro y/o
10 nanocápsulas huecas y estancas y posteriormente dispersados en el interior de una matriz polimérica, para recubrir superficies de artículos ópticos, superficies acristaladas, en particular para tinción transitoria.

11.- Uso, según la reivindicación 10, caracterizado porque dichas micro cápsulas tienen
15 un tamaño entre 1 y 10000 micrómetros.

12.- Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque dichas nano cápsulas tienen un tamaño entre 20 y 1000 nanómetros.

13.- Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque dicho artículo óptico es una lente.
20

14.- Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha superficie acristalada es transparente o translucida.
25

15.- Uso según la reivindicación 10, caracterizado porque dicha superficie acristalada es reflectante y apta para ser utilizada como espejo.

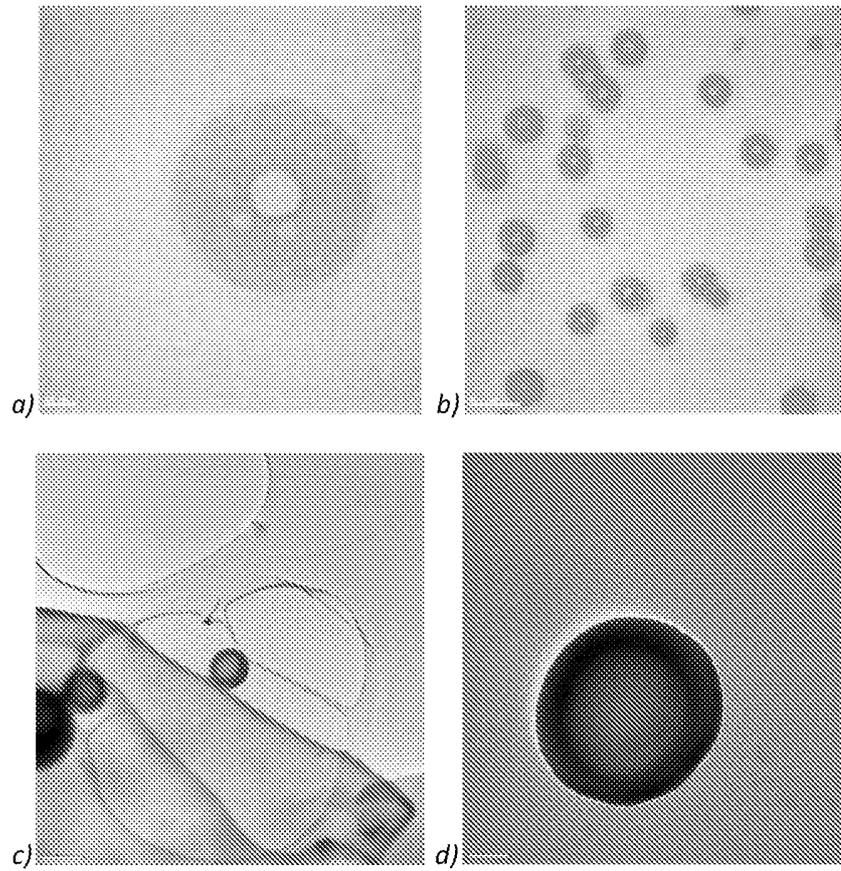


Figura 1

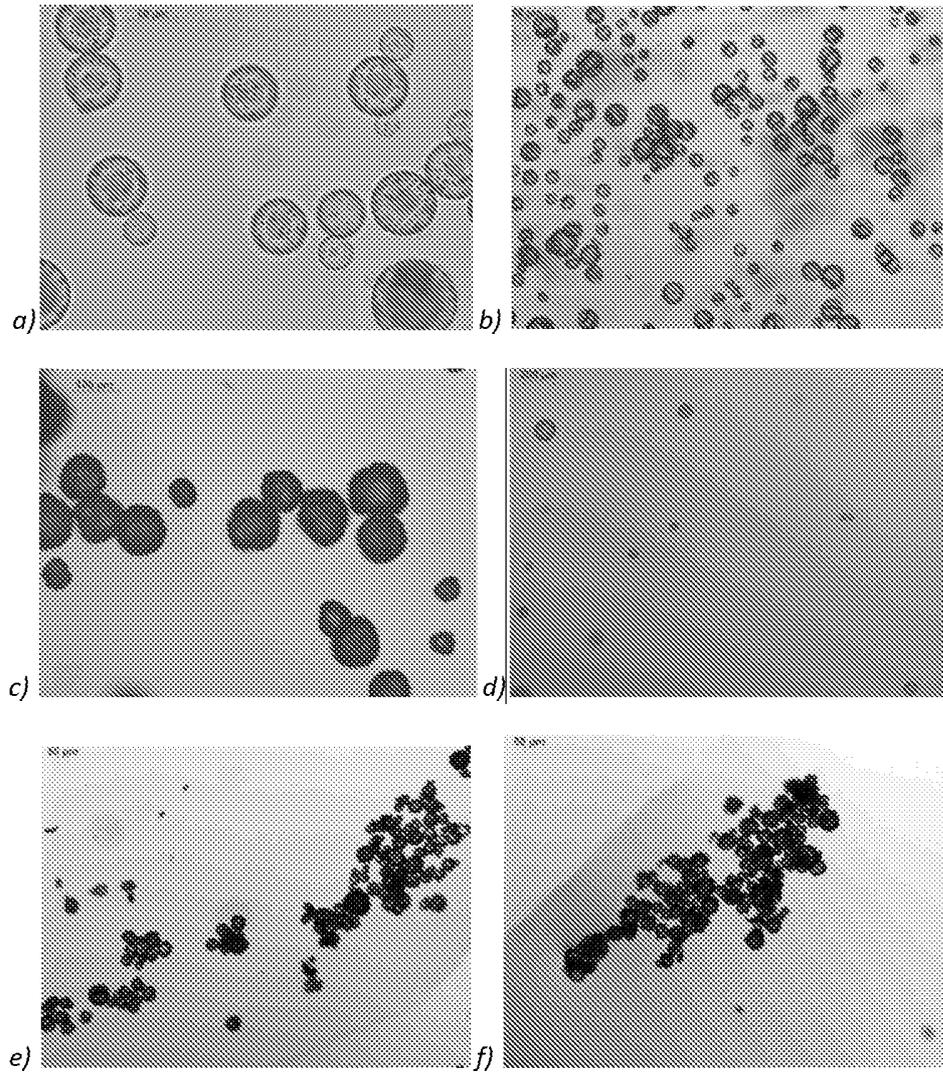


Figura 2

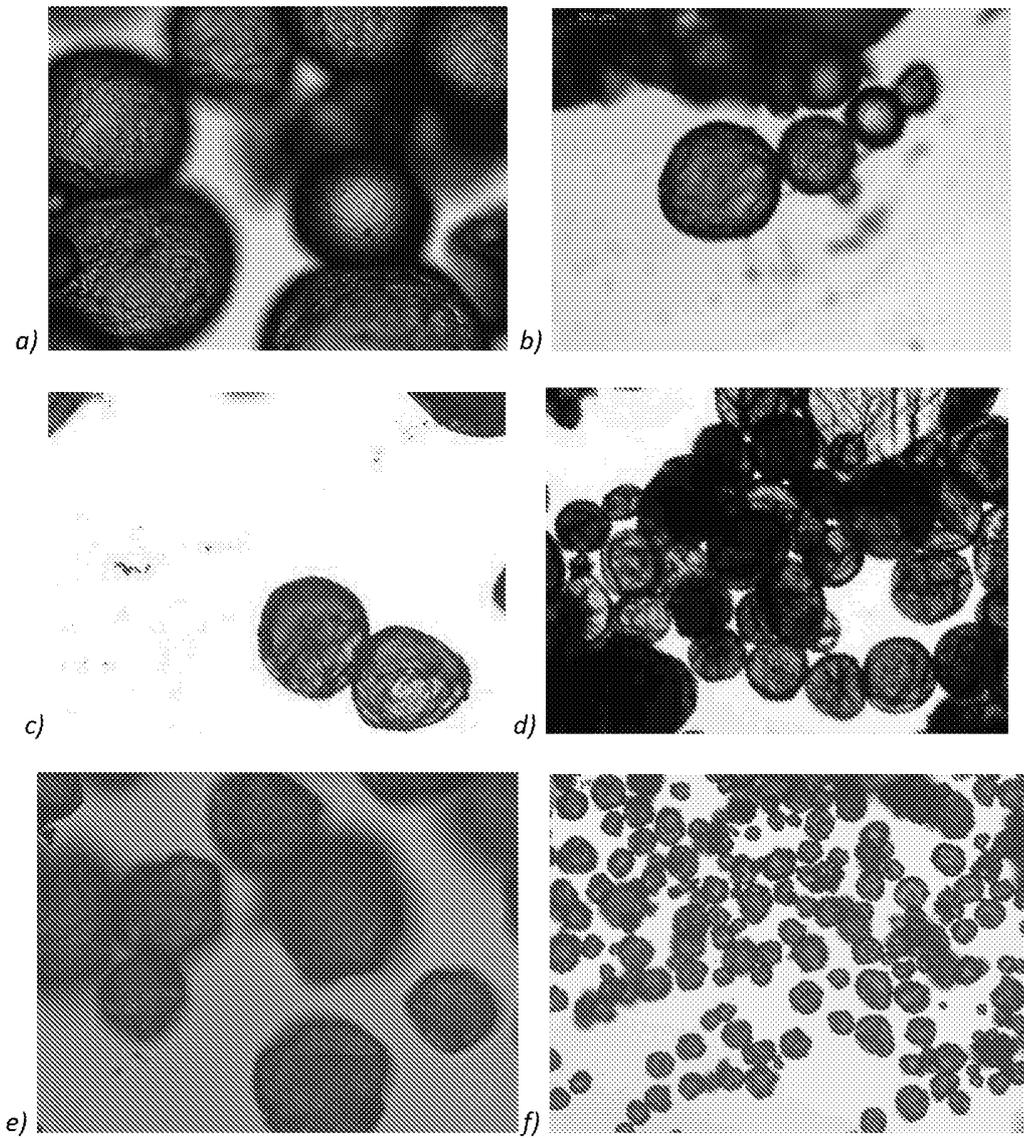


Figura 3

Photorome I

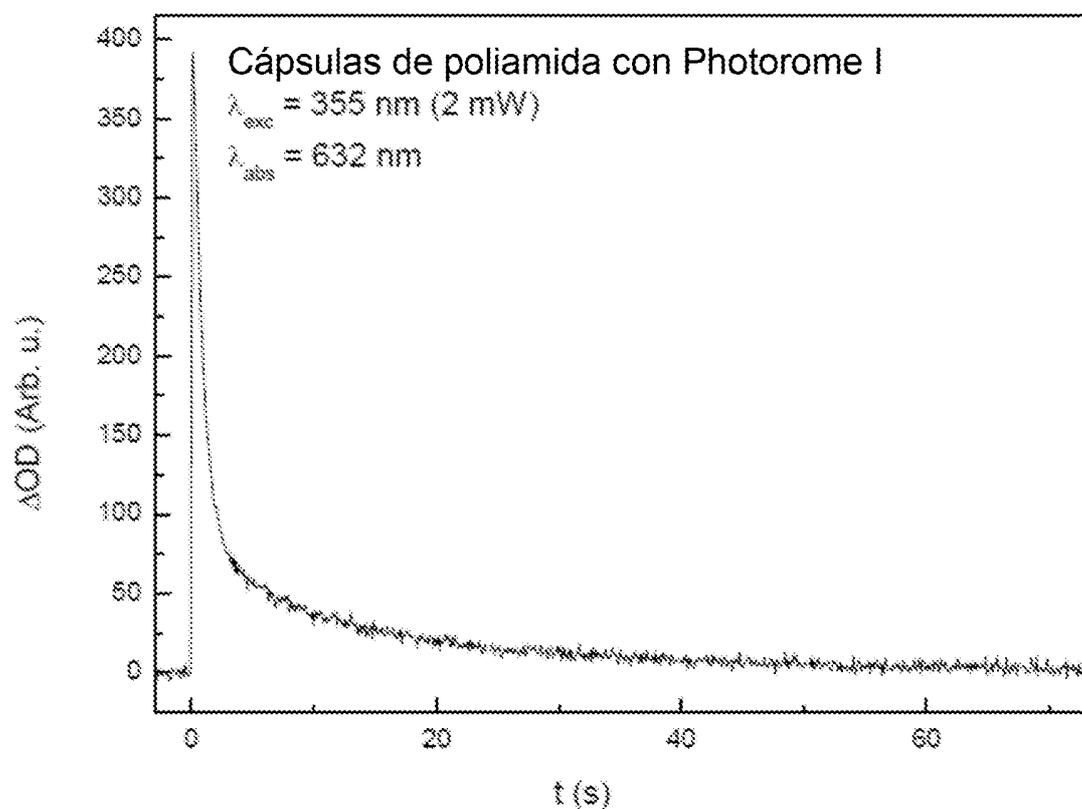
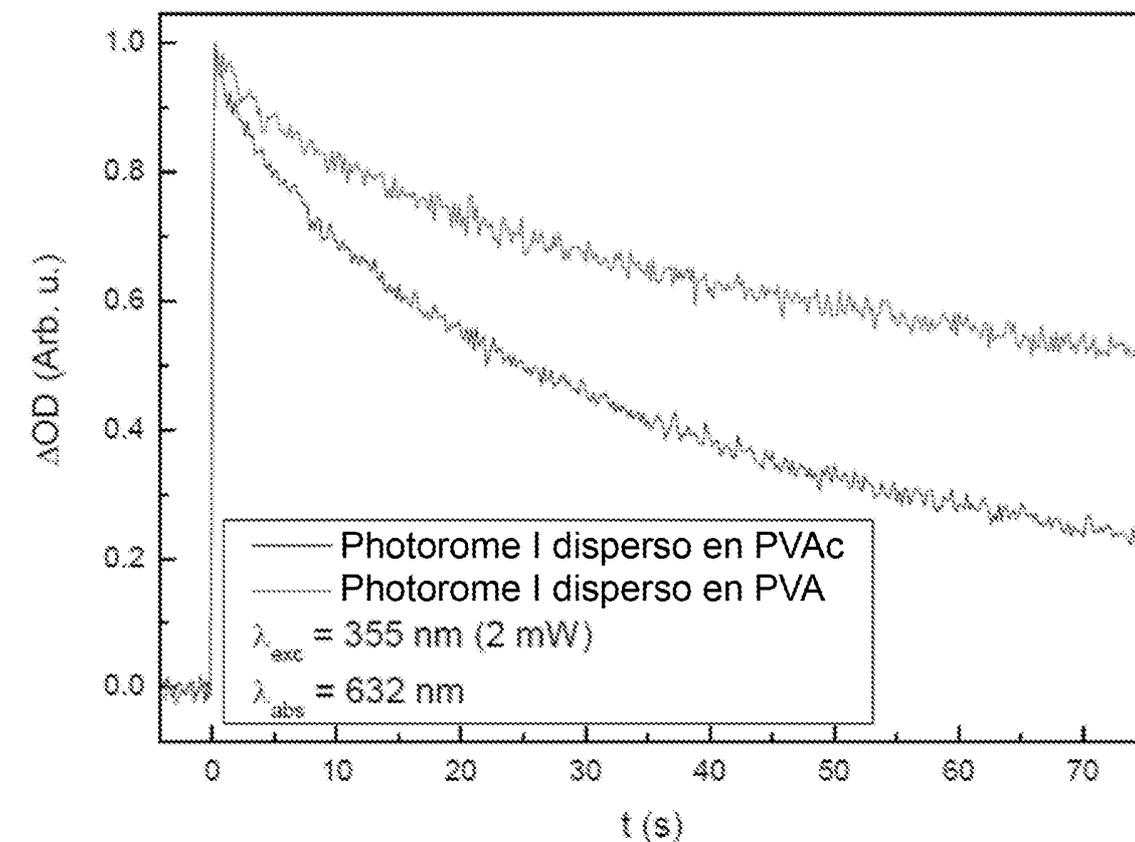


Figura 4

Photorome III

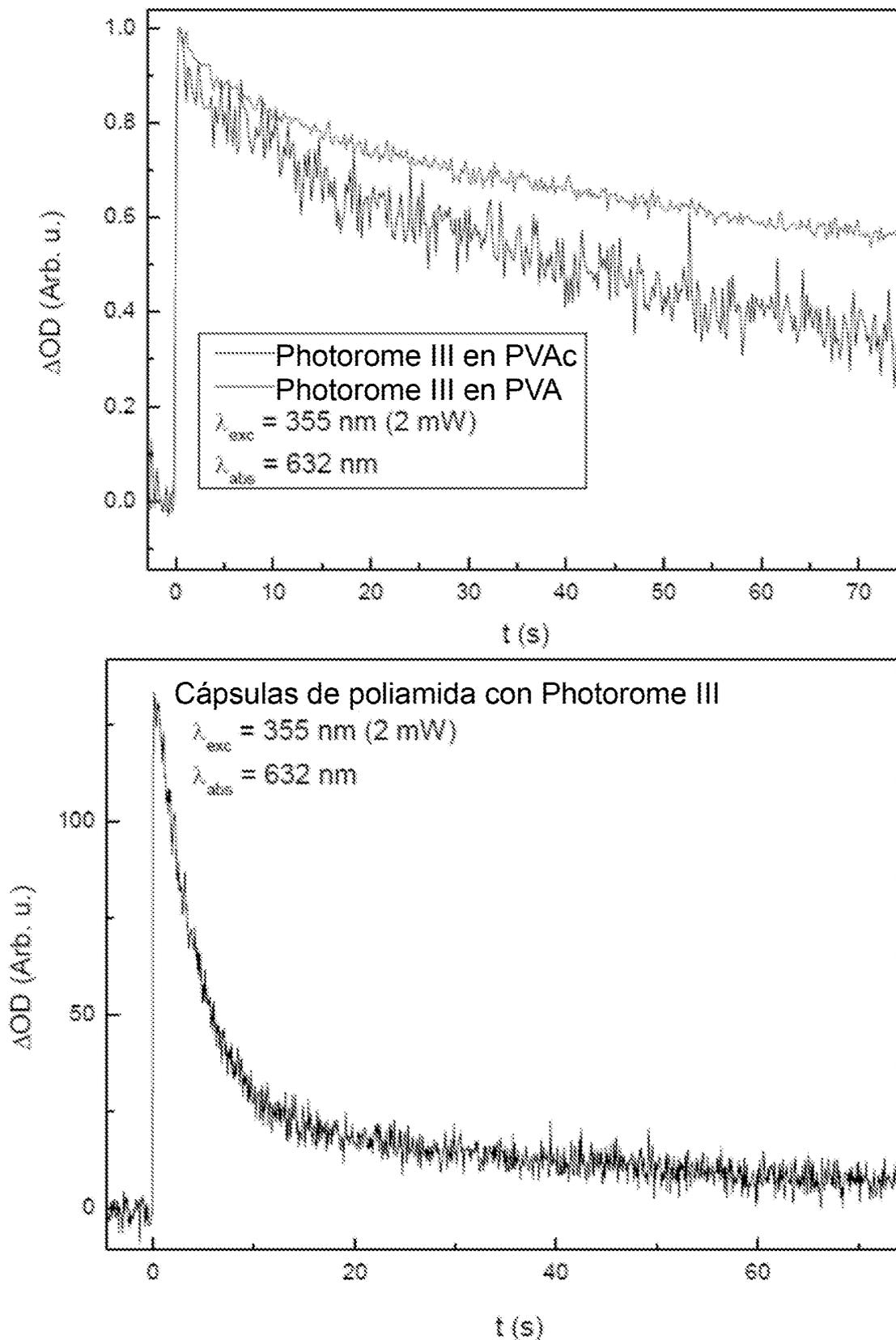
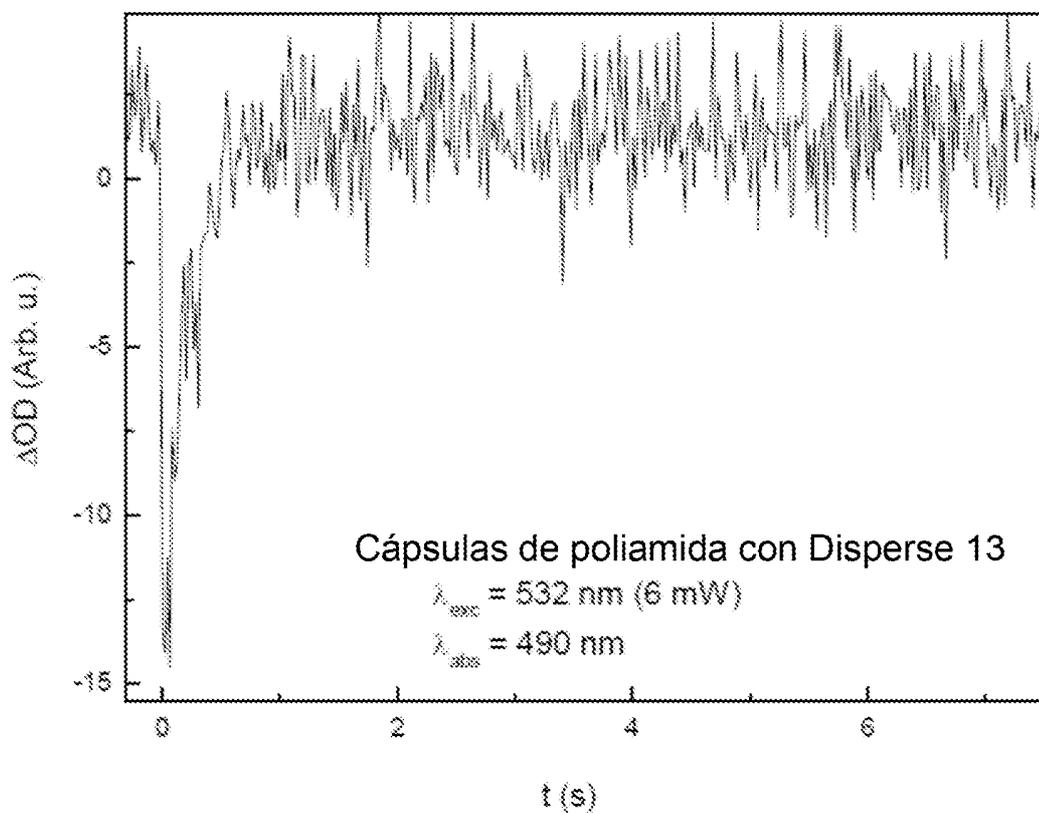
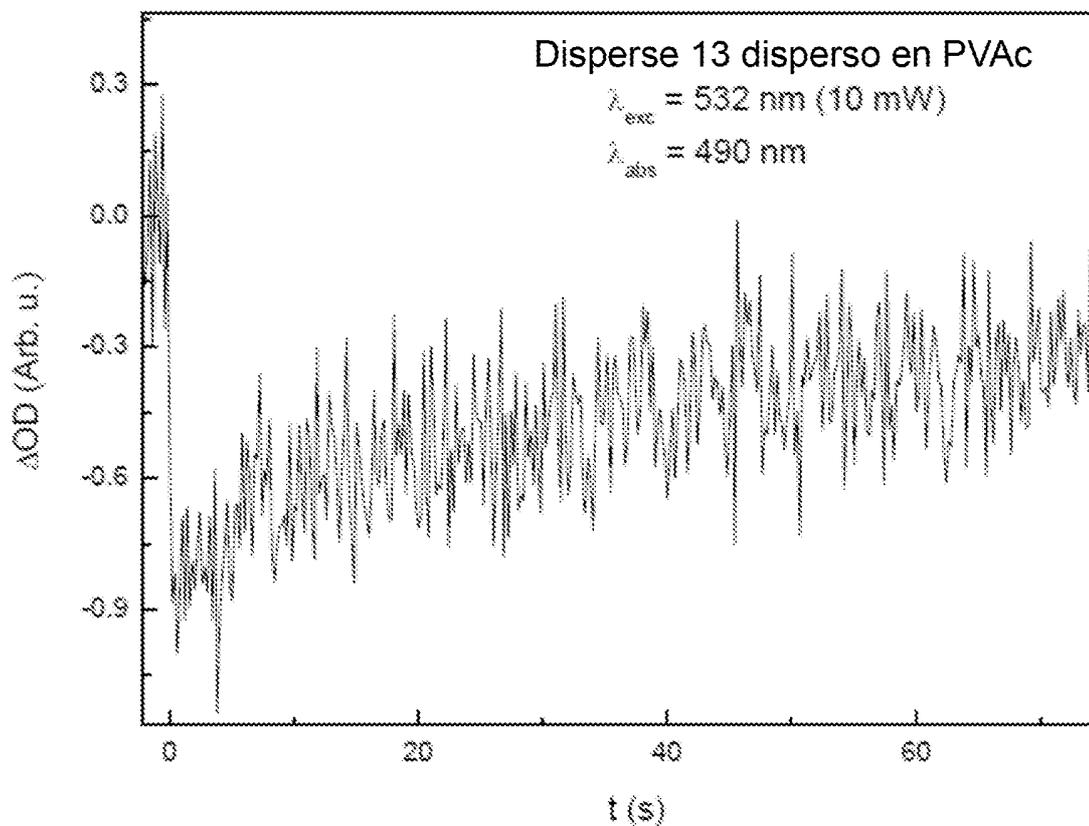


Figura 4 (continuación 1)

6/9

Disperse Red 13**Figura 4** (continuación 2)

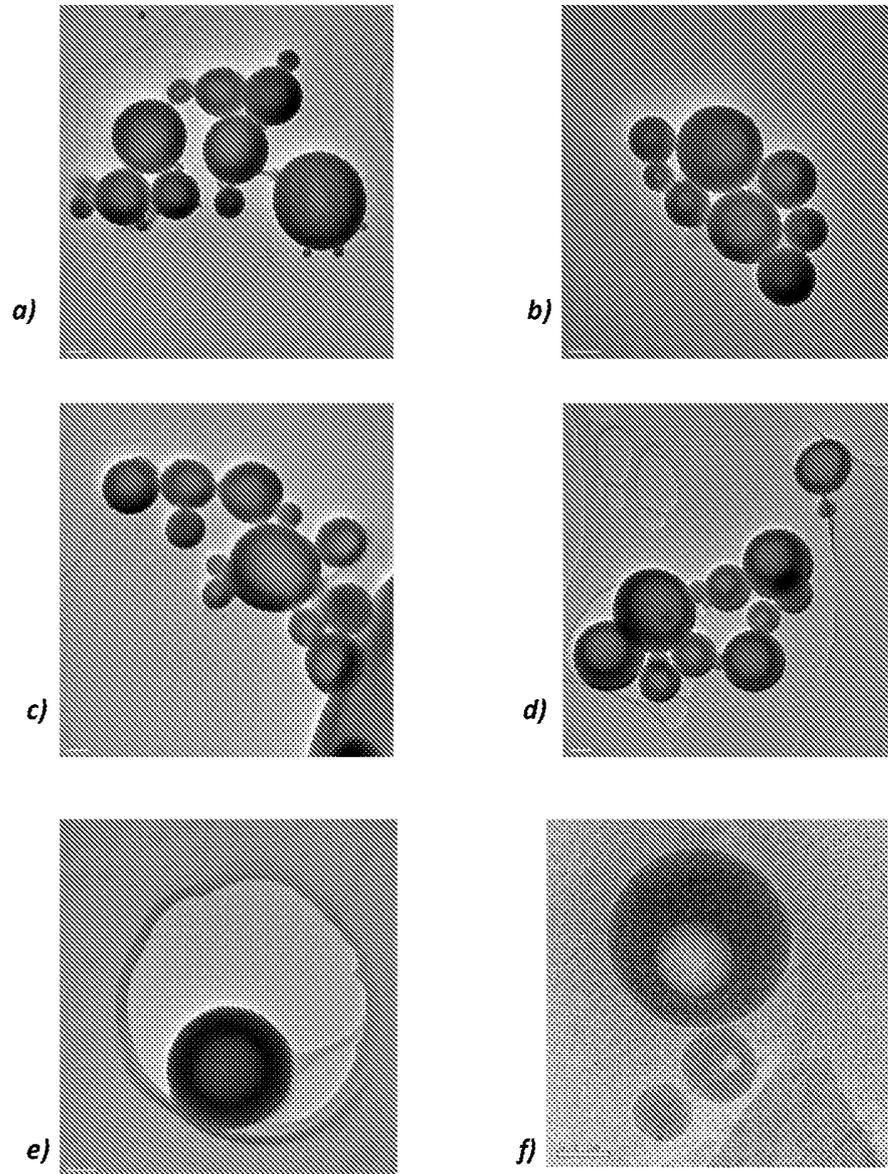


Figura 5

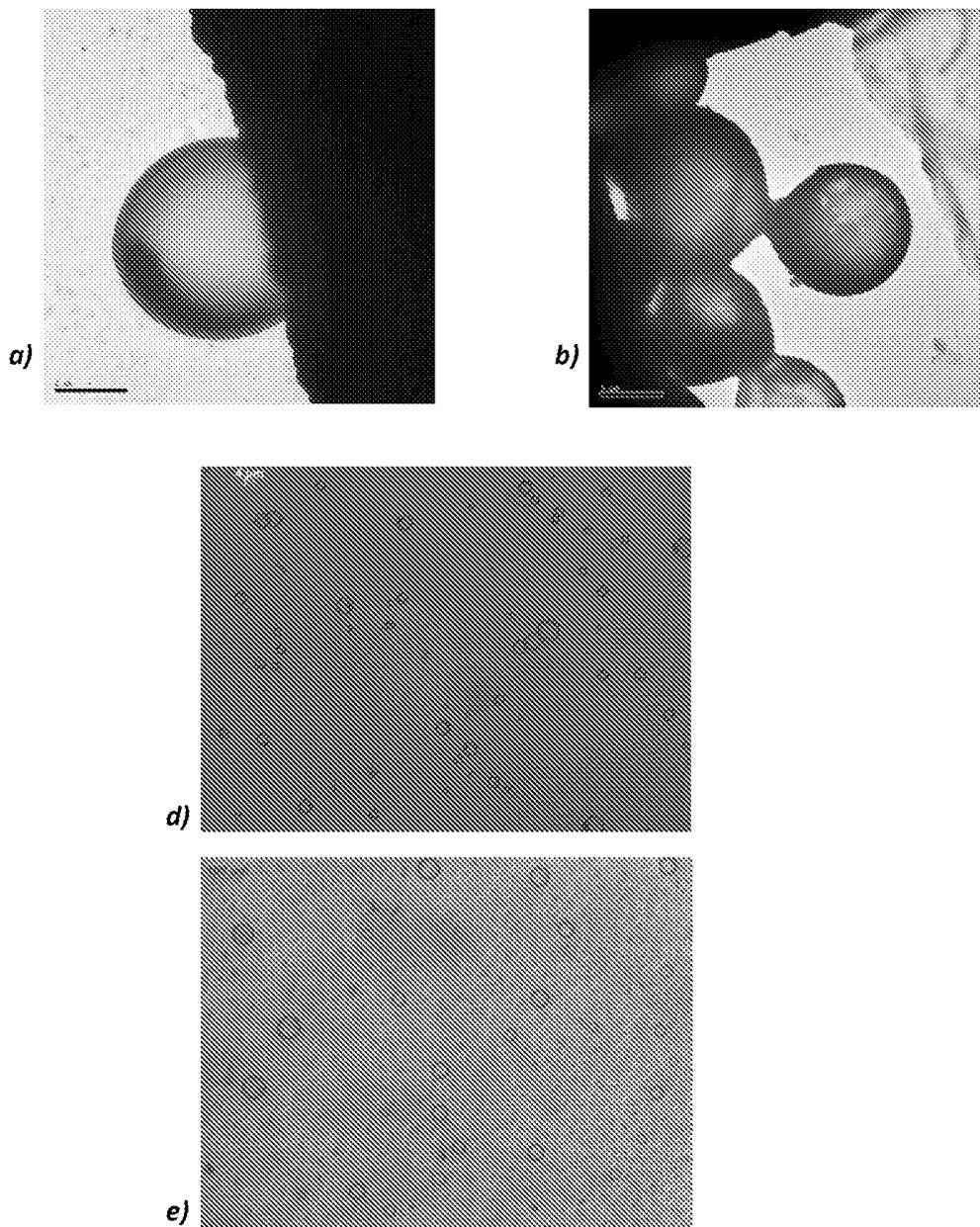


Figura 6

9/9

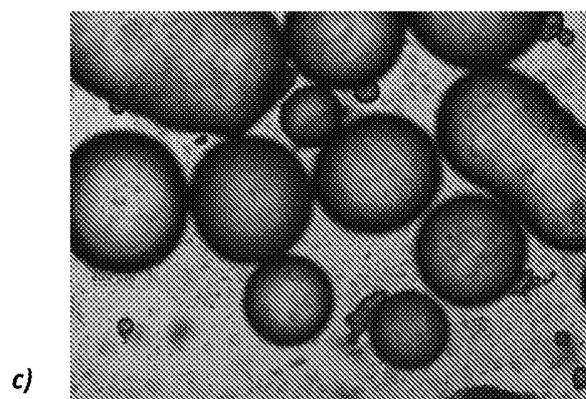
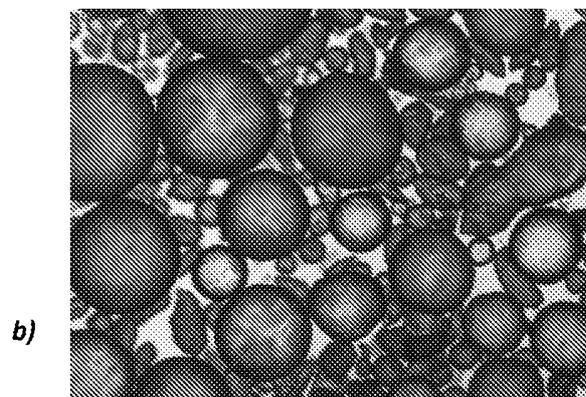
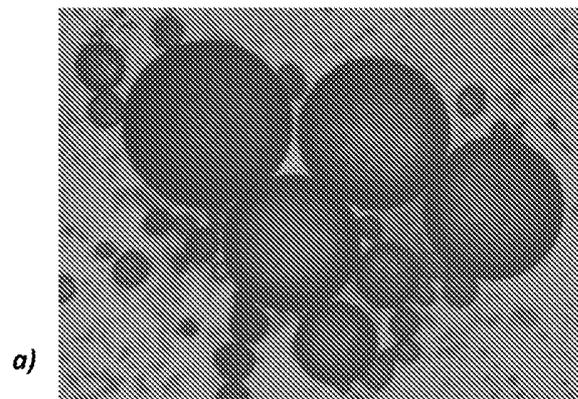


Figura 7

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070132

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

B01J13/16 (2006.01)

G02B5/23 (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

B01J, G02B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2003086978 A1 (KIM EUN KYOUNG ET AL.) 08/05/2003, abstract; paragraphs [0019-0023].	1-14
A	US 2003030040 A1 (LUTHERN JOHN JOSEPH ET AL.) 13/02/2003, abstract; paragraphs [0019-0020].	1-14
A	US 2011082035 A1 (MORIMITSU KENTARO ET AL.) 07/04/2011, abstract; figure 3.	1-14

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

<p>* Special categories of cited documents:</p> <p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.</p> <p>"E" earlier document but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
--	--

Date of the actual completion of the international search
24/06/2013

Date of mailing of the international search report
(26/06/2013)

Name and mailing address of the ISA/
OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)
Facsimile No.: 91 349 53 04

Authorized officer
M. García Poza

Telephone No. 91 3495568

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2013/070132

Information on patent family members

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US2003086978 A1	08.05.2003	KR20030024335 A KR100482654B B1	26.03.2003 13.04.2005
----- US2003030040 A1	----- 13.02.2003	----- NONE	----- -----
----- US2011082035 A1	----- 07.04.2011	----- US8236466 B2	----- 07.08.2012
-----	-----	-----	-----

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2013/070132

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

B01J13/16 (2006.01)

G02B5/23 (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

B01J, G02B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

EPODOC, INVENES, WPI

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	US 2003086978 A1 (KIM EUN KYOUNG ET AL.) 08/05/2003, resumen; párrafos [0019-0023].	1-14
A	US 2003030040 A1 (LUTHERN JOHN JOSEPH ET AL.) 13/02/2003, resumen; párrafos [0019-0020].	1-14
A	US 2011082035 A1 (MORIMITSU KENTARO ET AL.) 07/04/2011, resumen; figura 3.	1-14

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:

"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.

"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.

"L" documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).

"O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.

"P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.

"T" documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.

"X" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.

"Y" documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.

"&" documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
24/06/2013

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
26 de junio de 2013 (26/06/2013)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)

Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado

M. García Poza

Nº de teléfono 91 3495568

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

PCT/ES2013/070132

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US2003086978 A1	08.05.2003	KR20030024335 A KR100482654B B1	26.03.2003 13.04.2005
----- US2003030040 A1	----- 13.02.2003	----- NINGUNO	-----
----- US2011082035 A1	----- 07.04.2011	----- US8236466 B2	----- 07.08.2012
-----	-----	-----	-----