

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

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de publicación internacional
WO 2017/191346 A1

(43) Fecha de publicación internacional
09 de noviembre de 2017 (09.11.2017) **WIPO | PCT**

(51) Clasificación internacional de patentes:

G02B 5/23 (2006.01) *C09D* 5/26 (2006.01)

G02F 1/23 (2006.01) *C09K* 9/02 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2017/070264

(22) Fecha de presentación internacional:

28 de abril de 2017 (28.04.2017)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201630572 03 de mayo de 2016 (03.05.2016) ES

(71) Solicitantes: FUNDACIÓ INSTITUT CATALÀ DE NANOCIÈNCIA I NANOTECNOLOGIA [ES/ES]; Cam-

pus UAB - Edificio ICN2, 08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; Serrano, 117, 28006 MADRID (ES). **FUTURECHROMES, S.L.** [ES/ES]; Corcega 516 Bis - Segundo Primera, 08025 Barcelona (ES).

(72) Inventores: **RUIZ MOLINA, Daniel**; Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2), Campus UAB - Edificio ICN2, 08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **ROSCINI, Claudio**; Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2), Campus UAB - Edificio ICN2, 08193 Bellaterra (Barcelona) (ES). **JULIÀ LÓPEZ, Alex**; Institut Català de Nanociència i Nanotecnologia (ICN2), Campus UAB - Edificio ICN2, 08193 Bellaterra (Barcelona) (ES).

(74) Mandatario: **UNGRÍA LÓPEZ, Javier**; Avda. Ramón y Cajal, 78, 28043 MADRID (ES).

(54) Title: FILM MADE OF A POLYMERIC MATERIAL HAVING THERMO-PHOTOCHROMIC PROPERTIES FOR CONTROLLING THE COLOUR OF GLAZED SURFACES AND PLASTIC MATERIALS

(54) Título: PELÍCULA DE MATERIAL POLIMÉRICO CON PROPIEDADES TERMO-FOTOCROMICAS PARA REGULACIÓN DEL COLOR DE SUPERFICIES ACRISTALADAS Y MATERIALES PLÁSTICOS

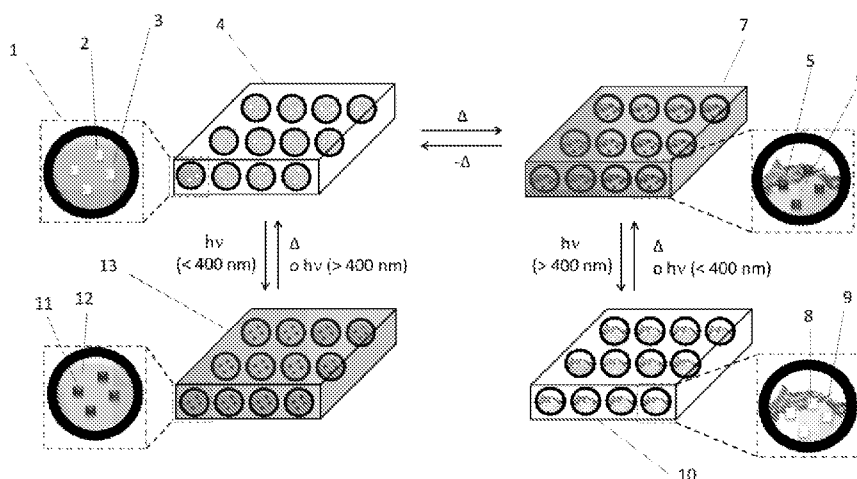


FIG. 1

(57) Abstract: The invention relates to a film made of a polymeric material having thermo-photochromic properties, comprising micrometre and/or nanometre-sized capsules that are embedded and deposited such that they are homogeneously dispersed in the structure thereof, with said capsules being formed by a solid wall made of a polymer that is different to the polymer of the film, containing a dispersion inside made of at least one T-type photochromic compound selected within the group comprising spiropyrans, spirooxazines, chromenes and any combination thereof, in a phase changing liquid material of the non-volatile acid type which interacts with the photochrom according to the temperature. As a result of its properties, this film has multiple uses as a material for coating surfaces to be provided with the colour-changing photochromic properties, such as whiteboards, device screens, advertising surfaces, vehicles



WO 2017/191346 A1

(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, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, 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, SA, 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*): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, 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, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

Publicada:

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

and glass or plastic surfaces in general.

(57) **Resumen:** La invención se refiere a una película de material polimérico con propiedades termo-fotocrómicas que comprende cápsulas de tamaño micrométrico y/o nanométrico embebidas y depositadas de forma homogéneamente dispersa en su estructura, dichas cápsulas estando formadas por una pared sólida de un polímero diferente al polímero de la película que contiene en su interior una dispersión de al menos un compuesto fotocrómico del tipo-T que es seleccionado dentro del grupo compuesto por espiropiranos, espiroxacinas, crómenos y cualquier combinación de los mismos, en un material líquido de cambio de fase de tipo ácido no volátil que interacciona con el fotocromo en función de la temperatura. Esta película, gracias a sus propiedades, tiene múltiples utilidades como material de recubrimiento de superficies a las que se desea conferir las propiedades fotocrómicas de cambio de color, como son pizarras, pantallas de dispositivos, superficies publicitarias, vehículos y superficies de cristal o de plástico en general.

DESCRIPCIÓN

PELÍCULA DE MATERIAL POLIMÉRICO CON PROPIEDADES TERMO-FOTOCROMICAS PARA REGULACIÓN DEL COLOR DE SUPERFICIES ACRISTALADAS Y MATERIALES PLÁSTICOS

5

Objeto y sector técnico de la invención

La invención hace referencia a un film polimérico o película de un polímero del tipo de los que se utilizan en lugares en que se requiere la protección a la luz solar/natural, para la fabricación de dispositivos de memoria mediante efecto foto-termocrómico y pantallas/pizarras en que la imagen se produce mediante un puntero láser de luz visible.

Antecedentes de la invención

Los materiales fotocromicos se usan en aquellas aplicaciones en que se quiere regular la cantidad de luz que atraviesa una determinada superficie. Algunos ejemplos son las gafas fotocromicas y las ventanas inteligentes. En estas aplicaciones, la capa fotocromica se colorea (oscurece) cuando es atravesada por luz ultravioleta, actuando de filtro a la radiación visible. En ausencia de radiación UV, la capa fotocromica vuelve espontáneamente por reacción térmica al estado transparente no coloreado. Este proceso es reversible y se define como fotocromismo directo o positivo. Por otra parte, existen sistemas en que el fotocromo se encuentra en el estado coloreado en la oscuridad y se decolora en presencia de radiación solar (componente visible). Este proceso se define como fotocromismo reverso o negativo. El fotocromismo negativo puede usarse principalmente para dispositivos de memoria, sistemas de grabación y de almacenamiento de información y datos. El fotocromismo directo se consigue generalmente dispersando las moléculas de fotocromos en matrices o disolventes no polares. Las matrices poliméricas como polimetilmetacrilato, policarbonatos, poliestirenos y similares, comúnmente usados en las aplicaciones con fotocromos (gafas, viseras de cascos, etc.) presentan fotocromismo directo. En cambio, en gel de sílice o polisiloxanos con bajo porcentaje de fase orgánica, en disolventes ácidos o muy polares y en sistemas capaces de formar complejos (metales) con el grupo fenóxido de la especie merocianínica del fotocromo, se favorece el fotocromismo reverso. En definitiva, las matrices en las que se dispersan los fotocromos generalmente favorecen, o bien el fotocromismo directo, o bien el fotocromismo reverso. En algunos sistemas, como por ejemplo los polisiloxanos o geles de sílice con alto contenido de fase orgánica, pueden presentar simultáneamente fotocromismo reverso y directo según la longitud de onda a la que son irradiados. Sin embargo, en estos sistemas no se puede

obtener una interconversión (*switching*) reversible de fotocromismo directo a reverso, y los dos tipos de fotocromismo compiten el uno con el otro (*J. Phys. Chem.* 1988, 92, 4734; *Chem. Soc. Rev.*, 2011, 40, 672; *Chem. Abstr.* 1970, 72, 127256; *J. Mater. Chem.*, 1997, 7, 61; *J. Phys. Chem.*, 1996, 100, 9024). Las matrices de gel de sílice, por tanto, pueden ser

5 preparadas para que la misma molécula de fotocromo presente fotocromismo directo o reverso. No obstante, la interconversión comentada anteriormente no es posible en estos sistemas. Otro sistema que permite que la misma molécula de fotocromo presente, en condiciones distintas, fotocromismo directo o reverso, se basa en la presencia o ausencia de un agente complejante, como metales (*Dyes and Pigments*, 2008, 76, 832; *J. Org. Chem.*

10 2002, 67, 2223; *J. Org. Chem.*, 2001, 66; *J. Phys. Chem. B* 2004, 108, 11942; *J. Photochem. & Photobi. A: Chemistry*, 2011, 222, 236), de la forma merocianínica de los fotocromos. En ausencia del agente complejante, el sistema presenta fotocromismo directo, mientras que en su presencia se produce el fotocromismo reverso. Con este sistema el fotocromo puede pasar de fotocromismo directo a reverso simplemente añadiendo el agente complejante. No

15 obstante, para volver a fotocromismo directo se requiere eliminar el agente complejante del sistema, lo cual implica usar técnicas de separación y purificación. Además, debe tenerse en cuenta que el sistema está descrito sólo en fase líquida, lo cual no permitiría preparar un film polimérico como el que se describe en la presente invención.

20 Una interconversión totalmente reversible entre fotocromismo directo y reverso ha sido descrita en disolución de fotocromos en disolventes volátiles o en disolución acuosa, donde la variación de pH mediante adición de un ácido o una base estabiliza la forma coloreada o incolora, respectivamente, del fotocromo dando lugar a fotocromismo reverso o directo (*J. Am. Chem. Soc.* 2001, 123, 4651, *Chem. Lett.* 2014, 43, 281; *J. Photochem. & Photobi. A: Chemistry*, 2007, 191, 114). Análogamente al caso anterior, este sistema ha sido descrito

25 solo en disolución y con disolventes/ácidos volátiles, por tanto no podría ser usado como film polimérico para dispositivos que presenten fotocromismo reverso o directo según la necesidad. Además, el cambio de fotocromismo se obtiene cada vez mediante adición de los componentes que inducen un cambio en el pH (ácido o bases) del medio. Esto llevaría a

30 una acumulación de material en el sistema fotocrómico y sería incompatible con su uso como dispositivo basado en un film polimérico.

En la solicitud de patente EP1473592 A1 se describe un sistema donde films compuestos por microcápsulas poliméricas que contienen un ácido con un fotocromo de tipo P se

35 emplean para retener (manteniendo el ácido contenido en las cápsulas en forma sólida) o no

(fundiendo el ácido) el color del fotocromo en presencia de radiación visible. Este sistema se ha desarrollado para la generación de imágenes en pantallas. El cambio de fase del ácido contenido en las microcápsulas sólo favorece o desfavorece la decoloración del fotocromo bajo radiación con luz visible.

5

En la presente tecnología, la película o film basa el cambio de fotocromismo en un cambio reversible de pH. Este cambio de pH se consigue simplemente fundiendo o solidificando el ácido que contiene la molécula de fotocromo en el interior de las cápsulas. Este proceso se obtiene mediante un cambio de temperatura alrededor del punto de fusión del material de cambio de fase y no necesita la adición de agentes externos como agentes complejantes, ácidos o bases. Cuando el material de cambio de fase ácido está por debajo de su punto de fusión, el fotocromo queda en una matriz sólida en la que reacciones ácido-base no puede tener lugar. El isómero estable del fotocromo corresponde a la forma *spiro*, cerrada e incolora. Al someter el sistema a radiación ultravioleta, el fotocromo se colorea formando la especie metaestable merocianínica coloreada que, al cesar la radiación, decolora formando la especie incolora. Al alcanzar la temperatura de fusión del material de cambio de fase, el ácido funde e interacciona con el fotocromo transfiriéndole el protón y estabilizando así la forma abierta, merocianínica y coloreada del fotocromo. En estas condiciones, al irradiar con luz visible, el fotocromo decolora generando la especie metaestable cerrada e incolora, que al cesar la radiación, vuelve a formar la especie coloreada. Esto asegura que el dispositivo pueda mostrar reversiblemente fotocromismo reverso o directo sin adición ni acumulación de material externo.

En la presente invención, el cambio de fase del solvente ácido contenido en las cápsulas fotocromicas, como consecuencia de una variación de temperatura, induce la formación/desaparición reversible del color del fotocromo (propiedad termocrómica). Además, según el estado del fotocromo (coloreado/decolorado) el sistema puede ser sometido a radiación específica para conseguir fotocromismo reverso o directo. La interconversión para pasar de fotocromismo directo a reverso y viceversa se consigue mediante un cambio de temperatura y dado que la interconversión genera un cambio de color el film tiene también propiedades termocrómicas.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere a una película polimérica o film de un polímero de recubrimiento de superficies con propiedades fotocromicas, que comprende cápsulas de

tamaño micrométrico y/o nanométrico embebidas y depositadas de forma homogéneamente dispersa en su estructura, dichas cápsulas estando formadas por una pared polimérica sólida diferente al polímero del film que contiene en su interior una dispersión de al menos un compuesto fotocromico del tipo-T, seleccionado dentro del grupo compuesto por
5 espiropiranos, espiroxacinas, cromenos y cualquier combinación de los mismos, en un material líquido de cambio de fase de tipo ácido no volátil, que interacciona con el fotocromo en función de la temperatura.

Como material de cambio de fase de tipo ácido se entiende, en esta precisa aplicación, un
10 material que puede tener dos fases distintas intercambiables por la temperatura y que la fase líquida (obtenida por encima de su punto de fusión) actúa como ácido. En esta definición entran los siguientes medios: ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos fosfónicos, alcoholes no volátiles, fenoles y polialquilsiloxanos con grupos hidróxidos en sus terminaciones.

15 Por cápsulas de tamaño micrométrico debe entenderse aquellas que presentan un tamaño medio comprendido entre 101 nm y 1000 micras, incluidos ambos límites, mientras que por cápsulas de tamaño nanométrico se entiende aquellas que presentan un tamaño medio comprendido entre 10 y 100 nanómetros, incluidos ambos límites.

20 La corteza o pared de las cápsulas puede ser de cualquier material polimérico orgánico o inorgánico. Ejemplos de polímeros orgánicos para la corteza son el poliestireno, poliaminas, poliureas, poliuretanos, polimetilmetacrilato (PMMA) o polisulfonas (PES), entre otros, aunque las posibilidades no están limitadas a estos polímeros. Las cortezas inorgánicas
25 podrían estar hechas por gel de sílice obtenido por la polimerización de monómeros de ortosilicatos de tetraalquilo. En los casos más preferidos, la corteza o pared de las cápsulas está hecha de polimetilmetacrilato (PMMA) o polisulfonas (PES).

Como se ha comentado, los fotocromos requeridos para esta tecnología son seleccionados
30 del grupo formado por la familia de espiropiranos y/o espiroxacinas y/o cromenos. Es decir, los fotocromos pueden usarse individualmente o en combinación para conseguir un color resultante definido. Los fotocromos de la familia de los espiropiranos pueden ser preferiblemente seleccionados del grupo compuesto por 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitro-
35 spiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina], 1',3',3'-Trimetil-6-nitrospiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina], 1',3',3'-Trimetilspiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina] y 8-Metoxi-1',3',3'-

trimetilspiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina]; mientras que los fotocromos de la familia de las espiroxacinas pueden ser preferiblemente seleccionados entre 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol2,3'-[3H]nafto[2,1-b][1,4]oxacina] y 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol-2,3'-[3H]fenantro[9,10-b](1,4)oxacina].

5

El material líquido de cambio de fase, también llamado para abreviar en esta memoria medio ácido, contenido en la cápsula, en el que están dispersos los fotocromos y que permite la formación del color dentro las cápsulas cuando interacciona con los mismos, es seleccionado dentro del grupo formado por ácidos carboxílicos alifáticos, ácidos fosfónicos, fenoles, alcoholes no volátiles y alternativamente polialquilsiloxano que terminan con grupos hidróxidos. Como ácido puede usarse un ácido con un número de carbonos superior a 7, es decir seleccionado dentro del grupo compuesto por ácido heptanóico, octanóico, nonanóico, decanóico, undecanóico, dodecanóico y cualquier ácido con un número de carbonos superiores a 12. También podrían usarse los ácidos fosfónicos como son los seleccionados dentro del grupo compuesto por el ácido decil fosfónico, dodecil fosfónico, hexadecil fosfónico y octadecil fosfónico. Como alcohol no volátil puede usarse cualquier alcohol con un número de carbonos superior a 8, es decir 1-nonanol, 1-decanol, 1-undecanol y cualquier alcohol con un número de carbonos superiores a 11. Como polialquilsiloxanos pueden usarse aquellos que tienen terminaciones de hidróxidos como por ejemplo el poli(dimetil-co-difenilsiloxano) con grupo hidróxido en sus terminaciones.

El punto de fusión del medio ácido en el que están dispersos los fotocromos es clave para conseguir un tipo de fotocromismo u otro (positivo o negativo). Así, de manera preferente, el punto de fusión del medio solvente ácido está comprendido entre -15 °C (que es el más bajo, correspondiente al 1-octanol) y 95 °C (el más alto, mostrado por ejemplo por el ácido octadecil fosfónico), temperatura por debajo de la cual se consigue el fotocromismo positivo y por encima de ella el fotocromismo negativo; en general, el punto de fusión del medio solvente ácido establece la temperatura de interconversión entre fotocromismo directo y reverso.

30

El medio ácido, en su fase líquida, interacciona con el fotocromo mediante una transferencia de protón al mismo, el cual, una vez recibido este protón, isomeriza hacia la forma abierta, merocianínica protonada, coloreada que se convierte en la forma más estable. Cuando el medio ácido está en la fase sólida (por debajo de su punto de fusión), solo actúa como matriz para el fotocromo que, debido a la falta de transferencia de protón, mantiene como

35

forma estable el isómero cerrado e incoloro. Es decir, el medio ácido, por encima de su punto de fusión, se encuentra en estado líquido e interacciona con el fotocromo, y que por debajo de su punto de fusión se encuentra en estado sólido y actúa como matriz del fotocromo, sin interactuar químicamente con el mismo. Así, en esta aplicación, el medio

5 ácido es cualquier material que produzca este cambio reversible de la especie estable del fotocromo mediante presencia o ausencia de transferencia de protón.

En una realización preferente, en que se requiere fotocromismo reverso por encima de la temperatura ambiente y fotocromismo directo por debajo de la temperatura ambiente,

10 (entendiéndose por temperatura ambiente como aquella comprendida entre 25°C - 30°C), puede emplearse como medio solvente un ácido que una vez fundido genere la formación de color y permita el fotocromismo reverso. De manera preferente para esta realización, los medios ácidos seleccionados son el ácido dodecanóico y el octadecil fosfónico, que tienen una temperatura de fusión de 43 °C y 95 °C, respectivamente.

En otra realización preferida, puede emplearse como medio solvente un ácido con temperatura de fusión por debajo de la temperatura ambiente, lo que permite conseguir films que presentan, a temperatura ambiente, directamente fotocromismo reverso sin necesitar el uso de la temperatura como estímulo. Como sistema preferente, el medio ácido

20 seleccionado para conseguir un film que presente fotocromismo reverso a temperatura ambiente es el ácido nonanóico (punto de fusión de 13 °C).

Este material líquido en el que están dispersos los fotocromos y que está contenido dentro de las cápsulas no reacciona de ningún modo con la pared de dichas cápsulas.

La película objeto de interés puede estar formada por un polímero seleccionado dentro del grupo compuesto por alcohol de polivinilo (PVA), polivinilpirrolidona (PVP), etilcelulosa, polimetilmetacrilato, poliestireno, acrílico, estirénico, poliuretano, poliurea y poliamida. La utilización de uno u otro polímero para la formación del film va a determinar el método de

30 obtención del mismo. Así, en una realización particular de la invención, dicho film polimérico que contiene las cápsulas puede prepararse por *dropcasting*, *spin-coating* o *dip-coating* a partir de la preparación de una suspensión de las cápsulas en un disolvente que contiene el polímero que generará el film. Como disolvente en el proceso puede usarse agua o cualquier otro disolvente orgánico volátil que no dañe las cápsulas y que al mismo tiempo

35 sea capaz de disolver el polímero que generará el film. Por ejemplo, mediante la técnica de

dropcasting, la suspensión acuosa de cápsulas con PVA (soluble en agua) se deposita en una superficie plana o en un contenedor y se deja evaporar el agua a temperatura ambiente o ligeramente superior a la temperatura ambiente (40 °C - 50 °C). A medida que el agua evapora, el polímero precipita atrapando las cápsulas contenidas en la suspensión inicial.

5

Alternativamente, en otra realización particular de la invención, el film puede prepararse por polimerización *in-situ* de suspensiones de monómeros que contienen las cápsulas. De este modo, durante la polimerización, las cápsulas quedarían atrapadas en el polímero final. Así se pueden generar films poliacrílicos, poliestirénicos, de poliuretanos, poliureas, poliamidas (Nylon) a partir de los monómeros correspondientes: acrilatos, estirenos, polialcoholes con

10 poliisocianatos, poliaminas con poliisocianatos, poliaminas con policloruros de acilo.

El film polimérico generado puede así quedarse como recubrimiento de la superficie en que se ha depositado la suspensión para formar el film con las cápsulas.

15

Puede ser conveniente aplicar un film protector sobre una de las dos caras del film fotocrómico, estando formado dicho film protector por un material acrílico, estirénico, poliamida, poliuretano o vidrio. Alternativamente, el film se puede utilizar como material polimérico para producir laminados con propiedades fotocrómicas mediante atrapamiento

20 entre dos láminas de plástico o de vidrio transparentes, de tal forma que la invención cubre una estructura formada por dos láminas de vidrio o plástico transparentes que comprenden entre ellas el film de material polimérico con propiedades foto-termocrómicas. No obstante, en su configuración más común, este film puede ser empleado para regular la transparencia de superficies acristaladas y materiales plásticos, y de este modo puede emplearse como

25 material polimérico en dispositivos del tipo cristales protectores.

El método preferido de síntesis de las cápsulas de tamaño micrométrico y nanométrico es un proceso de evaporación de disolvente que tiene como ventaja la ausencia de reacciones químicas durante el proceso de síntesis y reduce el riesgo de modificar los grupos

30 funcionales de las moléculas de fotocromo. El método empieza con la preparación de una emulsión a partir de una fase orgánica y una fase acuosa, estando la fase orgánica compuesta por un polímero (por ejemplo, PMMA o PES), un fotocromo, un disolvente orgánico volátil (de temperatura de ebullición menor de 100 °C) no miscible con agua (preferiblemente diclorometano o cloroformo) y un medio ácido de alto punto de ebullición

35 (mayor de 150 °C) necesario para la generación del color. La fase acuosa está compuesta a

su vez por agua y un tensioactivo que estabiliza la emulsión. El tensioactivo puede ser aniónico (por ejemplo, dodecil sulfato de sodio), catiónico o neutro (Tween®, alcohol de polivinilo, polivinil pirrolidona) y en una cantidad en peso del 0.1-2% respecto a la fase acuosa. Así, la emulsión se prepara mezclando la fase orgánica con la fase acuosa y emulsionando mediante agitación magnética o con emulsionador de cizalla (Ultra Turrax®) o de ultrasonido. Una vez producida la emulsión se evapora el disolvente volátil y se induce la precipitación del polímero alrededor de las gotas de ácido, formando las cápsulas correspondientes.

- Así, el método de síntesis utilizado se caracteriza por la ausencia de reacciones químicas en el proceso, y los fotocromos, los medios ácidos y los polímeros para la síntesis, tanto de las cápsulas como de los films utilizados, están disponibles comercialmente, por lo que no es necesaria una previa modificación sintética de los mismos. En el caso de los films preparados a partir de monómeros, estos últimos también están disponibles comercialmente. Estos factores en conjunto hacen la tecnología fácilmente escalable.

El film que contiene las cápsulas fotocrómicas se muestra en forma de esquema en la Figura 1.

- De este modo, el film actúa como matriz sólida cristalina que sirve de soporte para las cápsulas foto-termocrómicas, de manera que éstas le confieren sus propiedades al propio film. Así, la invención consiste en un sistema sólido capaz de cambiar de estado entre dos tipos de fotocromismo, de manera reversible, utilizando la temperatura como estímulo. Así, el film contiene en su configuración cápsulas de pared polimérica sólida que recubren un líquido de cambio de fase de tipo ácido en el que se encuentra disuelto el fotocromo del tipo indicado. La encapsulación con la corteza o pared de naturaleza polimérica protege, aísla y confiere funcionalidad y reversibilidad al sistema, de tal forma que el fotocromo es la molécula que se encarga de generar el color deseado y el medio ácido induce el cambio de color del fotocromo y la interconversión de un tipo de fotocromismo a otro (directo o reverso), de manera reversible.

- Como “cambio reversible de color mediante aplicación de calor” (termocromismo) o “cambio reversible entre dos tipos de fotocromismo utilizando la temperatura como estímulo” debe entenderse el siguiente fenómeno, que es la propiedad adquirida por el film gracias a su configuración y estructura:

- Por debajo de la temperatura de fusión del material de cambio de fase de tipo ácido (por ejemplo, por debajo de 25°C o a lo que se ha denominado antes como “por debajo de la temperatura ambiente”), las cápsulas presentan un color blanco (debido a la dispersión de la luz incidente) o transparente (si las cápsulas son de tamaño nanométrico y no dispersan la luz). Al irradiar las cápsulas con luz ultravioleta (UV, < 400 nm), se observa una coloración en el punto donde se incide el haz (parte superior de la Figura 2), siendo este cambio de color un indicador del cambio del estado del fotocromo. Esto es debido a que el fotocromo, disperso en el medio líquido y protegido dentro de una cápsula sólida que se encuentra embebida en el film polimérico que actúa como matriz sólida cristalina, cuando es irradiado con radiación UV isomeriza de una forma *spiro*, estable, cerrada (desde el punto de vista molecular, el fotocromo contiene un anillo en su estructura) e incolora a una forma merocianínica, fotoactivada, abierta (el anillo se abre y forma una estructura con dobles enlaces conjugados) y coloreada. Cuando se detiene la fuente de irradiación, la recuperación a la forma estable incolora ocurre espontáneamente por vía térmica. Este proceso se define como fotocromismo positivo o directo y es el fenómeno conocido para esta familia de fotocromos (fotocromos del tipo T de las familias espiropiranos, espirooxacinas).

- A temperaturas por encima del punto de fusión del material de cambio de fase de tipo ácido (por ejemplo, a 60°C), la forma abierta y coloreada del fotocromo se convierte en la forma más estable. Como se observa en la parte inferior de la Figura 2, las cápsulas a esta temperatura presentan color (el fotocromo absorbe en el visible), y si se irradian con luz visible, se decoloran. En este caso, al detener la fuente de irradiación, el fotocromo tiende a volver a la forma más estable, por lo que en la oscuridad, el sistema se vuelve a colorear. Este proceso se define como fotocromismo negativo o reverso.

De este modo, el cambio de temperatura genera intrínsecamente la formación/desaparición de color y por tanto el film actúa también como film termocrómico.

En resumen, el sistema que conforman las cápsulas del medio ácido con los fotocromos permiten conseguir un film con propiedades fotocrómicas y, al mismo tiempo, un interconversión reversible entre fotocromismo positivo y negativo utilizando la temperatura como estímulo.

En la Figura 3 se muestra cómo los films obtenidos a partir de las cápsulas presentan el comportamiento de las mismas, de tal forma que éstas adquieren su propiedad fotocromica.

5 En caso de usar un medio ácido con temperatura de fusión por debajo de la temperatura ambiente, el film presentaría un fotocromismo reverso a temperatura ambiente. En la Figura 4 se muestra este fenómeno de fotocromismo reverso.

Esta tecnología permite, o bien cambiar el color de toda la superficie del film, o bien hacerlo de forma selectiva, dirigida. Así, es posible a) realizar patrones definidos utilizando un láser
10 UV que colorea la zona seleccionada expuesta al haz (a temperaturas por debajo del punto de fusión del material de cambio de fase de tipo ácido) o b) generar patrones con un láser de luz visible decolorando el sistema fotocromo-material de cambio de fase de tipo ácido (a temperaturas por encima del punto de fusión del material de cambio de fase). En otro caso concreto, también es posible activar los sistemas de las cápsulas mediante fuentes de
15 radiación no coherente o dirigida (lámparas o el mismo sol, por ejemplo), con las cuales no se consiguen patrones pero se puede activar la coloración o decoloración de la superficie total del film. Con esta fuente de luz, podrían utilizarse máscaras para decolorar o colorear (según la temperatura a la cual se opera y la longitud de onda que se use) determinadas partes del dispositivo.

20

Los films desarrollados con esta tecnología pueden dar lugar a dos tipos de aplicaciones distintas:

- Aquellas aplicaciones donde se requiere el fotocromismo reverso. Estos sistemas se fabrican a partir de cápsulas que contienen materiales de cambio de fase de tipo
25 ácido con un punto de fusión menor de la temperatura ambiente (entendiéndose por temperatura ambiente como aquella comprendida entre 25°C - 30°C). Ejemplos son:
 - Superficie laminar de cristal o de material plástico destinada a escaparates (tiendas comerciales, restaurantes) o ventanas (laterales y posteriores) de coches que requieren transparencia durante el día y opacidad durante las
30 horas nocturnas, para limitar la visibilidad del interior.
 - Superficie laminar de cristal o de material plástico para pizarras/pantallas crómicas que permitan crear temporalmente imágenes, texto u otros elementos mediante un puntero láser de longitud de onda en el visible. El dispositivo inicialmente presentaría un color homogéneo en toda la superficie.
35 Mediante un puntero láser se decoloraría sólo la zona de interés, pudiendo

así crear imágenes o textos en el dispositivo mismo. La imagen o texto creado se borraría en el tiempo gracias al fotocromismo reverso. La aplicación de temperatura o radiación ultravioleta podrían acelerar la desaparición del texto o imagen.

- 5 ○ Superficies laminares de cristal o material plástico, orientadas a la protección de obras de arte (cuadros) u otros objetos de valor (libros) susceptibles a la radiación diaria. Estas superficies estarían oscurecidas protegiendo el objeto en cuestión hasta cuando un visitante quiera observar el objeto. Encendiendo una luz de intensidad mayor, se induce la decoloración de la superficie
- 10 protectora, permitiendo la vista del objeto de valor o obra de arte al visitante.
- Aquellas aplicaciones donde se requiere una interconversión reversible entre fotocromismo directo y reverso en respuesta a un cambio de temperatura. Estos sistemas se fabrican a partir de cápsulas que contienen materiales de cambio de
- 15 fase de tipo ácido con un punto de fusión superior a la temperatura ambiente (entendiéndose por temperatura ambiente como aquella comprendida entre 25°C - 30°C). Como ejemplos se pueden reportar:
- Película de recubrimiento para material textil orientado a diseño y moda (tejidos, botones...), que según la temperatura (por encima o por debajo de la
- 20 temperatura de fusión del material de cambio de fase), no solo dan un color distinto (material termocrómico) sino que reaccionan de forma distinta a la radiación solar: si la temperatura exterior es inferior a la temperatura de fusión del material de cambio de fase, el sistema pasaría de incoloro a tener color, mientras que si es superior, el sistema pasaría de tener color a ser incoloro.
- 25 ○ Película de recubrimiento de carteles publicitarios, para exterior, y señales de tráfico: hasta cuatro tipos de textos o imágenes distintas podrían representarse en el mismo cartel según las condiciones ambientales (sol y calor, sol y frío, noche y calor, noche y frío).
- Película de recubrimiento para la industria del automovilismo, por ejemplo
- 30 como embellecedor de la carrocería.
- Película de recubrimiento para etiquetas de productos alimenticios, tanto comida como bebida (latas, botellas...).
- Dispositivos de memoria, de grabación/borrado de datos: las combinaciones de los diferentes métodos (irradiación ultravioleta, visible, temperatura) para
- 35 generar/eliminar color podría dar lugar a varios estados que pueden usarse

para la generación de información. Dado que el sistema es totalmente reversible, la información puede ser grabada y eliminada durante muchos ciclos.

- Películas de cubrimiento de documentos, billetes, etc. orientadas al aumento de la seguridad contra la falsificación. La variedad de estados que se pueden conseguir mediante diferentes mecanismos de cambio de color, daría la posibilidad de generar sistemas complejos y más difícilmente reproducibles para la revelación de documentos falsos.

10 **Breve descripción de las figuras**

- Figura 1: Esquema ilustrativo de la configuración del film de material polimérico que contiene cápsulas fotocrómicas, de acuerdo con la presente invención. La coloración del fotocromo (representado aquí en escala de grises) depende de la combinación del estado del material de cambio de fase (sólido/líquido) y la longitud de onda de irradiación a la cual el fotocromo está sometido.

Elementos de la figura 1:

1. micro/nanocápsula que contiene el material de cambio de fase de tipo ácido (3), con fotocromo (2).
2. fotocromo en el estado no coloreado.
3. material de cambio de fase de tipo ácido en el estado sólido.
4. film polimérico en el estado incoloro.
5. fotocromo en el estado coloreado (debido a transferencia de protón del material de cambio de fase de tipo ácido fundido).
6. material de cambio de fase de tipo ácido en estado líquido.
7. film polimérico en el estado coloreado térmicamente (termocromismo).
8. fotocromo en el estado incoloro (debido a la irradiación con luz visible).
9. material de cambio de fase de tipo ácido en estado líquido.
10. film polimérico en el estado incoloro.
11. fotocromo en el estado coloreado (debido a irradiación con luz ultravioleta).
12. material de cambio de fase de tipo ácido en estado sólido.
13. film polimérico en el estado coloreado.

- Figura 2: Representación esquemática del comportamiento de las cápsulas fotocrómicas a temperaturas por debajo (parte superior) y por encima (parte inferior) del punto de fusión del medio solvente ácido, esto es a 25 °C y 60 °C, respectivamente, para ilustrar el cambio de estado asociado al fotocromismo positivo (superior) y negativo (inferior).

- Figura 3: Representación esquemática del comportamiento de los films poliméricos a temperaturas por debajo (parte superior) y por encima (parte inferior) del punto de fusión del medio solvente ácido, esto es a 25 °C y 60 °C, respectivamente, para ilustrar el cambio de estado asociado al fotocromismo positivo (superior) y negativo (inferior).

- 5 - Figura 4: Representación esquemática del comportamiento de los films poliméricos con cápsulas que contienen un medio solvente ácido con punto de fusión por debajo de la temperatura ambiente. El film posee color y al irradiar con un puntero láser de longitud de onda del visible (532 nm) se descolora en la zona sometida a la irradiación.

10 **Ejemplos**

Ejemplo 1. Preparación de las cápsulas con ácido dodecanoico y fotocromo 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[1(2H)-benzopirano-2,2'-indolina] con propiedades termo-fotocrómicas de acuerdo con la presente invención

Para la síntesis de las cápsulas, se utilizó un método denominado evaporación del
15 disolvente. Este proceso de micro/nanoencapsulación empieza con la formación de una emulsión de aceite en agua (O/W) mezclando enérgicamente una fase orgánica con una fase acuosa. Para la preparación de la fase orgánica, una cantidad del fotocromo en cuestión (30mg) se disolvió en 883 mg de ácido dodecanoico (material cambio de fase de tipo ácido), a una temperatura por encima del punto de fusión de éste (43 °C), en presencia
20 de agitación magnética a 1500 rpm. A continuación, 500 mg de polimetilmetacrilato se disolvieron en 10.4 mL de un disolvente orgánico volátil, pudiendo ser este último diclorometano o cloroformo, con puntos de ebullición de 40 y 60 °C, respectivamente. Posteriormente, estas dos soluciones se mezclaron en presencia de agitación magnética, constituyendo así la fase orgánica. Para la preparación de la fase acuosa, se utilizaron 150
25 mg de surfactante, pudiendo ser este último polivinil alcohol (PVA) de peso molecular medio (31000 g/mol) o dodecilsulfato sódico (SDS); se disolvió el surfactante en 15 mL de agua destilada, dando lugar a una solución acuosa al 1%.

La solución orgánica se vertió sobre la solución acuosa de manera lenta durante 60
30 segundos bajo homogenización con un homogeneizador UltraTurrax(R) Ika T18. Después de un proceso de emulsión durante 20 minutos se procedió a la evaporación del disolvente. Para ello, la suspensión se mantuvo en un baño, a una temperatura 5°C por encima del punto de ebullición del disolvente orgánico volátil, en presencia de alto vacío, durante 15 minutos. Posteriormente las cápsulas obtenidas se lavaron por centrifugación durante 10
35 minutos a 12000 rpm. Este proceso se repitió tres veces extrayendo la solución acuosa y

redispersando el precipitado después de cada lavado.

Ejemplo 2. Preparación de las cápsulas del Ejemplo 1 con diferentes tipos de fotocromos

El mismo método empleado en el Ejemplo 1 fue utilizado para la encapsulación de otros
5 tipos de fotocromo, todos disponibles comercialmente. Estos se pueden dividir en dos familias conocidas: espiropiranos y espiroxacinas. Por lo que concierne a la primera familia se encapsularon los siguientes fotocromos de manera separada: 1',3',3'-trimetilspiro[1(2H)-benzopirano-2,2'-indolina], 8-Metoxi-1',3',3'-trimetilspiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina] y 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina]. Por lo que respecta a la
10 segunda familia se encapsularon: 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol-2,3'-[3H]nafto[2,1-b][1,4]oxacina], 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol-2,3'-[3H]fenantro[9,10-b](1,4)oxacina] y dos fotocromos de nombre comercial, Reversacol® Atlantic Blue y Velvet Blue.

Ejemplo 3. Preparación de un film de material polimérico con propiedades termo-
15 fotocromáticas de acuerdo con la presente invención, a partir de las micro y nanocápsulas obtenidas en los Ejemplos 1 y 2

Las cápsulas obtenidas se dispersaron (30 mg) en 7 mL de una solución acuosa, en la que previamente se había disuelto 1.4 gramos de polivinil alcohol (solución al 20% de PVA). La suspensión se agitó mediante ultrasonidos para conseguir una dispersión homogénea.
20 Posteriormente, esta misma se depositó en una placa de petri de poliestireno (4.5 cm de diámetro) y se evaporó el agua, a temperatura ambiente, hasta que el polímero quedó totalmente seco atrapando las micro/nanocápsulas en su estructura.

El film obtenido, a temperatura ambiente (25 – 30 °C) y por debajo del punto de fusión del
25 medio ácido encapsulado (< 43 °C), se presenta descolorado, y al irradiar con luz UV se observa un cambio de color (pasa de incoloro a magenta), en la parte de la superficie que ha sido sometida a la radiación. Al interrumpir la radiación, el film vuelve a decolorarse (fotocromismo directo). Por encima de 43 °C, el film se colorea (color magenta - termocromismo) y al ser irradiarlo con luz visible se decolora, recuperando su color inicial al
30 dejarlo en la oscuridad (fotocromismo reverso).

Ejemplo 4. Preparación de las cápsulas con ácido nonanoico y el fotocromo 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina] con propiedades termo-
fotocromáticas de acuerdo con la presente invención

35 Para la preparación de las cápsulas se empleó el mismo método utilizado en el Ejemplo 1.

En este caso en particular, para la preparación de la fase orgánica, una pequeña cantidad del fotocromo en cuestión (30mg) se disolvió en 903 mg de ácido nonanoico, a temperatura ambiente (punto de fusión del ácido es 13 °C), en presencia de agitación magnética a 1500 rpm. A continuación, 500 mg de polimetilmetacrilato se disolvieron en 10.4 mL de un disolvente orgánico volátil, pudiendo ser este último diclorometano o cloroformo, con puntos de ebullición de 40 y 60 °C, respectivamente. Posteriormente, estas dos soluciones se mezclaron en presencia de agitación magnética, constituyendo así la fase orgánica. La preparación de la fase acuosa y el proceso de síntesis posterior son idénticos a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 5. Preparación de las cápsulas del Ejemplo 4 con diferentes fotocromos

El mismo método empleado en el Ejemplo 4 fue utilizado para la encapsulación de otros tipos de fotocromo, todos disponibles comercialmente. Estos se pueden dividir en dos familias: spiropiranos y spiroxacinas. Por lo que concierne a la primera familia se encapsularon los siguientes fotocromos de manera separada: 1',3',3'-trimetilspiro[1(2H) benzopirano-2,2'-indolina], 8-metoxi-1',3',3'-trimetilspiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina] y 1',3',3'-trimetil-6-nitrospiro[1(2H)-benzopirano-2,2'-indolina]. Por lo que respecta a la segunda familia se encapsularon: 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol2,3'-[3H]naft[2,1-b][1,4]oxacina], 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol-2,3'-[3H]fenantro[9,10-b](1,4)oxacina] y dos fotocromos de nombre comercial, Reversacol® Athlantic Blue y Velvet Blue.

Ejemplo 6. Preparación de un film de material polimérico con cápsulas de ácido nonanoico y propiedades fotocrómicas obtenidas en los Ejemplos 4 y 5, de acuerdo con la presente invención.

Las cápsulas obtenidas en los Ejemplos 4 y 5 se dispersaron (80 mg) en 7 mL de una solución acuosa, en la que previamente se había disuelto 1.4 gramos de polivinil alcohol (solución acuosa al 20% de PVA). La suspensión se agitó mediante ultrasonidos para conseguir una dispersión homogénea. Posteriormente, esta misma se depositó en una placa de petri de poliestireno (4.5 cm de diámetro) y se evaporó el agua, a temperatura ambiente, hasta que el polímero quedó totalmente seco atrapando las micro/nanocápsulas en su estructura.

El film obtenido, a temperatura ambiente, se presenta coloreado, y al irradiar con luz visible se observa una decoloración del sistema (de magenta a blanco), en la superficie que ha sido sometida a la radiación (fotocromismo reverso).

De este modo, este film puede estar inicialmente coloreado, de tal forma que cuando es sometido a radiación solar (que contiene luz visible y radiación ultravioleta) se decolora totalmente. Durante el día el film queda incoloro, mientras durante la noche presenta color y bajando su transmitancia.

Este film puede irradiarse también con un puntero láser, con el cual se dibuja una imagen o un texto. La imagen o texto se genera mediante decoloración de la parte del film que está irradiado. La imagen o texto generado permanece por un determinado periodo de tiempo (algunos minutos). Calentando el film o sometiéndolo a radiación ultravioleta la parte decolorada se vuelve a colorear y la imagen o texto puede borrarse.

Ejemplo 7. Preparación de las cápsulas con PES, ácido dodecanoico y fotocromo 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[1(2H)-benzopirano-2,2'-indolina] con propiedades termofotocrómicas de acuerdo con la presente invención

Para la preparación de las cápsulas se empleó el mismo método utilizado en el Ejemplo 1. En este caso en particular, para la preparación de la fase orgánica, una pequeña cantidad del fotocromo en cuestión (30mg) se disolvió en 883 mg de ácido dodecanoico (material ácido de cambio de fase), a una temperatura por encima del punto de fusión de éste (43°C), en presencia de agitación magnética a 1500 rpm. A continuación, 500 mg de polisulfona se disolvieron en 10.4 mL de un disolvente orgánico volátil, pudiendo ser este último diclorometano o cloroformo, con puntos de ebullición de 40 y 60 °C, respectivamente. Posteriormente, estas dos soluciones se mezclaron en presencia de agitación magnética, constituyendo así la fase orgánica. La preparación de la fase acuosa y el proceso de síntesis posterior son idénticos a lo descrito en el Ejemplo 1.

Ejemplo 8. Preparación de las cápsulas con ácido octadecil fosfónico y el fotocromo 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitrospiro[1(2H)-benzopirano-2,2'-indolina] con propiedades termofotocrómicas de acuerdo con la presente invención

Para la preparación de las cápsulas se empleó el mismo método utilizado en el Ejemplo 1. En este caso en particular, para la preparación de la fase orgánica, una pequeña cantidad del fotocromo en cuestión (30mg) se disolvió en 1 g de ácido octadecil fosfónico (material ácido de cambio de fase), a una temperatura por encima del punto de fusión de éste (95°C), en presencia de agitación magnética a 1500 rpm. A continuación, 500 mg de polisulfona se disolvieron en 10.4 mL de un disolvente orgánico volátil, pudiendo ser este último

diclorometano o cloroformo, con puntos de ebullición de 40 y 60 °C, respectivamente. La polisulfona ha sido seleccionada por su resistencia térmica mayor del polimetilmetacrilato, ya que las cápsulas tienen que resistir hasta la temperatura de fusión del medio ácido (95 °C). Posteriormente, estas dos soluciones se mezclaron en presencia de agitación magnética, constituyendo así la fase orgánica. La preparación de la fase acuosa y el proceso de síntesis posterior son idénticos a lo descrito en el Ejemplo 1.

10 Ejemplo 9. Preparación de un film de material polimérico con cápsulas de ácido octadecil fosfónico y propiedades termo-fotocrómicas obtenidas en el Ejemplo 8 de acuerdo con la presente invención

Las cápsulas obtenidas en el ejemplo anterior se dispersaron (30 mg) en 7 mL de una solución acuosa, en la que previamente se había disuelto 1.4 gramos de polivinil alcohol (solución al 20% de PVA). La suspensión se agitó mediante ultrasonidos para conseguir una dispersión homogénea. Posteriormente, esta misma se depositó en una placa de petri de poliestireno (4.5 cm de diámetro) y se evaporó el agua, a temperatura ambiente, hasta que el polímero quedó totalmente seco atrapando las micro/nanocápsulas en su estructura.

El film obtenido, por debajo de 95 °C, se presenta decolorado, y al irradiar con luz UV se observa un cambio de color (de blanco a violeta), en la superficie que ha permanecido en contacto con la radiación. Por encima de 95 °C, el film se colorea (color rojizo) y al ser irradiarlo con luz visible se descolora, recuperando su color inicial al dejarlo en la oscuridad.

REIVINDICACIONES

1. Una película de material polimérico con propiedades termo-fotocrómicas caracterizada por que comprende cápsulas de tamaño micrométrico y/o nanométrico embebidas y depositadas de forma homogéneamente dispersa en su estructura, dichas cápsulas estando formadas por una pared sólida de un polímero diferente al polímero de la película que contiene en su interior una dispersión de al menos un compuesto fotocrómico del tipo-T que es seleccionado dentro del grupo compuesto por espiropiranos, espiroxacinas, cromenos y cualquier combinación de los mismos, en un material líquido de cambio de fase de tipo ácido no volátil que interacciona con el fotocromo en función de la temperatura.
2. La película de la reivindicación 1, donde las cápsulas micrométricas presentan un tamaño medio comprendido entre 101 nm y 1000 micras, incluidos ambos límites, y las cápsulas nanométricas presentan un tamaño medio comprendido entre 10 y 100 nanómetros, incluidos ambos límites.
3. La película según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el material polimérico de la película es seleccionado dentro del grupo compuesto por alcohol de polivinilo, polivinilpirrolidona, etilcelulosa, polimetilmetacrilato, poliestireno, acrílico, estirénico, poliuretano, poliurea y poliamida.
4. La película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la pared sólida de las cápsulas es de un polímero seleccionado dentro del grupo compuesto por un polímero orgánico o un polímero inorgánico.
5. La película según la reivindicación 4, donde el polímero de la pared sólida de las cápsulas es seleccionado dentro del grupo compuesto por polimetilmetacrilato, poliestireno, polisulfonas, poliaminas, poliureas y poliuretanos, cuando es un polímero orgánico; y gel de sílice, cuando es un polímero inorgánico.
6. La película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el compuesto fotocrómico de la familia de los espiropiranos es seleccionado dentro del grupo compuesto por 1'-(2-hidroxietil)-3',3'-dimetil-6-nitro-spiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina], 1',3',3'-Trimetil-6-nitrospiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina], 1',3',3'-Trimetilspiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina] y 8-Metoxi-1',3',3'-trimetilspiro[1(2H)- benzopirano-2,2'-indolina]; y

el compuesto fotocromico de la familia de las espiroxacinas es seleccionado entre 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol2,3'-[3H]nafto[2,1-b][1,4]oxacina] y 1,3,3-trimetilspiro[2H-indol-2,3'-[3H]fenantro[9,10-b](1,4)oxacina].

- 5 7. La película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el material líquido de cambio de fase de tipo ácido no volátil es seleccionado dentro del grupo compuesto por: un ácido carboxílico alifático con un número de carbonos superior a 7, un ácido fosfónico seleccionado dentro del grupo compuesto por alcohol decil fosfónico, dodecil fosfónico, hexadecil fosfónico y octadecil fosfónico; un fenol; un alcohol no volátil con un número de carbonos superior a 8 y un polialquilsiloxano con terminaciones de hidróxidos.
- 10 8. La película según la reivindicación 7, donde el solvente líquido de cambio de fase de tipo ácido presenta un punto de fusión comprendido entre -15 °C y 95 °C.
- 15 9. La película según la reivindicación 8, donde el solvente líquido de cambio de fase de tipo ácido presenta un punto de fusión inferior a la temperatura ambiente.
10. La película según la reivindicación 9, donde el solvente líquido de cambio de fase de tipo ácido es ácido nonanoico, con un punto de fusión de 13 °C.
- 20 11. La película según la reivindicación 8, donde el solvente líquido de cambio de fase de tipo ácido presenta un punto de fusión superior a la temperatura ambiente.
12. La película según la reivindicación 11, donde el solvente líquido de cambio de fase de tipo ácido es ácido dodecanoico, con un punto de fusión de 43 °C.
- 25 13. La película según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende un film protector sobre una de sus dos caras, de un material seleccionado del grupo compuesto por material acrílico, estirénico, poliamida, poliuretano y vidrio.
- 30 14. Una superficie laminar de cristal o de material plástico caracterizada por que comprende la película descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 adherida a una de sus caras.
- 35 15. Una superficie laminar de cristal o de material plástico caracterizada por que comprende

la película descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 adherida a una de sus caras y que comprende una segunda superficie laminar, del mismo o diferente material que la primera superficie, adherida a la otra cara de la película, de tal forma que ésta se encuentra comprendida entre las dos superficies laminares.

5

16. La superficie laminar descrita en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, que es seleccionada dentro del grupo compuesto por: un escaparate, una ventana, una pizarra, una pantalla crómica y una pantalla protectora de objetos.

10

17. Un dispositivo caracterizado por que comprende la película descrita en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 adherida a toda o parte de su superficie externa.

15

18. El dispositivo descrito en la reivindicación anterior, que es seleccionado dentro del grupo compuesto por: productos textiles, carteles publicitarios, señales de tráfico, carrocería de vehículos, envases de productos alimenticios; botellas, latas y tetra bricks; dispositivos de memoria y/o grabación y/o borrado de datos y documentos y billetes.

1/2

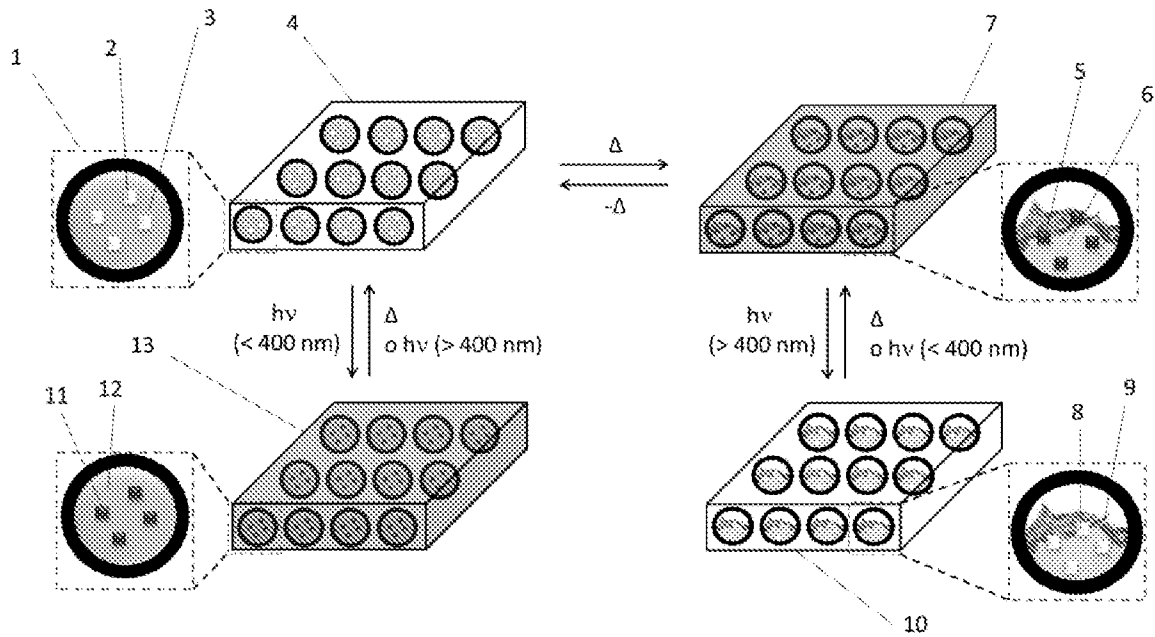


FIG. 1

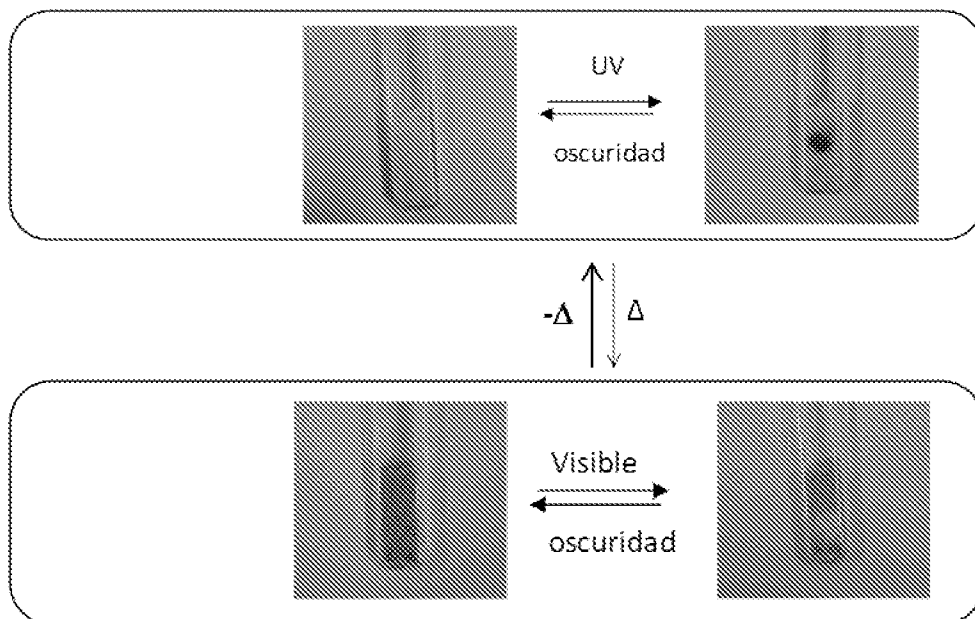


FIG. 2

2/2

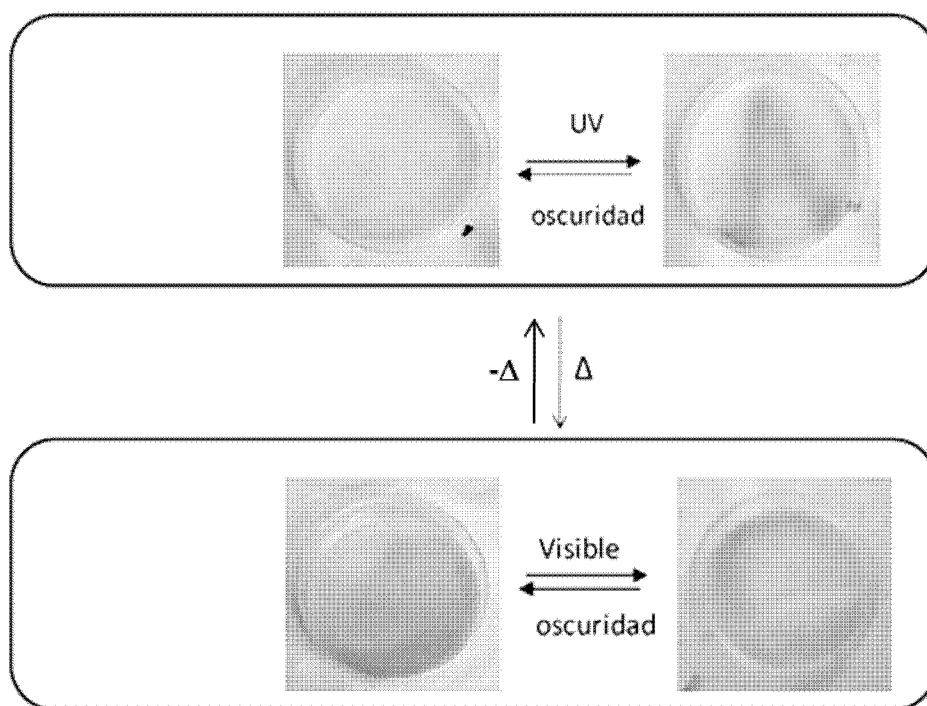


FIG. 3

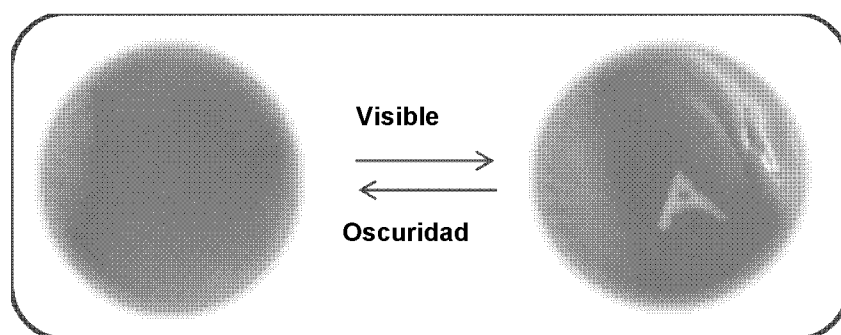


FIG. 4

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/070264

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

See extra sheet

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)

G02B, G02F, C09D, C09K

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

G03C

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

EPODOC, INVENES, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo, NPL, XPESP, COMPD, INSPEC, HCAPLUS

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	GB 2431159 A (MEHMET FIKRI) 18/04/2007, page 2, lines 1-20; page 3, lines 10-18; page 8, line 1-page 11, line 22; page 12, lines 15-25; page 13, lines 1-20; page 14, lines 7-15; page 17, lines 11-14.	1-18
X	US 7351362 B2 (YASUDA MICHIOYUKI ET AL.) 01/04/2008, columns 5-10; example 18 (table 2); column 15, lines 49-66.	1-18
X	GB 2093055 A (PILOT INK CO LTD) 25/08/1982, page 7, lines 6 and 59; page 8, line 10-page 9, line 50; page 13, lines 13-63; page 31.	1-18
X	JP H0561132 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHO) 12/03/1993, (abstract) World Patent Index [on line]. Thompson Publications, Ltd. [retrieved the 06/07/2017]. Retrieved from EPOQUE, Database WPI. DW199315, Accession Number 1993-122173.	1,2,7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"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
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.	
"E" earlier document but published on or after the international filing date	
"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)	"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
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"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" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
12/07/2017

Date of mailing of the international search report
(13/07/2017)

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. Bautista Sanz

Telephone No. 91 3498553

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/070264

C (continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category *	Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 1473592 A1 (RICOH KK) 03/11/2004, Paragraphs [0044], [0071]	1-18
P,X	JULIA-LÓPEZ A. et al. Temperature-Controlled Switchable Photochromism in Solid Materials. Angewandte Chemie, 28/10/2016, Vol. 128, pages 15268-15272, the whole document.	1-18

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2017/070264

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
GB2431159 A	18.04.2007	NONE	
-----	-----	-----	-----
US7351362 B2	01.04.2008	US2005012081 A1	20.01.2005
		HK1071578 A1	06.08.2010
		JP2005048159 A	24.02.2005
		JP4568027B B2	27.10.2010
		EP1498447 A1	19.01.2005
		EP1498447 B1	24.02.2010
-----	-----	-----	-----
GB2093055 A	25.08.1982	US4425161 A	10.01.1984
		JPS5790085 A	04.06.1982
		JPH0114270B B2	10.03.1989
		FR2494707 A1	28.05.1982
		FR2494707 B1	20.12.1985
		DE3147146 A1	09.06.1982
		DE3147146 C2	31.10.1985
-----	-----	-----	-----
JPH0561132 A	12.03.1993	NONE	
-----	-----	-----	-----
EP1473592 A1	03.11.2004	JP2004348110 A	09.12.2004
		JP4312043B B2	12.08.2009
-----	-----	-----	-----

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2017/070264

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G02B5/23 (2006.01)

G02F1/23 (2006.01)

C09D5/26 (2006.01)

C09K9/02 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/070264

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver Hoja Adicional

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)

G02B, G02F, C09D, C09K

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

G03C

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, Bases de datos de patentes de texto completo, NPL, XPESP, COMPDX, INSPEC, HCAPLUS

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
X	GB 2431159 A (MEHMET FIKRI) 18/04/2007, página 2, líneas 1-20; página 3, líneas 10-18; página 8, línea 1-página 11, línea 22; página 12, líneas 15-25; página 13, líneas 1-20; página 14, líneas 7-15; página 17, líneas 11-14.	1-18
X	US 7351362 B2 (YASUDA MICHYUKI ET AL.) 01/04/2008, columnas 5-10; ejemplo 18 (tabla 2); columna 15, líneas 49-66.	1-18
X	GB 2093055 A (PILOT INK CO LTD) 25/08/1982, página 7, líneas 6 y 59; página 8, línea 10-página 9, línea 50; página 13, líneas 13-63; página 31.	1-18
X	JP H0561132 A (MATSUI SHIKISO KAGAKU KOGYOSHO) 12/03/1993, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado el 06/07/2017]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW199315, Número de acceso 1993-122173.	1,2,7

☒ 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:	"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.
"A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.	"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.	"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.
"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).	"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.
"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.		

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.
12/07/2017

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.
13 de julio de 2017 (13/07/2017)

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. Bautista Sanz
Nº de teléfono 91 3498553

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional n°

PCT/ES2017/070264

C (Continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría *	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones n°
A	EP 1473592 A1 (RICOH KK) 03/11/2004, párrafos [0044], [0071].	1-18
P,X	JULIA-LÓPEZ A. et al. Temperature-Controlled Switchable Photochromism in Solid Materials. Angewandte Chemie, 28/10/2016, Vol. 128, páginas 15268-15272, todo el documento.	1-18

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2017/070264

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
GB2431159 A	18.04.2007	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
US7351362 B2	01.04.2008	US2005012081 A1	20.01.2005
		HK1071578 A1	06.08.2010
		JP2005048159 A	24.02.2005
		JP4568027B B2	27.10.2010
		EP1498447 A1	19.01.2005
		EP1498447 B1	24.02.2010
-----	-----	-----	-----
GB2093055 A	25.08.1982	US4425161 A	10.01.1984
		JPS5790085 A	04.06.1982
		JPH0114270B B2	10.03.1989
		FR2494707 A1	28.05.1982
		FR2494707 B1	20.12.1985
		DE3147146 A1	09.06.1982
		DE3147146 C2	31.10.1985
-----	-----	-----	-----
JPH0561132 A	12.03.1993	NINGUNO	
-----	-----	-----	-----
EP1473592 A1	03.11.2004	JP2004348110 A	09.12.2004
		JP4312043B B2	12.08.2009
-----	-----	-----	-----

CLASIFICACIONES DE INVENCION

G02B5/23 (2006.01)

G02F1/23 (2006.01)

C09D5/26 (2006.01)

C09K9/02 (2006.01)