

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 960 044**

51 Int. Cl.:

G01K 11/16 (2011.01)

G01K 3/04 (2006.01)

G04F 13/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **10.07.2018 PCT/GB2018/051950**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.01.2019 WO19012264**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.07.2018 E 18739916 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2023 EP 3652514**

54 Título: **Etiqueta indicadora de tiempo y temperatura**

30 Prioridad:

11.07.2017 WO PCT/GB2017/052033

16.01.2018 GB 201800698

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

29.02.2024

73 Titular/es:

INTRAY LTD. (100.0%)

124 Lacey Green

Wilmslow, Cheshire SK9 4BW, GB

72 Inventor/es:

ROBINSON, JOHN;

WINTERSGILL, STEPHEN;

HANCOCK, ANDY;

MARANESI, BRUNELLA;

PEACOCK, MARTIN y

AKBAR, SARAH

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 960 044 T3

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

DESCRIPCIÓN

Etiqueta indicadora de tiempo y temperatura

5 La presente invención se refiere a una etiqueta indicadora de integración de tiempo y temperatura (TTi), y, particular pero no exclusivamente, a un dispositivo indicador de tiempo adecuado para su uso en alimentos y otros productos percederos, tales como productos farmacéuticos y cosméticos. Preferentemente, dicha indicación adopta la forma de una secuencia de luces de semáforo que comienza en un 'estado verde' que indica que todo está bien, pasa a un estado ámbar de precaución y finalmente a un estado rojo de no usar. El uso de un sistema de luces de semáforo
10 resulta preferible debido a las señales de color universalmente reconocibles. Preferentemente, la etiqueta del indicador TTi es fotoiniciada.

La presente invención se describirá con referencia a su uso en productos alimenticios, sin embargo, se reconoce y será evidente que la invención también podría encontrar aplicación en otros campos, tal como en productos
15 farmacéuticos, cosméticos y cualquier otro producto que tenga una vida limitada.

En la actualidad, se proporcionan al consumidor varias fechas límite diferentes a modo de indicadores del nivel de probabilidad de frescura de distintos alimentos (y otros productos percederos). La práctica actual consiste en proporcionar una o más de los siguientes: una fecha de 'Vender antes de'; una fecha de 'Consumir antes de'; una
20 fecha de 'Usar antes de'; y/o una fecha de 'Una vez abierto, no usar después de'.

La fecha de 'Vender antes de', que es la fecha después de la cual el minorista ya no debería ofrecer un producto para su venta, es un indicador para el minorista de la vida útil prevista de un producto pero no proporciona al consumidor información útil sobre cuánto tiempo después de esta fecha sigue siendo seguro o deseable consumir un producto.
25

La fecha de 'Consumir antes de' es la fecha después de la cual la calidad de rendimiento del producto puede no estar en su punto máximo. Esto proporciona al consumidor una indicación de la 'mejor vida útil del producto', pero no es un indicador de la frescura real o de la seguridad o eficacia de un producto. Además, esta fecha generalmente solo es una medida fiable si el embalaje primario está sin abrir y el producto se ha almacenado correctamente.
30

La fecha de 'Usar antes de' es la fecha teórica después de la cual ya no es seguro consumir un producto (el producto aún puede resultar seguro, pero el minorista/fabricante ya no garantizará que lo sea). De nuevo, esta fecha depende de la integridad del embalaje del producto primario y también de las condiciones de almacenamiento apropiadas.
35

La fecha de 'Una vez abierto, usar antes de XX días' intenta reflejar la descomposición acelerada del producto tras la rotura del embalaje primario. Aunque el uso de una fecha de 'Una vez abierto, usar antes de XX días' es un avance con respecto a la técnica anterior, su eficacia depende totalmente de que el consumidor recuerde cuándo abrió un producto por primera vez. Esto resulta más evidente cuando la vida útil una vez abierto es corta (por ejemplo, 3 días para el zumo de naranja); sin embargo, algunos productos tienen una vida útil tras su apertura de varias semanas o incluso meses, por lo que la memoria del consumidor pasa a ser una medida poco fiable y la gente tiende a confiar en la 'autopreservación', es decir, el olor o la apariencia visual del producto. Esto es insatisfactorio para el consumidor, que obtendrá un rendimiento deficiente del producto o que podrá sufrir malestar estomacal u otras dolencias similares, como resultado de comer alimentos contaminados, y también para el fabricante, que probablemente perderá un futuro cliente debido a su insatisfacción con el producto. Esta fecha también depende de que el producto se almacene en condiciones adecuadas tras su apertura.
40
45

De forma adicional, el desperdicio de materiales se está convirtiendo en un problema global, y cualquier progreso (impulsado por las agencias gubernamentales de EE. UU. y la UE) en el embalado activo e inteligente se considera un impulsor principal de impacto positivo para reducir el desperdicio global de materiales. Desde la perspectiva del consumidor y del minorista, el uso de los avisos 'Vender antes de', 'Consumir antes de', 'Usar antes de' y 'Una vez abierto, usar antes de XX días' en el embalaje puede dar lugar a que se desechen productos percederos innecesariamente o a que se consuman cuando ya no sean aptos para el consumo, ya que estas fechas no tienen en cuenta las condiciones en las que se almacena un producto. El almacenamiento incorrecto de un producto percedero puede acortar la vida útil del mismo, lo que significa que el producto se vuelve inutilizable antes de lo indicado en el embalaje, pero esto no se refleja en la fecha de caducidad.
50
55

Claramente hay una necesidad, desde la perspectiva tanto del fabricante como del minorista y el consumidor, de la presencia en dichos embalajes de productos percederos de un indicador que sea sencillo, económico y fiable para salvaguardar mejor la salud del consumidor, asistir al consumidor a obtener mejores hábitos de consumo o gestión, reducir el desperdicio y también para mejorar la percepción del cliente sobre el producto del fabricante. En el pasado se ha intentado lograr este objetivo por varios medios que son conocidos en la técnica; sin embargo, todos presentan inconvenientes.
60

En algunos dispositivos tempranos, se activa un mecanismo de temporización tras la fabricación o la aplicación del dispositivo, mientras que en otros dispositivos se emplea una iniciación por parte del usuario. Ambos sistemas presentan problemas inherentes. Ciertos dispositivos son aceptables como indicadores de 'Usar antes de' pero, debido
65

a que se inician tras la fabricación, esto no puede tener en cuenta la tasa acelerada de descomposición del producto al romperse el embalaje primario y quedar expuesto el producto al oxígeno, a las bacterias que se introduce localmente a y otros elementos similares presentes en la atmósfera. Del mismo modo, los dispositivos activados por el usuario dependen de que un consumidor se acuerde de activar el dispositivo al abrir el producto, lo que es fácil de olvidar y en ese caso no se soluciona ninguno de los problemas que se pretende abordar.

Se han realizado algunos intentos de abordar las deficiencias anteriormente mencionadas de los productos anteriores. Por ejemplo, puede romperse un depósito al abrir el cierre/tapa de un recipiente que contenga el producto perecedero. Puede usarse una tapa con múltiples componentes y varias piezas móviles diseñadas para perforar un depósito que contiene un compuesto reactivo. Estos dispositivos se basan en gran medida en la técnica conocida en el campo de los artículos a pruebas de manipulaciones y adolecen del mismo inconveniente principal, que consiste en que es difícil de fabricar y ensamblar una tapa/cierre con componentes múltiples y, por lo tanto, resulta demasiado costoso fabricar la misma como para obtener una aceptación comercial general.

En el pasado se han hecho varios intentos de superar estos problemas, analizándose a continuación los más relevantes.

El documento **US 8.104.949 B2 (ROBINSON et al.)** proporciona una etiqueta indicadora de tiempo y temperatura que comprende un primer y segundo depósitos interconectados que contienen un primer y segundo líquidos, respectivamente, proporcionándose una primera barrera entre dichos primer y segundo líquidos para evitar que se mezclen entre sí, en donde dicha primera barrera está conectada a través de un conducto a un tercer depósito que contiene un tercer líquido, que está adaptado para pasar a lo largo de dicho conducto durante un primer período de tiempo predeterminado y para eliminar dicha primera barrera tras el contacto para facilitar la mezcla de dichos primer y segundo líquidos y la generación dentro del segundo depósito de una primera mezcla líquida, que tiene un color diferente al del segundo líquido antes de la mezcla y, por lo tanto, proporcionar una indicación de que ha transcurrido dicho primer período de tiempo predeterminado.

En la realización preferida del documento de **ROBINSON et al.**, la barrera mencionada anteriormente es un tapón de lípidos, que se descompone posteriormente gracias a una enzima presente en dicho tercer líquido. El problema de esto es un problema intrínseco al uso de capilares finos para transportar componentes de etiqueta reactivos. Debido al tamaño restrictivo de los capilares, resulta imposible el transporte de fluidos a gran escala y por lo tanto solo es posible administrar un goteo continuo de la enzima al tapón de lípidos, lo que significa que la velocidad a la que el tapón puede descomponerse está severamente restringida, y esto conlleva restricciones concomitantes sobre los plazos en los que dicha etiqueta puede ser efectiva. Además, es probable que el tapón de lípidos se descomponga lentamente y normalmente a lo largo del lado desde el que se suministra la enzima, lo que podría conducir fácilmente a la rotura parcial del tapón y provocar una fuga retardada a través de la barrera, proporcionando así un cambio lento y gradual del color en lugar de una transición rápida que resulta más deseable.

Si bien este desarrollo supera algunos de los problemas mencionados anteriormente, construir una etiqueta con las especificaciones descritas resulta muy desafiante a nivel técnico y físico, lo que reduce la velocidad a la que podría fabricarse dicha etiqueta y afecta inherentemente a los costes. La complejidad del diseño y la construcción, así como la proporción de etiquetas defectuosas resultantes de tal enfoque, hacen que cualquier solución de este tipo sea parcial y poco fiable en el mejor de los casos. En la patente relacionada **US 8.936.693 B2 (MANES et al.)** se describe en detalle gráfico la complejidad de la fabricación. El troquelado y laminado de los elementos capilares (que se utilizan para la temporización) presenta desafíos particulares en términos de uniformidad, integridad y propensión a las pérdidas de medios a través de la evaporación por la película delgada.

Otra dificultad asociada a la fabricación de etiquetas según la patente de **ROBINSON et al.** son los problemas de manipulación de materiales que surgen por la aplicación de componentes líquidos en una etiqueta multicapa, en la que muchas de las capas son películas muy finas (del orden de 10-20 micras), y el sellado posterior. Este problema ha sido abordado parcialmente (aunque de manera inadvertida) por **KEEP-IT TECHNOLOGIES** en los documentos **EP 1.228.366 B1** y **EP 2.697.617 B1**, en los que se utilizan matrices de polímeros de hidrogel para inmovilizar componentes líquidos. Sin embargo, esa es la única lección extraída de estas patentes en este caso, dado que, más allá de esto, sus enseñanzas difieren ligeramente de los objetos de la presente invención.

El documento **US 8 166 906 B2** divulga una etiqueta indicadora de tiempo y temperatura que comprende un primer depósito (iniciador) y un segundo depósito (diana). Un líquido ácido (211, 311, 411, 511) está inicialmente absorbido en un (hidro)gel (210, 310, 410, 510). Cuando se activa, p. ej., debido a la luz o la temperatura, el gel se comprime y libera el ácido líquido que puede fluir libremente hacia el depósito diana, que contiene un material (207, 307, 407, 507) sensible al pH que cambia de color. Este documento divulga además un mecanismo de temporización configurado para regular la velocidad a la que el ácido fluye desde el primer depósito al segundo depósito. Tal mecanismo de sincronización puede asumir la forma de una boquilla, una membrana o un capilar. Un objeto de la presente invención es obviar o mitigar uno o más de los problemas y/o inconvenientes asociados con los dispositivos indicadores de tiempo de la técnica anterior mencionados anteriormente.

En el presente documento, las expresiones 'generador de ácido' y/o 'generación de ácido' se utilizan para referirse a

- un sistema que produce un ácido a través de una reacción química, o que libera un ácido tras la exposición a un estímulo predefinido. La expresión 'fotogenerador de ácido', también denominado 'generador fotoiniciado de ácido' o 'PAG', se usa en el presente documento para referirse a un sistema que produce un ácido a través de una reacción química o que libera un ácido tras la exposición a la luz. Preferentemente, el fotogenerador de ácido se activa con la exposición a la luz visible, aunque se apreciará que también pueden utilizarse fotogeneradores de ácido que se activen con luz no visible, tal como luz ultravioleta o luz infrarroja. Como tal, un generador de ácido puede ser un sistema que produzca un ácido en lugar de un sistema que simplemente retenga una especie ácida que se libere durante su activación.
- La expresión 'polímero de hidrogel' se refiere a un grupo de productos químicos que son hidrofílicos, con tasas extraordinariamente altas de absorción de medio acuoso, quedando atrapado dicho medio acuoso dentro de dichos hidrogeles. Usos comunes de hidrogeles incluyen revestimientos de pañales, productos sanitarios femeninos, bolsas desecantes, aplicaciones médicas tales como apósitos para quemaduras, lentes ópticas de contacto y algunos materiales que se utilizan en sistemas de cultivo hidropónico.
- Los hidrogeles, una vez que han absorbido un medio acuoso, lo mantienen atrapado dentro de su matriz de polímero de hidrogel y, por lo tanto, evitan que el medio acuoso interactúe con los medios externos. Se apreciará que el término 'hidrogel' no requiere necesariamente la presencia de agua y que pueden usarse otros disolventes adecuados además de agua, o en lugar de ella. Se considera que el término 'hidrogel' incluye cualquier gel formado por polimerización de múltiples copolímeros a partir de una solución acuosa o de polioles de los mismos. Por ejemplo, podría usarse glicerol y/o propilenglicol en la formación de un hidrogel.
- La expresión 'polímero de hidrogel sensible a estímulos' se refiere a un subconjunto de polímeros de hidrogel según se ha definido anteriormente. Son conocidos los polímeros de hidrogel sensible a estímulos que responden a la luz, al pH, al magnetismo, a la electricidad, a una fuerza iónica, a la temperatura y a una acción enzimática, siendo su respuesta generalmente la de comprimirse, lo que quiere decir que, tras la exposición al estímulo relevante el hidrogel se vuelve hidrofóbico, se contrae y libera parte o la totalidad del medio acuoso previamente retenido en el mismo. De esta forma, pueden usarse polímeros de hidrogel para proporcionar un tapón que puede funcionar como una válvula cuando se estimula.
- De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, se proporciona un indicador de tiempo y temperatura como se define en la reivindicación independiente 1 adjunta, definiéndose las realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes 2-10.
- La invención de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención proporciona al consumidor una indicación visual clara y fiable de cómo de seguro es usar un artículo perecedero concreto, tal como un alimento, producto farmacéutico o cosmético. Además, el uso de un sistema fotoiniciado de modificación del pH elimina la necesidad de que los consumidores recuerden cuándo se abrió por primera vez el artículo perecedero. La etiqueta puede activarse automáticamente cuando se abre por primera vez el artículo perecedero al hacer que la apertura del artículo exponga automáticamente a la luz el sistema fotoiniciado de modificación del pH. Las etiquetas indicadoras de tiempo y temperatura anteriores dependían de la ruptura física de una parte de la etiqueta para iniciar el mecanismo de temporización. Sorprendentemente, se ha observado que la etiqueta indicadora de tiempo y temperatura puede ser fotoiniciada. La fotoiniciación presenta la ventaja de hacer que la activación del mecanismo de tiempo sea más fiable, y también hace que la etiqueta sea menos compleja de producir y/o de fijar al recipiente. De forma adicional, las etiquetas de la técnica anterior que se activan mediante la aplicación de una ligera presión para romper una barrera y permitir que los componentes se mezclen son susceptibles de su activación inadvertida durante la fabricación, transporte o manipulación en general. En contraposición, dado que la presente etiqueta es fotoiniciada en lugar de iniciarse por presión, no hay riesgo de que el mecanismo de sincronización de la etiqueta se active inadvertidamente debido un golpe ligero.
- De forma adicional, la presencia de un tercer depósito que comprende un mecanismo de temporización dependiente de la temperatura y que comprende al menos uno de un diol, un poliol, un polímero soluble en agua y un gel permite que la etiqueta de la presente invención se adapte al uso en diferentes productos almacenados en diferentes condiciones. Por ejemplo, puede modificarse la composición exacta para permitir una difusión más rápida del ácido a través de la etiqueta cuando se use en alimentos y otros productos que se estropean rápidamente, tal como, por ejemplo, la leche. Para productos que no se echan a perder tan rápidamente, tales como, por ejemplo, la mantequilla, puede modificarse la composición de modo que el ácido se difunda a través de la etiqueta más lentamente.
- El diol puede ser cualquier diol adecuado. Por adecuado se entiende que el diol es estable en condiciones ácidas y permite la difusión del ácido a través del mismo. El diol se puede seleccionar de entre metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, alquilenglicoles de cadena larga y sus derivados. Se ha observado que estos dioles permiten la difusión de ácido a través de los mismos y, por lo tanto, pueden usarse en el mecanismo de temporización. El diol más preferido es el propilenglicol, ya que no es tóxico e incluso se usa como aditivo alimentario, por lo que resulta totalmente seguro para su uso cerca de alimentos.
- El poliol puede ser cualquier poliol adecuado. Por adecuado se entiende que el poliol es estable en condiciones ácidas

5 y permite la difusión del ácido a través del mismo. El poliol se puede seleccionar de entre glicerol, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polietilenglicol y sus derivados. De nuevo, estos polioles permiten la difusión de ácido a través de los mismos y, por tanto, resultan adecuados para su uso en el mecanismo de temporización. El poliol más preferido es el glicerol, ya que no es tóxico e incluso se usa como aditivo alimentario, por lo que resulta totalmente seguro para su uso cerca de alimentos.

10 El polímero soluble en agua se puede seleccionar de entre ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, poli(acrilamidas), polisacáridos, polipéptidos y sus derivados. De nuevo, estos no son tóxicos y resultan completamente seguros para su uso cerca de alimentos. El polisacárido se puede seleccionar de entre agar, agarosa, agaropectina, celulosa y sus derivados.

15 El tercer depósito puede comprender un diol y un poliol. Preferentemente, el tercer depósito comprende propilenglicol y glicerol. La proporción de propilenglicol a glicerol se puede ajustar para alterar la velocidad a la que se difunden los iones de hidrógeno a través del tercer depósito. De esta forma, el mecanismo de sincronización se puede ajustar para acelerar o ralentizar la velocidad de difusión y, por lo tanto, la velocidad a la que el indicador sensible al pH cambia de color.

20 El tercer depósito puede comprender propilenglicol y glicerol en cualquier proporción adecuada. Por ejemplo, el tercer depósito puede no contener glicerol o no contener propilenglicol. El tercer depósito puede contener propilenglicol y glicerol en cualquiera de los siguientes porcentajes: 100:0, 90:10, 80:20, 70:30, 60:40, 50:50, 40:60, 30:70, 20:80, 10:90 y 0:100, donde 100 es el volumen o masa total combinado de los dos componentes. Se apreciará que también se contemplan cualesquiera porcentajes intermedios, por ejemplo, 75:25.

25 El gel puede estar formado por cualquier material gelificante adecuado. El gel puede ser un hidrogel. El gel puede ser una solución acuosa curada de N-isopropilacrilamida, diacrilato de polietileno (glicol), acrilato de sodio y un fotoiniciador. Se puede usar cualquier fotoiniciador adecuado. El curado puede efectuarse a través de cualquier medio adecuado, tal como la exposición a luz ultravioleta.

30 El gel puede ser una solución curada de N-isopropilacrilamida, diacrilato de polietileno (glicol), acrilato de sodio y un fotoiniciador. La solución puede ser una solución a base de poliol, por ejemplo, la solución puede comprender aproximadamente un 80 % de poliol y aproximadamente un 20 % de agua. El curado puede efectuarse a través de cualquier medio adecuado, tal como la exposición a luz ultravioleta.

35 En una realización, la etiqueta se activa automáticamente cuando se abre por primera vez el artículo o embalaje al que va adherida. El marcador puede activarse mediante la eliminación de una capa impermeable a la luz, que se elimina para exponer a la luz al menos una parte del sistema fotoiniciado de modificación del pH. En otra realización, la etiqueta puede activarse antes de que el consumidor compre el artículo perecedero. Por ejemplo, la etiqueta se puede aplicar a un artículo perecedero durante el embalado. A continuación, la etiqueta puede exponerse a una fuente de luz, tal como una fuente de luz visible o una fuente de luz ultravioleta, de modo que el mecanismo de sincronización se inicie antes de comprar el producto. Esto puede resultar útil para productos que tienen una vida limitada, incluso si el embalaje permanece sin abrir.

45 Preferentemente, el sistema de modificación del pH se activa mediante luz visible, luz UV y/o luz IR. El sistema de modificación del pH puede activarse por exposición a luz que tenga una longitud de onda de aproximadamente 100 nm a aproximadamente 1000 nm. Preferentemente, el sistema de modificación del pH se activa mediante la exposición a luz que tenga una longitud de onda de aproximadamente 200 nm a aproximadamente 900 nm, preferentemente de 400 a 700 nm aproximadamente. El sistema fotoiniciado de modificación del pH puede activarse por exposición a luz que tenga una longitud de onda de aproximadamente 400 nm a aproximadamente 450 nm. El sistema de modificación de pH se activa preferentemente por exposición a la luz ambiental, lo que puede incluir luz natural y/o artificial.

50 Dicho sistema de modificación del pH es preferentemente un sistema de generación de ácido. Preferentemente, dicho sistema de generación de ácido comprende un sistema fotoiniciado de generación de ácido. En otras realizaciones, el sistema de modificación del pH puede ser un sistema de generación de álcali/base.

55 Dicho depósito de iniciador y dicho depósito diana pueden ser depósitos físicamente separados y, como alternativa, pueden ser porciones diferentes del mismo depósito. La etiqueta puede comprender un depósito de iniciador, un depósito de acumulador y un depósito diana. Los depósitos pueden ser depósitos separados o pueden ser partes diferentes del mismo depósito. Los depósitos pueden estar separados por una o más barreras eliminables. La una o más barreras eliminables pueden dividir un depósito para formar el depósito de iniciador, el depósito de acumulador y/o el depósito diana.

65 Preferentemente, el sistema fotoiniciado de generación de ácido es sustancialmente irreversible o la cinética de la reacción es tal que la reacción inversa es mucho más lenta que la reacción directa que se activa mediante la exposición a la luz. Si el sistema fotoiniciado de generación de ácido fuera reversible o el sistema fotoiniciado de generación de ácido volviera a su composición inicial cuando se detuviera la exposición a la luz, cuando se pusiera la etiqueta en un área oscurecida, tal como una nevera o un armario, o se dejara fuera por la noche, la reacción de generación de ácido

podría revertirse, haciendo que aumentara el pH y, por lo tanto, restableciendo efectivamente el mecanismo de sincronización de la etiqueta.

5 Preferentemente, el sistema fotoiniciado de generación de ácido es catiónico. Preferentemente, la reacción productora de ácido continúa tras la exposición inicial a la luz incluso en la oscuridad, para seguir generando ácido.

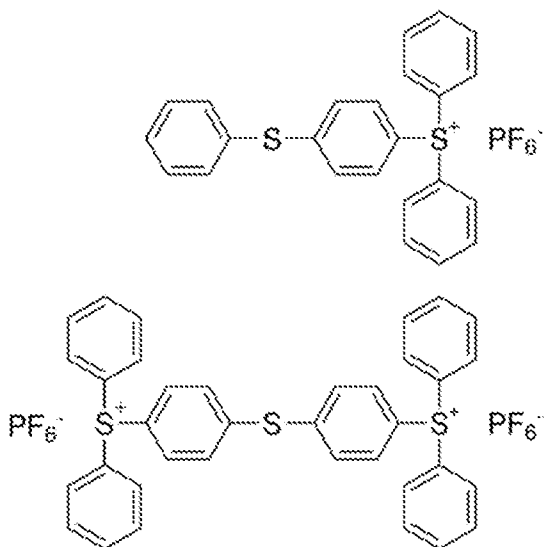
Dicho sistema de generación de ácido puede comprender una sal de haluro de plata, siendo lo más preferente de cloruro de plata.

10 En una realización preferida, el sistema de generación de ácido comprende un generador fotoiniciado de ácido (PAG). Se puede usar cualquier PAG adecuado. El PAG puede ser una sal de onio. Una sal de onio tiene la fórmula general $Ar^+MF_6^-(aq)$ y se descompone debido a la absorción de un fotón para formar $ArOH$ y $H^+ MF_6^-$. El Ar^+ puede ser el catión de una sal de arilonio, tal como trifenilsulfonio, y el anión M puede ser cualquier átomo adecuado, tal como antimonio (Sb) o fósforo (P). Se apreciará que podría usarse cualquier PAG que tenga un anión de base conjugada estable después de donar un protón, por ejemplo, un PAG que comprenda un resto BF_4^- .

Ejemplos de PAG adecuados incluyen sales de triaril sulfonio, tal como hexafluorofosfato de triarilsulfonio (TAS), hexafluorofosfato de difenilyodonio (DPI) o triflato de trifenilsulfonio (TPS-oTf), Irgacure PAG 290 (sulfonio tetrakis [pentafluorofenil] borato), Speedcure 938 (hexafluorofosfato de bis-(4-t-butilfenil)-yodonio), Irgacure PAG 103 (bencenoacetonitrilo, 2-metil- α -[2-[[[(propilsulfonil)oxi]imino]-3(2H)-tienilideno]]) e Irgacure 121 (bencenoacetonitrilo, 2-metil- α -[2-[[[(4-metilfenil)sulfonil]oxi]imino]-3(2H)-tienilideno]]) y hexafluorofosfato de difenilyodonio.

Se comercializan sales de triaril sulfonio como una mezcla de las dos sales que se muestran a continuación, en una solución al 50 % p/p en carbonato de propileno:

25



30 El PAG puede comprender generadores fotoiniciados de ácido no iónicos. Los PAG no iónicos pueden depender de la escisión fotoiniciada de enlaces para producir ácidos. Por ejemplo, los arilcetosulfonatos y los ésteres de o-nitrobencilo pueden sufrir una escisión fotoiniciada para producir ácido sulfínico o ácido sulfónico. Al verse expuestos a luz ultravioleta, los arilcetosulfonatos se escinden en la posición beta, liberando radicales arilsulfínicos que extraen fácilmente hidrógeno de los donantes neutros, tales como ésteres, éteres, o similares, para generar ácido sulfínico. El mecanismo de reacción de los ésteres de o-nitrobencilo es similar y genera ácido p-toluenosulfónico. La diazida de naftoquinona y sus derivados pueden producir ácido indeno-3-carboxílico a través de la eliminación fotoinducida de nitrógeno seguida de una reacción con agua.

35 El PAG puede comprender un compuesto de oximosulfonato que genere ácido sulfónico en presencia de un donante de protones adecuado, que generalmente es el disolvente. Un ejemplo de tales generadores PAG incluye Irgacure 103 (bencenoacetonitrilo, 2-metil- α -[2-[[[(propilsulfonil)oxi]imino]-3(2H)-tienilideno]]) e Irgacure 121 (bencenoacetonitrilo, 2-metil- α -[2-[[[(4-metilfenil)sulfonil]oxi]imino]-3(2H)-tienilideno]], que están comercializados por BASF.

45 El sistema de modificación del pH comprende preferentemente una cantidad suficiente de PAG como para reducir el pH del depósito de acumulador asociado a lo largo de sustancialmente toda la longitud del depósito de acumulador. Preferentemente, el sistema de modificación del pH comprende una cantidad suficiente de PAG como para reducir también el pH del depósito diana lo suficiente como para generar un cambio de color. En realizaciones donde se

deseen dos cambios de color, el primer depósito de iniciador puede comprender una cantidad suficiente de PAG para provocar una primera caída de pH y un cambio de color del depósito diana, y el segundo depósito de iniciador puede comprender una cantidad suficiente de PAG para provocar una caída adicional del pH y un cambio de color del depósito diana. La cantidad exacta de PAG a agregar dependerá de varios factores, tales como el tamaño de los depósitos de acumulador y el depósito diana, pero la cantidad suficiente será la cantidad requerida para generar la caída del pH deseada y el cambio de color asociado, y esta cantidad se puede determinar de manera rutinaria.

El sistema de modificación del pH puede comprender un fotosensibilizador. Un fotosensibilizador es una molécula que produce un cambio químico en otra molécula durante un proceso fotoquímico. Los fotosensibilizadores generalmente funcionan absorbiendo luz en la región UV o visible, y transfiriéndola a otra molécula. Se puede usar cualquier fotosensibilizador adecuado. En una realización, puede usarse perileno como fotosensibilizador. El perileno sensibiliza la reacción de fotólisis del PAG como resultado de sus características de absorción y de emisión. El perileno es capaz de cambiar la frecuencia de la luz incidente a una longitud de onda que los PAG, tales como sales de triaril sulfonio, absorban con más fuerza. Puede haber uno o más fotosensibilizadores en el sistema de modificación del pH.

El fotosensibilizador puede incorporarse en cualquier concentración adecuada que le permita cambiar la frecuencia de la luz a una frecuencia que sea absorbida más fácilmente por el PAG. En el caso del perileno, puede añadirse una cantidad del mismo de aproximadamente el 0,1 % en peso a aproximadamente el 5 % en peso. Preferentemente, se añade una cantidad de perileno de aproximadamente el 1 % en peso. La cantidad de fotosensibilizador se presenta como porcentaje del peso disuelto en el disolvente asociado.

Preferentemente, dicho depósito de iniciador se llena (al menos parcialmente) con un polímero de hidrogel u otro medio de alta viscosidad.

Preferentemente, dicho sistema de generación de ácido se retiene dentro de una matriz formada por dicho polímero de hidrogel o dentro de dicho medio de alta viscosidad.

En una realización, el depósito de iniciador no comprende un polímero de hidrogel u otro medio de alta viscosidad. El depósito de iniciador puede contener el PAG, un disolvente y, opcionalmente, un fotosensibilizador.

En una realización, la etiqueta comprende también un depósito de acumulador, que puede ser el tercer depósito. Preferentemente, el depósito de iniciador, el depósito de acumulador y el depósito diana están dispuestos en serie. Los depósitos pueden disponerse en el siguiente orden: de iniciador, de acumulador y diana.

Los depósitos pueden estar separados por tapones de polímero de hidrogel sensible a estímulos. El uno o más tapones pueden producirse a partir de una solución acuosa o no acuosa. La solución no acuosa puede comprender uno o más polioles.

El depósito de acumulador puede comprender un medio de alta viscosidad que actúe como mecanismo de sincronización dependiente de la temperatura.

El medio de alta viscosidad puede comprender cualquier medio adecuado para otorgar las características físicas y/o químicas deseadas para controlar el paso de iones de hidrógeno a lo largo del depósito de acumulador.

Se prefiere que la velocidad a la que la viscosidad del medio de alta viscosidad varía con la temperatura esté relacionada con la velocidad a la que la descomposición del artículo perecedero al que se aplica la etiqueta varía con la temperatura. De esta forma, la etiqueta de la presente invención funciona correctamente y proporciona una indicación de tiempo adecuada independientemente de si el artículo perecedero se almacena o no de acuerdo con las instrucciones del fabricante. Por ejemplo, si el artículo necesita refrigeración y almacenaje a aproximadamente 5 °C una vez abierto, pero el consumidor lo almacena por error a temperatura ambiente, por ejemplo en un armario, entonces es importante que la etiqueta de la presente invención pueda tener en cuenta el error y seguir funcionando correctamente. Suponiendo que almacenar el artículo a temperaturas elevadas aumente la tasa de descomposición del mismo, los períodos de tiempo para que se produzcan los cambios de color también deberán acortarse en la cantidad adecuada para proporcionar al consumidor la información correcta. Esto se puede lograr mediante la selección adecuada de los medios de alta viscosidad contenidos dentro de los depósitos de acumulador, de manera que la velocidad a la que su viscosidad varíe con la temperatura esté relacionada con, o más preferentemente, coincida sustancialmente con, la velocidad a la que el artículo perecedero varía con la temperatura, y de manera que la velocidad de difusión de los iones de hidrógeno a través del medio de alta viscosidad aumente a temperaturas más altas para reflejar o preferentemente igualar sustancialmente el aumento de la velocidad la que se degrada el artículo perecedero. Se ha observado que usar propilenglicol y glicerol, solos o en combinación, proporciona un medio de alta viscosidad a través del cual la velocidad de difusión del ácido aumenta a temperaturas más altas. Es decir, la velocidad a la que el ácido puede pasar a través del medio aumenta a temperaturas más altas. De esta forma, la velocidad a la que el ácido puede difundirse a través del medio aumenta donde la etiqueta está expuesta a temperaturas elevadas, lo que hace que el ácido llegue más rápido al indicador sensible al pH y cambie el color del indicador para proporcionar una advertencia al usuario.

Dicho sistema de generación de ácido puede comprender un generador de ácido retenido dentro de un polímero de hidrogel sensible al pH, convirtiéndose dicha combinación de generador de ácido y polímero de hidrogel sensible al pH en un polímero de hidrogel fotosensible de acción rápida, de manera que, tras la exposición a la luz dicho polímero de hidrogel se comprima para provocar la liberación de dicho ácido, o el paso de otro material ácido.

5 En otra realización, el sistema de generación de ácido comprende un PAG, un disolvente y, opcionalmente, un fotosensibilizador. El sistema de generación de ácido está ubicado junto a un tapón de polímero de hidrogel sensible a estímulos, de manera que, al verse expuesto a la luz el polímero de hidrogel sensible a estímulos se comprime para provocar la liberación de dicho ácido, o el paso de otro material ácido. En una realización, el tapón de polímero de hidrogel sensible a estímulos es sensible al pH y se comprime cuando el pH cae a un nivel predeterminado.

10 En otra realización, el depósito de iniciador comprende una solución ácida. La solución ácida del depósito de iniciador está situada junto a un tapón de polímero de hidrogel sensible a estímulos, de manera que, al verse expuesto a la luz el tapón de hidrogel sensible a estímulos se comprime para provocar la liberación de dicho ácido, o el paso de otro material ácido. El tapón de polímero de hidrogel sensible a estímulos es preferentemente sensible a la luz.

15 Preferentemente, al menos una parte de dicho depósito de iniciador está dispuesta de manera que pueda ser expuesta a la luz, más preferentemente, dicha exposición a la luz se logra retirando una capa superior despegable de dicha etiqueta que es impermeable a la luz.

20 Dicho depósito diana comprende al menos una parte que es visible desde fuera de dicha etiqueta, proporcionando así al usuario indicios visuales relativos a la posibilidad de uso actual del producto en el que se está utilizando dicha etiqueta.

25 Preferentemente, dicha etiqueta indicadora de tiempo y temperatura comprende un depósito de iniciador, un depósito de acumulador y un depósito diana, estando dichos depósitos separados físicamente por tapones de polímero de hidrogel sensible a estímulos.

30 Preferentemente, dichos tapones de hidrogel sensible a estímulos son tapones de hidrogel sensible al pH.

Preferentemente, dicho primer tapón de hidrogel (que separa dichos depósito de iniciador y depósito de acumulador) comprende un primer hidrogel, y dicho segundo tapón de hidrogel (que separa dichos depósito de acumulador y depósito diana) comprende el mismo hidrogel.

35 Opcionalmente, dicho primer tapón de hidrogel (que separa dichos depósito de iniciador y depósito de acumulador) comprende un primer hidrogel, y dicho segundo tapón de hidrogel (que separa dichos depósito de acumulador y depósito diana) comprende un segundo hidrogel, diferente.

Preferentemente, dichos primer y segundo hidrogeles responden a diferentes niveles del mismo estímulo.

40 Preferentemente, dichos primer y segundo hidrogeles responden a diferentes niveles de pH.

Opcionalmente, dichos primer y segundo hidrogeles pueden responder a dos estímulos completamente diferentes.

45 Preferentemente, dicho depósito de acumulador se llena con otro polímero de hidrogel o con un medio de alta viscosidad, para retardar la difusión de iones de hidrógeno a través de dicho depósito.

50 El uso de depósitos de acumulador en los ejemplos anteriores permite acumular gradualmente iones de hidrógeno cerca del depósito diana, sin permitir que los dos entren en contacto entre sí hasta el momento en que el pH dentro del depósito de acumulador provoque la compresión y aplastamiento rápidos del tapón reactivo, lo que permite un cambio rápido del pH del depósito diana y, por lo tanto, un cambio de color dentro de dicho depósito diana.

55 En una realización de la presente invención, tras la activación de dicha etiqueta el sistema de generación de ácido genera un ácido que hace que baje el pH del depósito de iniciador, y el pH reducido del depósito de iniciador hace que dicho primer tapón de hidrogel se comprima, proporcionando así una conexión fluidica entre dicho depósito de iniciador y dicho depósito de acumulador. Al comprimirse dicho primer tapón de hidrogel, los iones de hidrógeno comienzan a difundirse desde dicho depósito de iniciador hacia dicho depósito de acumulador, dependiendo la velocidad de dicha difusión del pH relativo de los dos depósitos, del tamaño físico de los depósitos, del tamaño (área de sección transversal) de la puerta de entrada y de la viscosidad del gel o hidrogel o medio de alta viscosidad (que depende en sí misma de la temperatura), y con el tiempo el pH del depósito de acumulador cae hasta un nivel tal que dicho pH reducido del depósito de acumulador provoque la compresión de dicho segundo tapón de hidrogel, proporcionando así una conexión fluidica entre dicho depósito de acumulador y dicho depósito diana, proporcionando un suministro masivo y proximal de pH bajo para iniciar una reacción rápida de cambio de color. Al comprimirse dicho segundo tapón de hidrogel, los iones de hidrógeno comienzan a difundirse rápidamente desde dicho depósito de acumulador hacia dicho depósito diana en donde interactúan con dicho indicador sensible al ácido para efectuar un rápido cambio de color. Por supuesto, si no se requiere un cambio rápido de color, es posible prescindir del tapón de hidrogel que separa

el depósito diana del resto de la etiqueta.

Una segunda realización de la presente invención se diferencia de la primera en que dicha etiqueta está provista de dos depósitos de iniciador, cada uno conectado a un depósito de acumulador separado, estando cada una de dichas conexiones bloqueadas por diferentes tapones de hidrogel sensible a estímulos, estando cada uno de dichos depósitos de acumulador separados conectados a dicho depósito diana, a través de otros dos tapones de hidrogel sensible a estímulos separados. En funcionamiento, dicha etiqueta es muy similar a la analizada en dicha primera realización; tras la activación de dicha etiqueta el sistema de generación de ácido de cada depósito de acumulador genera un ácido que hace que baje el pH del depósito de iniciador, y el pH reducido de los depósitos de iniciador hace que dicho primer tapón de hidrogel se comprima, proporcionando así una conexión fluidica entre dichos depósitos de iniciador y dichos depósitos de acumulador. Al comprimirse dichos primeros tapones de hidrogel, los iones de hidrógeno comienzan a difundirse desde dichos depósitos de iniciador hacia dichos depósitos de acumulador, y con el tiempo el pH de los depósitos de acumulador cae hasta un nivel tal que dicho pH reducido de los depósitos de acumulador provocará la compresión de dichos segundos tapones de hidrogel, proporcionando así una conexión fluidica entre dichos depósitos de acumulador y dicho depósito diana. Al comprimirse dichos segundos tapones de hidrogel, los iones de hidrógeno comienzan a difundirse desde dichos depósitos de acumulador hacia dicho depósito diana en donde interactúan con dicho indicador sensible al ácido para efectuar un cambio de color.

Preferentemente, dicha etiqueta está dispuesta de manera que dichos primer y segundo depósitos de acumulador provoquen la compresión de dichos tapones para separarlos de dicho depósito diana en puntos dispares en el tiempo, de modo que el contenido de dicho primer depósito de acumulador se difunda al interior de dicho depósito diana antes que el contenido de dicho segundo depósito de acumulador, para efectuar dos cambios de color distintos.

Dichos diferenciales de tiempo mencionados anteriormente pueden lograrse mediante la provisión de diferentes materiales de polímero de hidrogel para los diversos tapones, y mediante los parámetros variables de los respectivos depósitos de acumulador.

Dichos diferenciales de tiempo mencionados anteriormente pueden lograrse mediante la generación de diferentes niveles de acidez en dichos respectivos depósitos de iniciador.

Dichos diferenciales de tiempo mencionados anteriormente pueden lograrse mediante la provisión de diferentes polímeros de hidrogel o medios de alta viscosidad dentro de dichos diferentes depósitos de acumulador.

Dichos diferenciales de tiempo podrán lograrse mediante los parámetros físicos de los componentes de la etiqueta que incluyen, pero sin limitación, los tamaños relativos de los diversos depósitos, el tamaño de los 'pasajes' de conexión entre los distintos depósitos, o la geometría de dichos pasajes de conexión.

Preferentemente, dichos diferenciales de tiempo mencionados anteriormente se logran mediante una combinación de los factores indicados anteriormente.

Preferentemente dicha etiqueta tiene una construcción laminar, comprendiendo más preferentemente una capa de base, una capa intermedia y una capa superior, preferentemente con una tira despegable adicional que evita la entrada involuntaria de luz en dichos uno o más depósitos de iniciador.

Preferentemente, dicha capa de base y dicha capa superior son películas de polímero e intactas.

Preferentemente, dichos depósitos se forman mediante troquelado y eliminación de porciones de dicha capa intermedia.

Opcionalmente, dichos depósitos se forman mediante la deposición de materiales sobre una capa de base en una configuración de impresión 3D.

Opcionalmente, dichos depósitos se forman mediante serigrafía de materiales curables por UV sobre una capa de base.

Preferentemente, dicho depósito diana contiene una o más tintas reactivas al pH dispuestas para mejorar el cambio de color de dicho indicador sensible al ácido. Como alternativa, dicho indicador sensible al ácido puede comprender dichas una o más tintas reactivas al pH.

Preferentemente, dichos materiales reactivos al pH están atrapados dentro de una matriz polimérica contenida en dicho depósito diana.

Preferentemente, dicha matriz polimérica comprende una tinta acuosa (tinta que no vuelve a solubilizarse) o una tinta polimérica curada con UV.

Preferentemente, dichos polímeros de hidrogel sensible a estímulos se seleccionan del grupo que comprende poli

(vinil alcohol)/poli (ácido acrílico) [PVA/PAA]; poli(ácido metacrílico) [PMAA] y 2-(dimetilamino) etilmetacrilato/N-vinilpirrolidona [DNAEMA/NVP], Estos polímeros se pueden preparar en una solución acuosa o una solución no acuosa. La solución no acuosa puede comprender uno o más dioles y/o polioles. La solución no acuosa puede comprender una mezcla de glicerol y propilenglicol.

5 De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona una etiqueta indicadora de tiempo y temperatura como se define en la reivindicación independiente 11, definiéndose las realizaciones preferidas en las reivindicaciones dependientes 12-15.

10 La invención de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención puede incorporar cualquiera de las características descritas anteriormente en relación con el primer aspecto de la presente invención. De forma similar, la invención de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención puede incorporar cualquiera de las características descritas en relación con el segundo aspecto de la presente invención. En una realización, la válvula de hidrogel puede activarse mediante exposición a la luz, al calor, a una acción enzimática, al magnetismo, a la
15 electricidad, así como a cambios en el pH, una fuerza iónica, la temperatura y similares. En una realización, la válvula de hidrogel se activa mediante cambios en el pH. En otra realización, la válvula de hidrogel se activa mediante exposición a la luz. Por activación se entiende que la válvula sufre un cambio físico que abre la misma. El cambio físico puede ser una contracción o compresión de la válvula de hidrogel.

20 En una realización de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención, la presencia de una válvula o tapón de hidrogel que se activa mediante la exposición a la luz evita la necesidad de un PAG en el depósito de iniciador. Por lo tanto, en una realización el depósito de iniciador puede comprender una fuente de ácido. La fuente de ácido preferentemente no requiere fotoiniciación. La fuente de ácido puede comprender cualquier ácido adecuado. Por ejemplo, la fuente de ácido puede comprender un ácido débil o fuerte. La fuente de ácido puede comprender ácidos
25 alimentarios naturales, tales como el ácido etanoico o ascórbico. La fuente de ácido puede ser un ácido mineral, tal como el ácido clorhídrico.

La invención de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención funciona de manera similar a la invención de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención. La diferencia es que la etiqueta de acuerdo con el primer
30 aspecto de la presente invención se activa al exponer a la luz el depósito de iniciador, lo que hace que se genere ácido en el iniciador y resulta en la compresión de un tapón de hidrogel, mientras que la etiqueta de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención se activa al exponer a la luz el tapón de hidrogel, lo que hace que el tapón se comprima y permita que el ácido contenido en el depósito de iniciador pase al siguiente depósito. En cualquiera de los dos aspectos, una vez que el primer tapón de hidrogel se ha comprimido y ha permitido que los iones de hidrógeno
35 pasen al siguiente depósito, las etiquetas de acuerdo con el primer y segundo aspecto funcionan de la misma manera. Como tal, se apreciará que cualquiera de las características descritas con respecto al primer o segundo aspectos de la presente invención puede incorporarse al otro del primer o segundo aspectos de la presente invención, y que todas esas posibles combinaciones se han tenido en cuenta y divulgado expresamente.

40 En los hidrogeles reactivos al pH, los grupos colgantes ácidos o básicos de los polielectrolitos experimentan ionización. Dado que los grupos ácidos o básicos están fijados a un esqueleto polimérico, la ionización de dichos grupos puede dar como resultado un hinchamiento de los polímeros de hidrogel que es mucho mayor que el que puede lograrse usando hidrogeles de polímeros no electrolíticos. El hinchamiento de los hidrogeles de polielectrolitos se debe principalmente a la repulsión electrostática entre las cargas presentes en la cadena de polímero y, por lo tanto, el
45 grado de hinchamiento está influenciado por cualquier condición que reduzca la repulsión electrostática, tal como el pH. De esta forma, los cambios en el pH en una región cercana a las válvulas de hidrogel pueden dar como resultado cambios en la ionización del polímero de hidrogel y dar como resultado una compresión de la válvula de hidrogel. La adición o eliminación de protones en el hidrogel altera la distribución de carga en la estructura polimérica, lo que altera las fuerzas electrostáticas dentro del polímero y, por lo tanto, altera la forma del polímero.

50 Algunos hidrogeles reactivos al pH ilustrativos incluyen polímeros de acrilato de carboxietilo (BCEA) que utilizan un agente de reticulación de diacrilato de polietileno (PEGDA). Otros hidrogeles ilustrativos comprenden polímeros de ácido acrílico que utilizan N,N'-metilenbisacrilamida (MBA) como agente de reticulación. Pueden usarse hidrogeles análogos que utilicen acrilato de sodio en lugar de ácido acrílico.

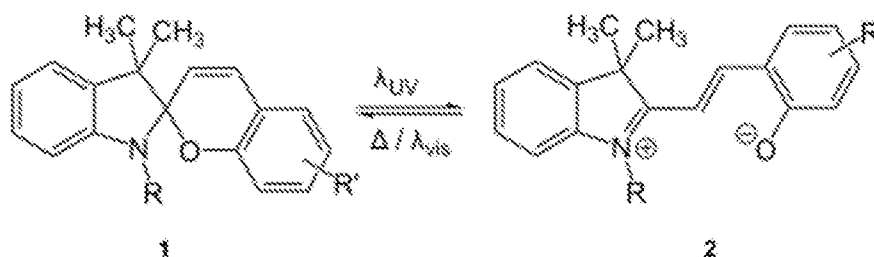
55 El grado de hinchamiento o compresión de un polímero de hidrogel puede expresarse como un valor Q. Un valor Q superior a uno indica un hinchamiento del hidrogel, y un valor Q inferior a 1 indica una compresión o contracción del hidrogel. La medición del valor Q de cualquier hidrogel dado se puede efectuar de forma rutinaria. El volumen del hidrogel se mide antes de un cambio en el pH y luego se vuelve a medir una vez que se ha cambiado el pH. En el
60 presente caso, la relación entre el volumen del hidrogel a un pH más bajo y el volumen del hidrogel a un pH más alto es el valor Q.

Dado que la invención de acuerdo con el primer y segundo aspectos de la presente invención se basa en la contracción o compresión del tapón de hidrogel a niveles de pH más bajos, el valor Q de los hidrogeles es inferior a 1 a niveles de
65 pH reducidos.

La válvula de hidrogel de acuerdo con el segundo aspecto de la presente invención puede comprender un hidrogel fotorreactivo. Un hidrogel fotorreactivo cambia de forma al verse expuesto a la luz, ya sea por hinchamiento o por compresión. Algunos ejemplos de hidrogeles fotorreactivos incluyen azobencenos y espiropiranos.

- 5 Los grupos azobenceno pueden sufrir una isomerización de una forma trans a una forma cis tras la irradiación con UV. La distancia entre los átomos de carbono *Para* en la forma cis es mucho menor que la distancia entre los átomos de carbono *Para* en la forma trans. De esta forma, un polímero que incorpore grupos azobenceno en el esqueleto podrá encogerse cuando se vea expuesto a la luz ultravioleta.
- 10 El espiropirano es un grupo fotocromático que sufre una escisión del anillo heterocíclico en el enlace espiro C-O para formar un cromóforo plano y altamente conjugado que se absorbe fuertemente en la región visible, a saber, el isómero de merocianina. La forma de anillo abierto puede volver a la forma inicial de anillo cerrado, ya sea mediante un proceso térmico o fotoquímico. Los derivados de espiropirano pueden atraparse, reticularse e introducirse como cadenas laterales o partes de la cadena principal en matrices poliméricas. En un ambiente ácido, el equilibrio de isomerización se desplaza hacia el lado derecho, predominando el isómero merocianina. Ante la exposición a la luz visible, el equilibrio se desplaza hacia la izquierda y predomina el isómero espiropirano.

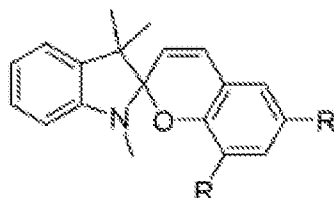
El equilibrio entre el espiropirano y la merocianina es:



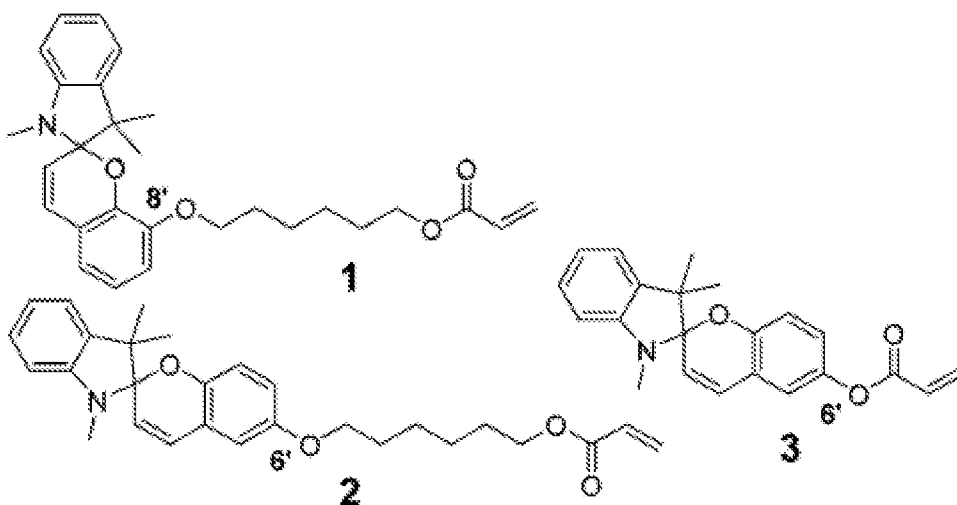
- 20 La N-isopropilacrilamida (NIPAAm) se ha utilizado como material base para hidrogeles sensibles a estímulos debido a su alto grado de hinchamiento a bajas temperaturas y a los grandes cambios de volumen que presenta. Los hidrogeles fotosensibles se pueden formar mediante la funcionalización de geles de poli(N-isopropilacrilamida) (p(NIPAAm)) con cromóforos de espirobenzopirano (SP). La funcionalización de los geles de p(NIPAAm) con SP produce materiales híbridos, y la molécula de espiropirano fotorreactiva puede abrirse a la merocianina cargada bajo irradiación UV, y volver al isómero de espiropirano sin carga bajo irradiación de luz blanca.

- 30 Un polímero formado a partir de un 2 % en peso de N,N'-metilenbisacrilamida, un 5 % en peso de ácido acrílico, un 91 % en peso de N-isopropilacrilamida, un 1 % en peso de Irgacure 819 (óxido de bis(2,4,6-trimetilbenzoi)-fenilfosfina) y un 1 % en peso de espiropirano presenta los grupos espiropirano en la forma isomérica de merocianina. Ante la exposición a luz blanca, resulta preferible la forma de espiropirano y el hidrogel se encogerá.

- 35 El grado de contracción depende del espiropirano utilizado. La fórmula general del espiropirano es:



Los tres diferentes espiropiranos utilizados tienen las estructuras:



Los hidrogeles que contienen espiropiranos 1, 2 o 3 se redujeron a un 65 %, a un 58 % y a un 54 % de su tamaño original, respectivamente, ante la exposición a la luz blanca. Cuando se elimina la iluminación, los hidrogeles comienzan a volver a hincharse a medida que comienza a predominar la forma de merocianina. El hidrogel que incorpora espiropirano 1 se vuelve a hinchar casi por completo, y con espiropiranos 2 o 3, estos se vuelven a hincharse hasta aproximadamente un 75 % del tamaño inicial.

La válvula de hidrogel puede comprender ionogeles fotosensibles. Los ionogeles difieren de los hidrogeles estándar debido a la inclusión de un líquido iónico dentro de la matriz de hidrogel.

Ionogeles que comprenden tres unidades monoméricas: se ha comprobado que poli(N-isopropilacrilamida) - p(NIPAAm), N,N-metileno-bis(acrilamida) - MBAAm, y la forma protonada de T, 3', 3'-trimetil-6-hidroxiespiro(2H-1-benzopirano-2,2'-indolina (MC-H⁺) (en una proporción de 100:5:1) actúan como bases de hidrogel adecuadas para la inclusión de líquidos iónicos, y dichos ionogeles resultantes, cuando también comprenden 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona DMPA (en la misma proporción molar que la indolina, para actuar como fotoiniciador) presentan contracción/deshidratación fotoiniciada.

La contracción fotoiniciada de ionogeles que comprenden geles poliméricos de la formulación anterior con la adición de varios líquidos iónicos se ha caracterizado en el documento de Benito-Lopez. *et al.* Lab Chip, 2010, 10, 195-201.

Los líquidos iónicos utilizados fueron: Trihexiltetradecil-fosfonio dicianoamida [P_{6,6,6,14}] [dca]⁻, trihexiltetradecilfosfonio bis(trifluorometanosulfonil)-amida [P_{6,6,6,14}] [NTf₂]⁻, trihexiltetradecil-fosfonio dodecylbencenosulfonato [P_{6,6,6,14}][dbsa]⁻, y tosilato de triisobutil (metil) -fosfonio [P_{1,4,4,4}] [para]⁻.

Se observó que cambiar el LI incorporado en el ionogel tiene un fuerte efecto en la velocidad y la cantidad de contracción tras la exposición a luz blanca. En particular, en la siguiente Tabla 1 se muestra la velocidad de apertura de las microválvulas construidas a partir de los ionogeles anteriores. En cada caso, el ionogel se polimerizó in situ mediante la exposición a una fuente de luz UV de 365 nm. Puede verse que es posible producir microválvulas a partir de hidrogeles y que la velocidad a la que se abren las microválvulas de hidrogel puede controlarse mediante la adición de líquidos iónicos.

Tabla 1

Líquido iónico	No presente	[dca] ⁻	[NTf ₂] ⁻	[dbsa] ⁻	[tos] ⁻
t, s	2	4	49	44	18

Se apreciará que los hidrogeles pueden curarse y/o hincharse con líquidos no acuosos, tales como, por ejemplo, polioles o dioles.

Para los lectores informados será evidente que, si se sustituyera el generador de ácido por una fuente de iones de hidróxido activada por luz, podría lograrse un efecto similar usando bases como se ha hecho en los ejemplos anteriores usando un ácido. Esta posibilidad/eventualidad ha sido contemplada por los presentes inventores y por lo tanto se incorpora en el presente documento.

Los diversos aspectos de las invenciones de acuerdo con el primer y segundo aspectos de la presente invención

pueden modificarse para controlar la velocidad a la que los iones de hidrógeno pasan a lo largo del depósito de acumulador. Los aspectos incluyen, pero no se limitan a, la viscosidad del medio de alta viscosidad en el depósito de acumulador, las dimensiones del depósito de acumulador y la forma del depósito de acumulador. De forma adicional, también puede modificarse el pH predeterminado al que los tapones de hidrogel se comprimen de modo que se controle el mecanismo de temporización de la etiqueta. El uso de tapones de hidrogel para la compresión, y para que actúen como válvulas para permitir la entrada rápida de iones de hidrógeno en el depósito diana, da como resultado un cambio rápido de color para que el consumidor no tenga que hacer una evaluación subjetiva de la idoneidad de uso. La capacidad de incluir múltiples cambios de color en una sola etiqueta permite que la etiqueta pueda proporcionar al consumidor información adicional en comparación con las etiquetas de la técnica anterior, que no presentan un cambio de color claro y rápido o dependen de un solo cambio de color.

A continuación se describirán realizaciones de la invención, a modo de ejemplo y con referencia a los dibujos esquemáticos adjuntos, en donde:

15 la Figura 1 es una vista en planta esquemática de una etiqueta de acuerdo con el primer y segundo aspectos de la presente invención;

la Figura 2 es una sección transversal esquemática de una etiqueta de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención;

20 la Figura 3 es una vista en planta esquemática de una capa de cuerpo de una etiqueta de acuerdo con el primer y segundo aspectos de la presente invención;

25 la Figura 4 es una vista en planta esquemática de una etiqueta de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención;

las Figuras 5 a 9 son vistas en planta esquemáticas de una etiqueta de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, que muestran el mecanismo de temporización en acción desde el momento en que la etiqueta se activa, pasando a un primer cambio de color y, finalmente, pasando a un segundo cambio de color;

30 las Figuras 10a a 10d son fotografías de una etiqueta ilustrativa de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, que muestran el progreso del mecanismo de temporización;

35 la Figura 11 es una representación esquemática de una etiqueta de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención;

la Figura 12 es un gráfico que muestra la distancia de difusión del ácido a través de un hidrogel en función del tiempo a 5 °C, a temperatura ambiente (aproximadamente 21 °C), y a 40 °C.

40 La Figura 1 muestra una representación esquemática de una etiqueta indicadora 1 de integración de tiempo y temperatura (TTi) de acuerdo con el primer y segundo aspectos de la presente invención. La etiqueta 1 comprende unas ventanas 2 de activación transparentes y una ventana 3 de visualización transparente. Las ventanas 2 de activación transparentes se superponen al menos a una porción del sistema fotoiniciado de modificación del pH y/o del tapón de hidrogel sensible a la luz o al pH. La ventana 3 de visualización transparente permite al usuario ver el color del indicador sensible al pH contenido dentro de la etiqueta 1. Se apreciará que las ventanas 2 de activación y la ventana 3 de visualización pueden tener cualquier forma y tamaño adecuados. También se apreciará que puede haber cualquier número de ventanas 2 de activación, e incluso haber una única ventana de activación. De forma similar, puede haber cualquier número de ventanas 3 de visualización. La ventana 2 de activación y la ventana 3 de visualización pueden superponerse o ser la misma ventana.

50 Haciendo referencia a la Figura 1, la etiqueta 1 se muestra en planta y la capa superior 4 se muestra en blanco. Al menos una porción de la capa superior 4 es preferentemente transparente para permitir que la luz active el mecanismo de sincronización, a saber, el sistema de modificación del pH y/o el tapón de hidrogel sensible a la luz o al pH. Sin embargo, se apreciará que ciertas porciones de la capa superior 4 pueden ser opacas y/o que en la superficie de la capa superior 4 pueden estar impresas decoraciones y/o información. El área de la capa superior 4 situada encima de la válvula fotoiniciada de hidrogel y/o del sistema fotoiniciado de modificación del pH puede no ser completamente transparente, pero es lo suficientemente transparente para permitir que pase suficiente luz para activar la válvula de hidrogel y/o el sistema de modificación de pH, y para permitir que el usuario vea el color del indicador sensible al pH.

60 La Figura 2 es una vista en sección transversal de la estructura de la etiqueta 1 (no a escala). La etiqueta 1 comprende un revestimiento antiadherente 5. El revestimiento antiadherente 5 puede ser papel calandrado, tal como papel cristal, o una película de polímero, tal como una película de poliolefina. El revestimiento antiadherente 5 puede comprender tereftalato de polietileno o cualquier otro polímero adecuado. El revestimiento antiadherente 5 puede recubrirse con silicona. Si el revestimiento antiadherente 5 comprende papel calandrado, tendrá preferentemente un espesor de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 micras, y si el revestimiento antiadherente comprende una película de polímero, tendrá preferentemente un espesor de aproximadamente 10 a 20 micras. Sin embargo, los expertos en la

5 materia apreciarán que cuando se hace referencia al espesor de cualquier capa en particular, podría usarse cualquier espesor adecuado. El revestimiento antiadherente 5 permite transportar y alimentar la etiqueta a través de la maquinaria aplicadora de etiquetas, y se retira antes de aplicar la etiqueta. El revestimiento antiadherente 5 cubre una capa adhesiva 6. El adhesivo de la capa adhesiva 6 es preferentemente sensible a la presión. La capa adhesiva 6 permite fijar la etiqueta 1 en el embalaje. La capa adhesiva 6 está unida a la capa 7 de base.

10 La capa 7 de base es preferentemente una película de polímero. La capa 7 de base es preferentemente blanca para permitir que el consumidor vea claramente el color del indicador sensible al pH, pero podría usarse cualquier color que permita al consumidor determinar fácilmente el color del indicador sensible al pH. Preferentemente, la capa 7 de base es una película ininterrumpida. La capa 7 de base puede comprender polipropileno. La capa de base puede tener un espesor de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 micras. La capa de base es preferentemente una película ininterrumpida. Una tinta 9 que cambia de color sensible al pH está impresa sobre la capa 7 de base. La tinta 9 que cambia de color sensible al pH cambia de color en respuesta a los cambios en el pH y proporciona una indicación visual al consumidor del estado del producto en el que esté aplicada la etiqueta 1.

15 La etiqueta 1 también comprende una capa 8 de cuerpo. La capa 8 de cuerpo está preferentemente laminada sobre la capa 7 de base y sirve para definir los depósitos de la etiqueta 1. La capa 8 de cuerpo incluye unos recortes que crean cavidades que pueden llenarse con hidrogeles, generadores PAG, medios de alta viscosidad y/o una solución tampón, según sea apropiado. La capa 8 de cuerpo puede troquelarse. La capa 8 de cuerpo puede ser autoadhesiva. 20 La capa 8 de cuerpo puede comprender polipropileno. La capa de cuerpo puede tener un espesor de aproximadamente 50 a aproximadamente 120 micras.

25 La cavidad de visualización/depósito diana 10 puede contener una solución tampón. La solución tampón es preferentemente incolora y sirve para mantener un pH constante en la tinta 9 que cambia de color sensible al pH hasta que se active la etiqueta 1. Preferentemente, la solución tampón no resiste los cambios fuertes en el pH.

30 Un sistema fotoiniciado de modificación del pH y/o un tapón de hidrogel sensible a la temperatura o al pH están ubicados en la cavidad de activación/depósito 11 de iniciador, y/o entre el depósito 11 de iniciador y el depósito 16 de acumulador respectivamente. Se apreciará que la capa 7 de base y la capa 8 de cuerpo pueden imprimirse usando técnicas de impresión 3D o procesos de impresión táctil de manera que no se requiera troquelado. Pueden usarse impresión digital 3D y deposición por serigrafía rotativa de alto volumen para formar la capa 7 de base y la capa 8 de cuerpo. Como tal, la capa 7 de base y la capa 8 de cuerpo pueden ser unitarias.

35 La etiqueta 1 también comprende una capa superior 4. La capa superior 4 es preferentemente una película polimérica. La capa superior 4 puede comprender polipropileno o cualquier otro polímero adecuado. La capa superior 4 puede tener un espesor de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 micras. Preferentemente, la capa superior 4 es una película ininterrumpida, lo que significa que no comprende recortes, perforaciones, rebajes, o similares. La capa superior 4 está preferentemente laminada sobre la superficie superior de la capa 8 de cuerpo. En la capa superior 4 puede estar impreso un patrón o información 13. La capa superior 4 es preferentemente transparente, de modo que 40 al menos una porción del área transparente de la capa superior 4 se superponga a al menos una porción de la cavidad de visualización/depósito diana 10 y la cavidad de activación/depósito 11 de iniciador. La etiqueta 1 comprende opcionalmente una capa despegable 12. La capa despegable 12 es preferentemente sustancialmente impermeable a la luz. La capa despegable 12 es preferentemente un material de tipo película y puede comprender polipropileno o cualquier otro polímero adecuado. La capa despegable 12 puede ser una película metálica. La capa despegable 12 45 puede ser una película de polímero transparente metalizado, que puede comprender áreas no metalizadas que permitan al consumidor observar la ventana de visualización/el depósito diana. La capa despegable 12 puede tener un espesor de aproximadamente 50 a aproximadamente 75 micras. Preferentemente, la capa despegable 12 no presenta interrupciones. La capa despegable 12 puede comprender un material inherentemente impermeable a la luz, o puede haber impresas en la misma una o más capas de tinta impermeable a la luz. La capa despegable 12 se puede laminar sobre la superficie de la capa superior 4. La capa despegable 12 se puede retirar fácilmente de la capa superior 50 4 para permitir que se active la etiqueta 1.

55 La Figura 3 es una vista en planta ilustrativa de las áreas troqueladas de la capa 8 de cuerpo. Las áreas troqueladas forman una cavidad continua. Se apreciará que podría usarse cualquier forma adecuada y que la invención no está limitada por la configuración particular mostrada. La cavidad de visualización/depósito diana 10 y la cavidad de activación/depósito 11 de iniciador se muestran en una vista en planta. La cavidad de visualización/depósito diana 10 y las cavidades de activación/depósito 11 de iniciador pueden tener cualquier forma adecuada. La cavidad 11 de activación define el primer depósito/depósito de iniciador y la cavidad 10 de visualización define el segundo depósito/depósito diana. También se muestran las áreas en las que los tapones o válvulas 14a, 14b, 15a y 15b de hidrogel están situados en la etiqueta 1 ensamblada. Los tapones o válvulas 14a, 14b, 15a y 15b de hidrogel crean cinco depósitos o cavidades discretas en la etiqueta 1, que pueden llenarse. En la presente realización, los tapones 60 14a, 14b, 15a y 15b de hidrogel crean dos depósitos 11a, 11b de iniciador, dos depósitos 16a, 16b de acumulador, y un único depósito diana 10. Se apreciará que otras realizaciones pueden tener diferentes números de dichos depósitos. Los depósitos 16a y 16b de acumulador se describen con más detalle con respecto a la Figura 4. De acuerdo con el primer aspecto de la presente invención, los depósitos 11 de iniciador comprenden el sistema de 65 modificación del pH, que puede comprender un PAG, disolvente, y opcionalmente un fotosensibilizador. En otra

realización, el uno o más depósitos 11 de iniciador comprenden una solución ácida que puede pasar al uno o más depósitos 16 de acumulador cuando se expone a la luz una válvula fotosensible que separa el uno o más depósitos 11 de iniciador del uno o más depósitos de acumulador.

5 La Figura 4 muestra una etiqueta 1 que comprende un sistema fotoiniciado de generación de ácido en el depósito 11b de iniciador. Un primer tapón o válvula 14b de hidrogel está situado adyacente al sistema fotoiniciado de generación de ácido del depósito 11b de iniciador. El primer tapón o válvula 14b de hidrogel es sensible al pH y, antes de la activación, sirve como separador entre el sistema de generación de ácido del depósito 11b de iniciador y el medio de alta viscosidad del depósito 16b de acumulador. Una vez que se ha activado el sistema PAG del depósito 11b de iniciador, el primer tapón o válvula 14b de hidrogel se comprime o colapsa de otro modo para permitir que los iones de hidrógeno se difundan al interior del depósito 16b de acumulador. Dentro del depósito 16b de acumulador hay un medio de alta viscosidad que regula la velocidad de difusión de los iones de hidrógeno a través del depósito 16b de acumulador. La velocidad de difusión está controlada por la composición química, la viscosidad y/o la temperatura del medio de alta viscosidad. Preferentemente, la viscosidad está comprendida entre aproximadamente 20 y aproximadamente 7500 centipoises (a 20 °C). Preferentemente, la viscosidad del medio de alta viscosidad del depósito 16b de acumulador es mayor que la del medio de alta viscosidad del depósito 16a de acumulador. El pH del medio de alta viscosidad del depósito 16b de acumulador es preferentemente de aproximadamente 5,5 a aproximadamente 7,0 antes de activar la etiqueta 1. La etiqueta 1 también comprende un segundo tapón 15b de hidrogel o válvula. El segundo tapón 15b de hidrogel o válvula separa el depósito 16b de acumulador del depósito diana 10. Una vez que el pH del depósito 16b de acumulador cae por debajo de un nivel predeterminado, el segundo tapón 15b de hidrogel o válvula se comprime o colapsa de otro modo, permitiendo de este modo que los iones de hidrógeno pasen al depósito diana 10 y reduzcan el pH. La caída en el pH da como resultado un cambio de color visible. El otro lado de la etiqueta 1 tiene una estructura similar y las características similares han recibido los mismos números, pero con letras diferentes. El otro lado de la etiqueta 1 funciona de la misma manera, pero el medio de alta viscosidad del depósito 16a de acumulador es diferente al del depósito 16b de acumulador, lo que da como resultado una tasa diferente de difusión de iones de hidrógeno a lo largo de los depósitos. Dado que los tapones 15a y 15b de hidrogel se ven inducidos a comprimirse en diferentes momentos, esto da como resultado dos cambios de color en diferentes momentos.

30 Las Figuras 5 a 9 muestran cómo funciona la etiqueta 1 una vez expuesta a la luz. Exponer a la luz el PAG de los depósitos 11a, 11b de iniciador hace que el PAG genere iones de hidrógeno, que reducen el pH en un punto adyacente a los tapones 14a, 14b de hidrogel. Los PAG de los depósitos 11a, 11b de iniciador pueden ser iguales o diferentes. Los PAG pueden estar presentes en la misma concentración o en concentraciones diferentes. En la Figura 5, se han activado por la exposición a la luz los PAG de los depósitos 11a, 11b de iniciador y la disminución del pH provocada por la generación de especies ácidas ha provocado que los tapones 14a, 14b de hidrogel se colapsen. El colapso de los tapones 14a, 14b de hidrogel da como resultado que actúen a modo de válvula y permitan que los iones de hidrógeno generados por el PAG pasen a los respectivos depósitos 16a, 16b de acumulador. Los PAG pueden reducir el pH de alrededor de 0 a alrededor de 2,0. Los tapones 14a, 14b de hidrogel pueden comprimirse alrededor de un 40 % con el pH predeterminado.

40 La Figura 6 muestra la difusión de los iones de hidrógeno a través de cada uno de los depósitos 16a, 16b de acumulador. Los iones de hidrógeno se han difundido más a lo largo del depósito 16a de acumulador que del depósito 16b de acumulador. Esto se debe a los diferentes medios de alta viscosidad utilizados en los depósitos.

45 La Figura 7 muestra cómo los iones de hidrógeno se han difundido a lo largo del depósito 16a de acumulador y han alcanzado el tapón 15a de hidrogel. El tapón 15a de hidrogel está configurado para comprimirse a un pH predeterminado, tal como alrededor de 4,5, y la concentración de iones del depósito 16a de acumulador continúa aumentando hasta que el pH del medio adyacente al tapón 15a de hidrogel cae al pH predeterminado.

50 Como se muestra en la Figura 8, una vez que el nivel de pH en un punto adyacente al tapón 15a de hidrogel cae al nivel predeterminado, el tapón 15a de hidrogel se comprime y los iones de hidrógeno pueden pasar rápidamente al depósito diana 10. El pH del depósito diana 10 cae localmente debido a la entrada de iones de hidrógeno y esto da como resultado un cambio de color en la tinta de cambio de color sensible al pH. La caída del pH en el depósito diana 10 no es suficiente para activar el segundo tapón 15b de hidrogel, que está configurado para comprimirse a un pH más bajo, tal como, por ejemplo, alrededor de 2,5.

55 La Figura 9 muestra un caso en el que ha pasado más tiempo y los iones de hidrógeno del depósito 16b de acumulador se han difundido hacia el tapón 15b de hidrogel y han hecho que se comprima. Dado que el tapón 15b de hidrogel está configurado para comprimirse a un pH más bajo que el pH requerido para que se comprima el tapón 15a de hidrogel, cuando el tapón 15b de hidrogel se comprime la concentración de iones de hidrógeno que pasan al interior del depósito diana 10 es mayor y provoca una caída adicional del pH en el depósito diana 10. Esta caída adicional del pH provoca un segundo cambio de color en la tinta de cambio de color sensible al pH. El segundo cambio de color puede ser de ámbar a rojo, para indicar que el producto ya no es adecuado para su uso.

65 Las Figuras 10a a 10d muestran el progreso del cambio de color en una etiqueta 1 ilustrativa. La Figura 10a muestra la etiqueta 1 antes de la activación, y las figuras restantes muestran el progreso del cambio de color a medida que los tapones 15a y 15b de hidrogel se comprimen y permiten que descienda el pH del depósito diana. La Figura 10b

muestra de frente un cambio de color que se origina en la parte inferior de la ventana central, y la Figura 10c muestra el cambio de color que se extiende casi hasta la parte superior de la ventana central. La Figura 10d muestra el cambio de color completado

5 La Figura 11 muestra una representación esquemática del funcionamiento de la etiqueta de acuerdo con el primer aspecto de la presente invención. La etiqueta 1 comprende un primer depósito, también conocido como depósito 11 de iniciador, que comprende un sistema de modificación del pH. En la realización ilustrada, el sistema de modificación de pH comprende un fotogenerador 17 de ácido. El PAG 17 se representa separado del depósito 11 de iniciador, pero esto es en pos del ejemplo y se apreciará que el PAG 17 puede estar disperso dentro del depósito 11 de iniciador y no tiene que ser una capa separada. La etiqueta 1 comprende además un primer tapón 14 de hidrogel que separa el depósito 11 de iniciador de un segundo depósito 16, que puede denominarse depósito de acumulador. De forma adicional, la etiqueta comprende además un segundo tapón 15 de hidrogel que separa el depósito 16 de acumulador de un tercer depósito 10, que puede denominarse depósito diana 10. Se apreciará que ciertas realizaciones no comprenden un depósito 16 de acumulador separado. El depósito diana 10 comprende un indicador sensible al pH que cambia de color en respuesta a cambios en el pH.

La etiqueta 1 también puede comprender una capa o barrera 12 impermeable a la luz para bloquear sustancialmente la luz para que no active el fotogenerador 17 de ácido. Se apreciará que la capa 12 impermeable a la luz es una característica extraíble de la etiqueta, que el usuario puede retirar o puede retirarse al aplicar la etiqueta en un embalaje.

En uso, se retira la capa o barrera 12 impermeable a la luz para exponer el PAG 17 a la luz. Al verse expuesto a la luz, el PAG 17 genera iones de hidrógeno en el depósito 11 de iniciador. El aumento en la concentración de iones de hidrógeno da como resultado una caída en el pH, por ejemplo, desde alrededor de 6,0 a alrededor de 4,5. Cuando el pH del depósito 11 de iniciador cae a un nivel predeterminado, el primer tapón 14 de hidrogel se comprime para permitir que los iones de hidrógeno pasen desde el depósito 11 de iniciador al segundo depósito 16. Debido a la mayor concentración de iones de hidrógeno en el depósito 11 de iniciador en comparación con el segundo depósito 16, los iones de hidrógeno van descendiendo el gradiente de concentración hacia el segundo depósito 16. Como tal, alterando la composición del depósito 16 de acumulador, es posible controlar la tasa de difusión de los iones de hidrógeno a través del depósito 16 de acumulador. Los iones de hidrógeno pueden pasar a lo largo del depósito 16 de acumulador hasta llegar al segundo tapón 15 de hidrogel. La velocidad de difusión de los iones de hidrógeno a través del segundo tapón 15 es muy baja o, preferentemente, sustancialmente nula, lo que permite que aumente la concentración de iones de hidrógeno en el área adyacente al segundo tapón 15, bajando así el pH. Una vez que el pH ha descendido a un nivel predeterminado, por ejemplo, alrededor de 4,5, el segundo tapón 15 se comprime para permitir que los iones de hidrógeno pasen desde el depósito 16 de acumulador al depósito diana 10. La entrada de iones de hidrógeno al interior del depósito diana 10 provoca una caída del pH en el depósito diana 10. El indicador sensible al pH del depósito diana 10 cambia de color en respuesta a la caída del pH. El color del depósito diana 10 es visible para el usuario, y el cambio de color en el depósito diana 10 proporciona una indicación visual de que la etiqueta 1 ha estado activada durante un primer período de tiempo predeterminado. Preferentemente, el color cambia de verde a naranja o ámbar. El hecho de que la concentración de iones de hidrógeno se acumule cerca del depósito diana 10, y que el segundo tapón 15 de hidrogel se colapse a un pH predeterminado, da como resultado una entrada rápida de iones de hidrógeno al interior del depósito diana 10 y un rápido cambio de color. En el caso de que no hubiera ningún tapón o barrera entre el depósito 16 de acumulador y el depósito diana 10, el cambio de pH del depósito diana 10 sería más gradual y descendería lentamente a medida que los iones de hidrógeno se difundieran a través del depósito 16 de acumulador. Esto conduciría a un cambio gradual en el color del depósito diana 10 y el usuario tendría una indicación mucho menos definida del paso del tiempo. De esta forma, se apreciará que el colapso secuencial de los tapones de hidrogel permite que los iones de hidrógeno se acumulen de manera que, cuando los tapones de hidrogel se compriman, haya una gran gradiente de concentración de iones de hidrógeno desde un lado del tapón al otro, de modo que haya una rápida difusión de iones de hidrógeno al interior del siguiente depósito. La velocidad de difusión de los iones de hidrógeno está controlada por la composición del depósito 16 de acumulador. El depósito de acumulador 1 puede contener un medio de alta viscosidad, tal como una composición que comprenda, en cualquier combinación, uno o más de carboximetilcelulosa, hidroxietilcelulosa, carbopol y/o surfynol 465 en agua. Se apreciará que en ciertas realizaciones no está presente una válvula o tapón entre los diferentes depósitos, y el mecanismo de temporización está controlado por la tasa de difusión a través de un depósito intermedio entre el depósito de iniciador y el depósito diana. Por lo tanto, en una realización la etiqueta comprende un depósito de iniciador, un depósito diana, y una porción o depósito intermedio, en donde la porción o depósito intermedio comprende un mecanismo de temporización dependiente de la temperatura. El mecanismo de sincronización se basa preferentemente en la tasa de difusión de una especie, tal como un ácido, a través del depósito.

La etiqueta 1 puede comprender uno o más depósitos de iniciador y/o uno o más depósitos de acumulador. Cuando haya más de un depósito de acumulador, pueden alterarse las propiedades de uno de los depósitos de acumulador para hacer más lenta la velocidad de difusión a lo largo del depósito. Esto se puede lograr de cualquier manera adecuada, tal como, por ejemplo, aumentando la longitud del depósito de acumulador, alterar el área de la sección transversal del depósito de acumulador, proporcionando un estrangulador en el depósito de acumulador, o alterando el material o materiales contenidos dentro del depósito de acumulador. Contar con dos depósitos de acumulador permite que haya dos entradas de iones de hidrógeno en el depósito diana y dos caídas rápidas del pH separadas.

Esto permite que haya más de un cambio de color en el depósito. El segundo cambio de color puede ser de naranja o ámbar a rojo. El segundo cambio de color puede indicar que el producto en el que está aplicada la etiqueta ya no es apto para el consumo. Por tanto, el período de tiempo para que se produzca el primer cambio de color depende de la velocidad a la que los iones de hidrógeno puedan pasar a lo largo de un primer depósito de acumulador, y el período de tiempo para el segundo cambio de color depende de la velocidad a la que los iones de hidrógeno puedan pasar a lo largo de un segundo depósito de acumulador. En otras realizaciones, los iones de hidrógeno pueden pasar a lo largo de los dos depósitos de acumulador a la misma velocidad, pero un depósito puede ser más largo que el otro.

La Figura 12 es un gráfico que muestra la distancia que un ácido ha recorrido a lo largo del medio versus el tiempo, a 5 °C (las dos líneas más bajas), a temperatura ambiente (alrededor de 21 °C) (dos líneas centrales) y a 40 °C (línea más alta). El ácido utilizado fue HCl 1 M y el gel utilizado se curó a partir de una solución de glicerol (40 % en peso), propilenglicol (40 % en peso) y agua (20 % en peso). Puede observarse claramente que la velocidad de difusión aumenta a temperaturas más altas en igualdad de condiciones.

La Figura 13 es una tabla que muestra la distancia que un ácido ha recorrido en diversos medios en función del tiempo a diferentes temperaturas. En cada una de las composiciones investigadas se observaron mayores velocidades de difusión a temperaturas más altas. El HVMT fue hidroxietilcelulosa al 0,5 % p/p en agua. VG/PG/H₂O 40/40/20 representa una mezcla de glicerol (vegetal), propilenglicol y agua en la proporción 40:40:20 en volumen. PG representa propilenglicol por sí mismo y VG/PG 50/50 representa una mezcla 50:50 en volumen de glicerol (vegetal) y propilenglicol. Al igual que con el gráfico mostrado en la Figura 12, la fuente de ácido era HCl 1 M.

Estos resultados indican que la diferencia en la velocidad de difusión a varias temperaturas es mayor para el glicerol, el propilenglicol y las mezclas de los mismos. Como tal, el glicerol, el propilenglicol y las mezclas muestran la variación de velocidades de difusión más alta entre los materiales probados y, por lo tanto, son eminentemente adecuados para su uso en un mecanismo de temporización dependiente de la temperatura.

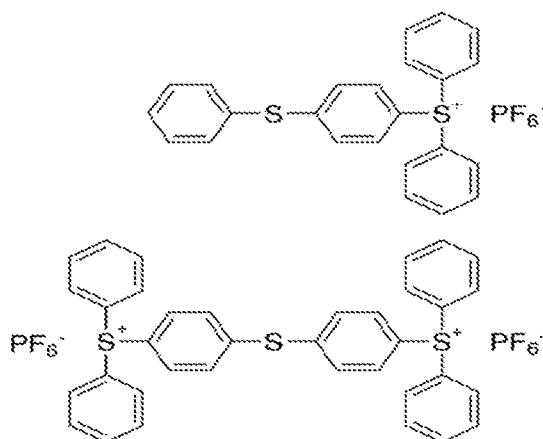
Ejemplos

Generadores fotoiniciados de ácido

Se han fabricado y probado ejemplos del sistema fotoiniciado de modificación del pH. Los resultados de las pruebas demuestran la idoneidad de los fotogeneradores de ácido para generar iones de hidrógeno tras la exposición a la luz y, por lo tanto, para alterar el pH de un sistema.

Ejemplo 1

Se preparó una solución al 50 % p/p de sales de triarilsulfonio en carbonato de propileno, y se expuso a la luz para generar ácido.



La solución comprendía un 1 % en peso de perileno. A continuación, se puso la solución en contacto con un medio de alta viscosidad y base acuosa (HVMT) que comprende una mezcla de carboximetilcelulosa y carbopol, y se midió el pH del HVMT a lo largo del tiempo para rastrear la migración de los iones de hidrógeno a través del HVMT desde la solución de PAG.

En el primer experimento se utilizó una relación 3:1 de PAG:HVMT (%p/p%). Se expuso la solución a la luz durante 24 horas. El pH del HVMT comenzó en 5,9 y tras una hora en contacto con la solución de PAG el pH había descendido a 4,0. A las 24 horas el pH había caído a 2,3, y después de seis días el pH finalmente cayó a 1,8.

En un segundo experimento se usó una relación 6:1 de PAG:HVMT (%p/%p). Se expuso la solución a la luz durante 144 horas. El pH de HVMT comenzó en 5,3 y descendió a 2,1 tras 24 horas en contacto con la solución de PAG. El pH finalmente cayó a 1,8 tras 2 días.

5 **Ejemplo 2**

Se preparó una solución de Irgacure PAG 290 al 1 % en peso en alcohol bencílico. La solución contenía un 1 % en peso de perileno con respecto al alcohol bencílico. El pH inicial era de 4,5, y 24 horas después de la activación había descendido a 1,4. A esta solución se le añadió un 35 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 4,4.

15 **Ejemplo 3**

Se preparó una solución de Speedcure 938 al 1 % en peso en etanol. La solución contenía un 1 % en peso de perileno. El pH inicial medido era de 5,5, y 24 horas después de la activación había descendido a uno. A esta solución se le añadió un 35 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 2,6.

Se preparó una solución de Speedcure 938 al 20 % en peso en etanol. La solución contenía un 1 % en peso de perileno. El pH inicial medido era de 5, y 24 horas después de la activación había descendido a 0,15. A esta solución se le añadió un 35 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 1,6.

20 **Ejemplo 4**

De manera similar al Ejemplo 1, se preparó en alcohol bencílico una solución al 10 % p/p de hexafluorofosfato de difenilyodonio con un 1 % p/p de perileno. A continuación, se activó la solución mediante exposición a la luz y acto seguido se puso en contacto con un medio de alta viscosidad y base acuosa (HVMT) que comprende una mezcla de carboximetilcelulosa y carbopol, y se midió el pH del HVMT a lo largo del tiempo para rastrear la migración de los iones de hidrógeno a través del HVMT desde la solución de PAG.

Tiempo de exposición de la solución PAG a la luz	PAG:HVMT (%peso/%peso)	pH en t=0	pH después de 1 hora	pH después de 24 horas	pH final
24 horas	3:1	5,0	3,4	1,8	1,5 después de 2 días
144 horas	3:1	5,2	1,5	0,5	
144 horas	1:1	5,0	2,1	0,8	
1 hora	2:1	5,0	4,2	2,7	1,7 después de 2 días

30 **Ejemplo 5**

Se preparó en etanol una solución al 1 % p/p de Irgacure 103 con un 1 % p/p de perileno. El pH inicial de la solución fue de 6,5, y 24 horas después de la exposición a la luz había descendido a 0,6. A esta solución se le añadió un 35 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 2,6.

Se preparó en alcohol bencílico una solución al 1 % p/p de Irgacure 103 con 1 % p/p de perileno. El pH inicial de la solución fue de 6,2, y 24 horas después de la exposición a la luz había descendido a 0,3. A esta solución se le añadió un 50 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 3,4

Se preparó en etanol una solución al 10 % p/p de Irgacure 103 sin perileno. El pH de la solución fue de 2,5 cuatro horas después de la exposición a la luz, y 24 horas después de la exposición a la luz había descendido a 0. A esta solución se le añadió un 75 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 3,6.

45 Es evidente a partir de este ejemplo que el uso de un fotosensibilizador no es un requisito estricto y que se pueden usar generadores PAG adecuados que no requieran un fotosensibilizador.

Ejemplo 6

50 Se preparó en alcohol bencílico una solución al 1 % p/p de Irgacure 121 con 1 % p/p de perileno. El pH inicial de la solución fue de 4,0, y 24 horas después de la exposición a la luz había descendido a 0,1. A esta solución se le añadió un 50 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 3,6.

55 Se preparó en alcohol bencílico una solución al 1 % p/p de Irgacure 121 con 1 % p/p de perileno. El pH inicial de la solución fue de 4,0, y 24 horas después de la exposición a la luz había descendido a 0,1. A esta solución se le añadió un 50 % en peso de agua tras 24 horas, y el pH medido del agua era de 3,6.

5 Puede observarse claramente a partir de cada uno de los ejemplos que es posible generar grandes caídas en el pH al exponer los PAG a la luz, y que los iones de hidrógeno generados pueden difundirse a través de los hidrogeles y provocar una caída en el pH de los hidrogeles. Por tanto, es posible utilizar generadores fotoiniciados de ácido para iniciar el mecanismo de temporización de una etiqueta indicadora con integración del tiempo y la temperatura. Aunque se puede usar un fotosensibilizador junto con el PAG, es posible generar iones de hidrógeno a partir de generadores PAG sin usar un fotosensibilizador.

Hidrogeles reactivos al pH

10 Para demostrar la capacidad de los hidrogeles para comprimirse en respuesta a las caídas del pH, se investigaron varios hidrogeles ilustrativos.

Ejemplo 7

15 Los primeros hidrogeles estudiados comprendían polímeros de acrilato de carboxietilo que usaban un agente reticulante de diacrilato de polietileno (PEGDA). Los valores de Q representan el hinchamiento relativo debido a la adsorción de agua (números mayores que uno) o el encogimiento debido a la expulsión de agua (números menores que uno).

Muestra	% PEGDA (p/p)	% Agua (p/p)	Q(pH 6,5)	Q(pH 3)
1	1	0	5,7	0,99
2	1	30	3,7	0,7
3	1	50	3,1	0,57
4	5	0	1,23	1,00
5	5	10	1,7	0,78
6	5	30	1,15	0,65

- 20
1. 100 % en peso (99 % en moles de BCEA y 1 % en moles de PEGDA);
 2. 70 % en peso (99 % en moles de BCEA y 1 % en moles de PEGDA) y 30 % en peso de agua;
 3. 50 % en peso (99 % en moles de BCEA y 1 % en moles de PEGDA) y 50 % en peso de agua;
 4. 100 % en peso (95 % en moles de BCEA y 5 % en moles de PEGDA);
 - 25 5. 90 % en peso (95 % en moles de BCEA y 5 % en moles de PEGDA) y 10 % en peso de agua; y
 6. 70 % en peso (95 % en moles de BCEA y 5 % en moles de PEGDA) y 30 % en peso de agua.

30 Como puede verse, los hidrogeles formados con algo de agua ya incluida, a saber, polimerizados en presencia de agua, eran menos propensos a absorber agua adicional. Cabe señalar que cada muestra se encogió al verse expuesta a un pH más bajo. Como tal, puede observarse que un tapón hecho de tales composiciones de hidrogel podría servir como válvula cuando se vea expuesto a caídas en el pH.

Ejemplo 8

35 Se estudió un segundo tipo de hidrogeles que comprendían polímeros de ácido acrílico y N,N'-metilbisacrilamida como agente de reticulación. Se pueden formar hidrogeles análogos que comprendan acrilato de sodio (SA).

SA:PEGDA (%moles)	Q(pH 5,7) 20 % Speedcure 938 en etanol	Q(pH 5,7) 1 % TST/OTf en agua	Q(pH 2,10) ácido cítrico 0,1 M
99:1	0,55	1,5	1,6
95:5	0,65	3,7	1,9
90:10	0,68	6,1	3,0 (2h) 1,0

Ejemplo 9

40 Un hidrogel formado mediante la copolimerización de acrilato de sodio al 30 % en peso y acrilato de 2-(2-etoxietoxietilo) (EOEOEA) al 70 % en peso, usando PEGDA como agente de reticulación en una cantidad del 1 % en peso, proporciona un valor de Q superior a 8,0 a un pH de 6,75. El valor de Q fue 1,83 en Speedcure 938 al 1 % en etanol a un de pH de 6,3, y el valor de Q fue 1,40 en sales de triarilsulfonio al 50 % en peso en carbonato de propileno.

45 Cuando se incrementó la cantidad de PEGDA al 5 % en peso, la misma mezcla de monómeros produjo un hidrogel con un valor Q de 2,6 a un pH de 6,75 y un valor Q de 1,25 en sales de triarilsulfonio al 50 % en peso en carbonato de propileno.

50 Se puede obtener una supresión similar de los valores de Q añadiendo cloruro de sodio al HVMT y puede reducirse

el grado de hinchamiento del hidrogel desde más de 8 a alrededor de 1,5. Los hidrogeles muestran una transición de volumen desde agua (pH 5,5) a soluciones acuosas ácidas acidificadas con una solución de PAG (10 % en peso de Igracure 103 en alcohol bencílico). Como tal, está claro que el ácido producido por el PAG puede conllevar una contracción de los hidrogeles.

5 **Ejemplo 10 - Difusión a 40 °C**

10 Para demostrar la aplicación de la presente invención, se prepararon muestras que comprendían dos tapones de hidrogel que comprendían una proporción de 40/40/20 glicerol (vegetal)/propilenglicol/agua, comprendiendo el espacio entre los tapones diferentes mezclas de glicerol (vegetal) (VG) y propilenglicol (PG). Las diferentes mezclas fueron: 100 % de VG/0 % de PG, 75 % de VG/25 % de PG, 50 % de VG/50 % de PG, y 25 % de VG/75 % de PG. Para seguir el progreso del ácido a través del sistema, se incorporó al medio un indicador sensible al pH. Se apreciará que en la presente invención solo es necesario que el depósito diana comprenda el indicador sensible al pH.

15 Las Figuras 14a-h muestran el progreso del ácido a lo largo de las muestras en unos tiempos $t = 0, 1, 2, 4, 6, 24, 26$ y 29 horas, respectivamente, a 40 °C. La muestra superior comprende un 100 % de VG en todas las figuras. La muestra del medio comprende un 75 % de VG/25 % de PG, y la muestra más baja comprende un 25 % de VG/75 % de PG.

20 Se observa un colapso muy rápido del primer tapón de hidrogel a esta temperatura elevada en las muestras con el mayor contenido de glicerol, como lo demuestra el cambio de color del medio viscoso. En las dos muestras con mayor contenido de glicerol el ácido se difundió al segundo tapón y provocó su colapso tras 24 horas. La muestra que comprendía un 100 % de glicerol se había completado tras 29 horas. La difusión de ácido en las otras dos muestras no se había completado tras 29 horas, sino que continuaba. Como tal, la velocidad a la que el ácido puede difundirse a través del medio puede controlarse alterando la composición del medio a través del cual se difunde el ácido.

25 **Ejemplo 11 - Difusión a temperatura ambiente**

30 Las figuras 15a-e muestran el progreso del ácido a lo largo de las muestras en unos tiempos $t = 0, 2, 19, 43$ y 77 horas. El medio elegido para este experimento fue una mezcla en una proporción de 50/50 (en volumen) de glicerol (vegetal) y propilenglicol.

35 El primer tapón de hidrogel tardó en colapsarse un tiempo de unas cuatro horas, que es un tiempo más largo que a 40 °C. Posteriormente, la difusión a través del medio progresó a un ritmo más bajo que el observado a 40 °C y el colapso del segundo tapón de hidrogel comenzó alrededor de las 77 horas.

40 Las figuras 16a-f muestran el progreso del ácido a lo largo de las muestras en unos tiempos $t = 0, 2, 4, 6, 24$ y 29 horas, respectivamente. Parece que el primer tapón de hidrogel en la muestra en la proporción de 75/25 no selló completamente el tubo capilar y el ácido pudo pasar alrededor del lateral del tapón, en lugar de hacer que el tapón se colapsara. Al igual que con la muestra en la proporción de 50/50, la velocidad de difusión a través del medio a temperatura ambiente fue menor que a 40 °C. Como tal, cuando se expone la etiqueta a temperaturas elevadas, la velocidad a la que se produce el cambio de color aumenta, lo que refleja el aumento de la tasa de deterioro del producto al que está pegada la etiqueta.

45 **Ejemplo 12 - Difusión a 5 °C**

50 Las Figuras 17a-e muestran el progreso del ácido a lo largo de la muestra en la proporción de 50/50 de VG/PG en unos tiempos $t = 0, 2, 19, 43$ y 77 horas, y las Figuras 18a-f muestran el progreso del ácido a lo largo de las muestras en la proporción de 100/0, 75/25 y 25/75 de VG/PG en unos tiempos $t = 0, 2, 4, 6, 24$ y 29 horas.

55 Al igual que con los ejemplos 10 y 11, la tasa de difusión en las muestras con un alto porcentaje de VG fue la más alta y la tasa de difusión disminuyó al aumentar la cantidad de PG en la muestra. De forma adicional, la velocidad de difusión a lo largo de la muestra fue menor que en las muestras mantenidas a temperatura ambiente y a 40 °C.

La presente invención proporciona una etiqueta indicadora con integración de tiempo y temperatura (TTI), fiable, que puede iniciarse mediante la exposición a la luz. El uso de un mecanismo de temporización fotoiniciado evita las desventajas de los medios de activación de la técnica anterior.

REIVINDICACIONES

1. Una etiqueta indicadora (1) con integración de tiempo y temperatura que comprende un depósito (11) de iniciador y un depósito diana (10), conteniendo dicho depósito de iniciador un sistema fotoiniciado de modificación del pH y comprendiendo dicho depósito diana un indicador sensible al pH, en donde la etiqueta comprende además un tercer depósito (16) que comprende un mecanismo de temporización dependiente de la temperatura que comprende al menos uno de un diol, un poliol, un polímero soluble en agua y un gel, en donde el tercer depósito está interpuesto entre el depósito de iniciador y el depósito diana, y en donde el mecanismo de temporización dependiente de la temperatura está configurado para regular la velocidad a la que el sistema de modificación del pH se desplaza desde el depósito de iniciador hasta el depósito diana que comprende el indicador sensible al pH.
2. Una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el diol se selecciona de entre metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, alquilenglicoles de cadena larga y sus derivados.
3. Una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el poliol se selecciona de entre glicerol, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polietilenglicol y sus derivados.
4. Una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el polímero soluble en agua se selecciona de entre ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, poli(acrilamidas), polisacáridos, un polipéptido y sus derivados, en donde el polisacárido se selecciona opcionalmente de entre agar, agarosa, agarpectina, celulosa y sus derivados.
5. Una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el tercer depósito comprende un diol y un poliol, preferentemente propilenglicol y glicerol, en donde el porcentaje de propilenglicol a glicerol en el mecanismo de temporización es opcionalmente de un 100 % de propilenglicol y un 0 % de glicerol a un 0 % de propilenglicol y un 100 % de glicerol.
6. Una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 1, cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho sistema de modificación del pH comprende un sistema de generación de ácido, en donde dicho sistema de generación de ácido comprende opcionalmente un sistema fotoiniciado de generación de ácido o un fotogenerador de ácido, también llamado PAG.
7. Un sistema de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el depósito de iniciador comprende un fotogenerador de ácido, también llamado PAG, un disolvente, y, opcionalmente, un fotosensibilizador.
8. Una etiqueta de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, en donde al menos una parte de dicho depósito de iniciador está dispuesta de manera que pueda ser expuesta a la luz, en donde dicha disposición para permitir la exposición a la luz se logra opcionalmente proporcionando en dicha etiqueta una capa superior desplegable/extraíble que es sustancialmente impermeable a la luz.
9. Una etiqueta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde dicho depósito de acumulador está al menos parcialmente lleno con otro polímero de hidrogel y/o un medio de alta viscosidad.
10. Una etiqueta de acuerdo con cualquier reivindicación anterior, que comprende además una tira despegable que evita la entrada inadvertida de luz a dichos uno o más depósitos de iniciador.
11. Una etiqueta indicadora (1) de tiempo y temperatura que comprende un primer depósito (11) y un segundo depósito (10) separados por una válvula (14) de hidrogel, permitiendo dicha válvula el paso de un ácido desde dicho primer depósito a dicho segundo depósito cuando se activa la válvula de hidrogel, comprendiendo además la etiqueta un mecanismo de temporización dependiente de la temperatura que comprende al menos uno de un diol, un poliol, un polímero soluble en agua y un gel, estando configurado el mecanismo de temporización dependiente de la temperatura para regular la velocidad a la que dicho ácido pasa desde dicho primer a dicho segundo depósito, en donde el poliol se selecciona opcionalmente de entre glicerol, hidroxietilcelulosa, hidroxipropilcelulosa, polietilenglicol y sus derivados, en donde el diol se selecciona opcionalmente de entre metilenglicol, etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol y sus derivados, en donde el polímero soluble en agua se selecciona opcionalmente de entre ácido poliacrílico, polivinilpirrolidona, poli(acrilamidas), polisacáridos, polipéptido y sus derivados, en donde el polisacárido se selecciona de opcionalmente de entre agarosa, agarpectina, celulosa y sus derivados.
12. Una etiqueta de acuerdo con la reivindicación 11, en donde el mecanismo de temporización dependiente de la temperatura comprende un diol y un poliol, preferentemente glicerol y propilenglicol, en donde el porcentaje de propilenglicol a glicerol en el mecanismo de temporización es preferentemente de un 100 % de propilenglicol y un 0 % de glicerol a un 0 % de propilenglicol y un 100 % de glicerol.
13. Una etiqueta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 y 12, en donde la válvula de hidrogel se abre por exposición a la luz.
14. Una etiqueta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde el primer depósito comprende

una solución ácida.

15. Una etiqueta de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, que comprende además un tercer depósito, en donde el tercer depósito comprende preferentemente el mecanismo de temporización dependiente de la temperatura, en donde el tercer depósito comprende opcionalmente un indicador sensible al pH.
- 5

FIGURA 1

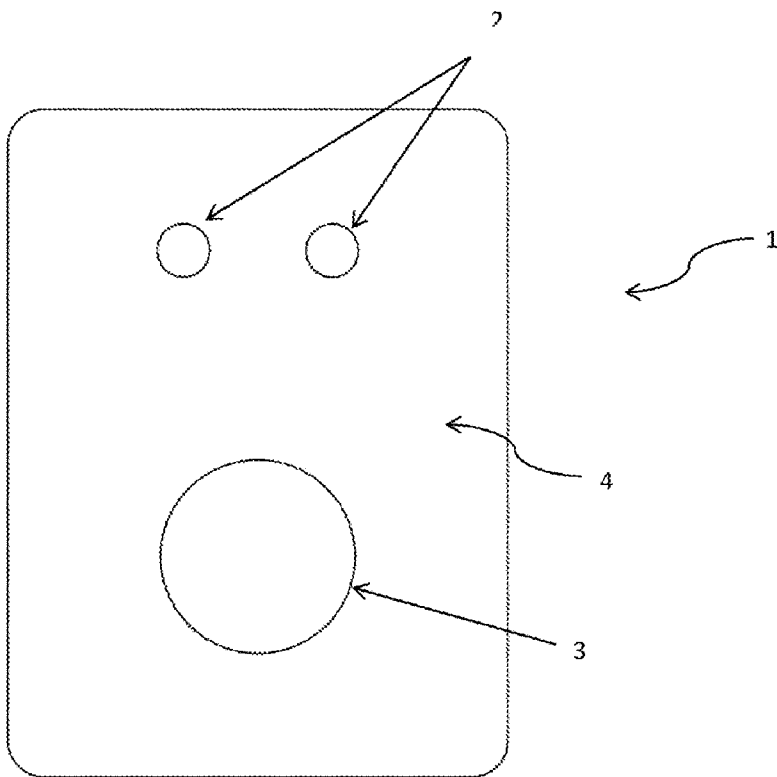


FIGURA 2

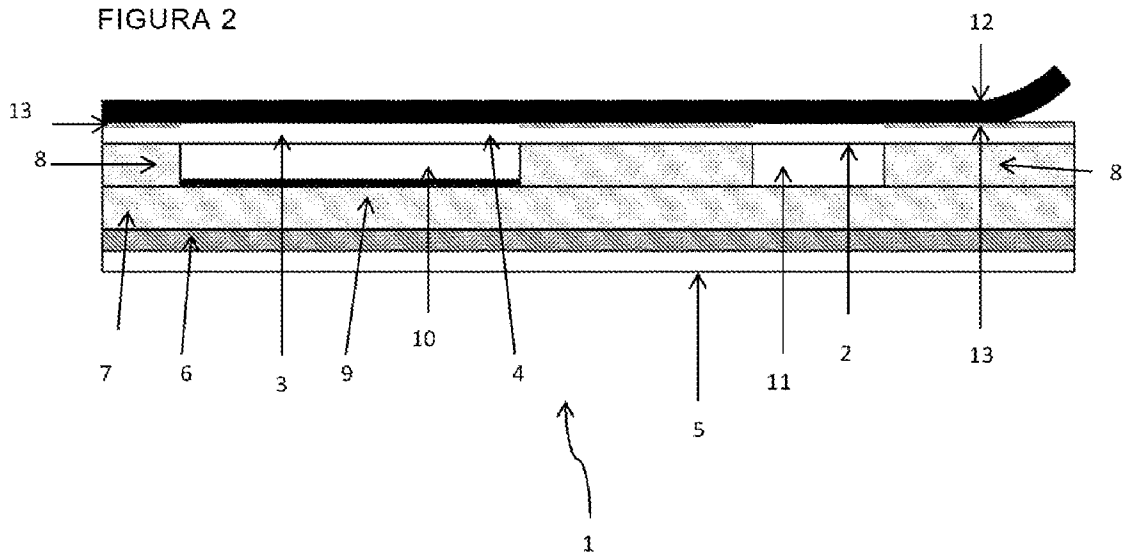


FIGURA 3

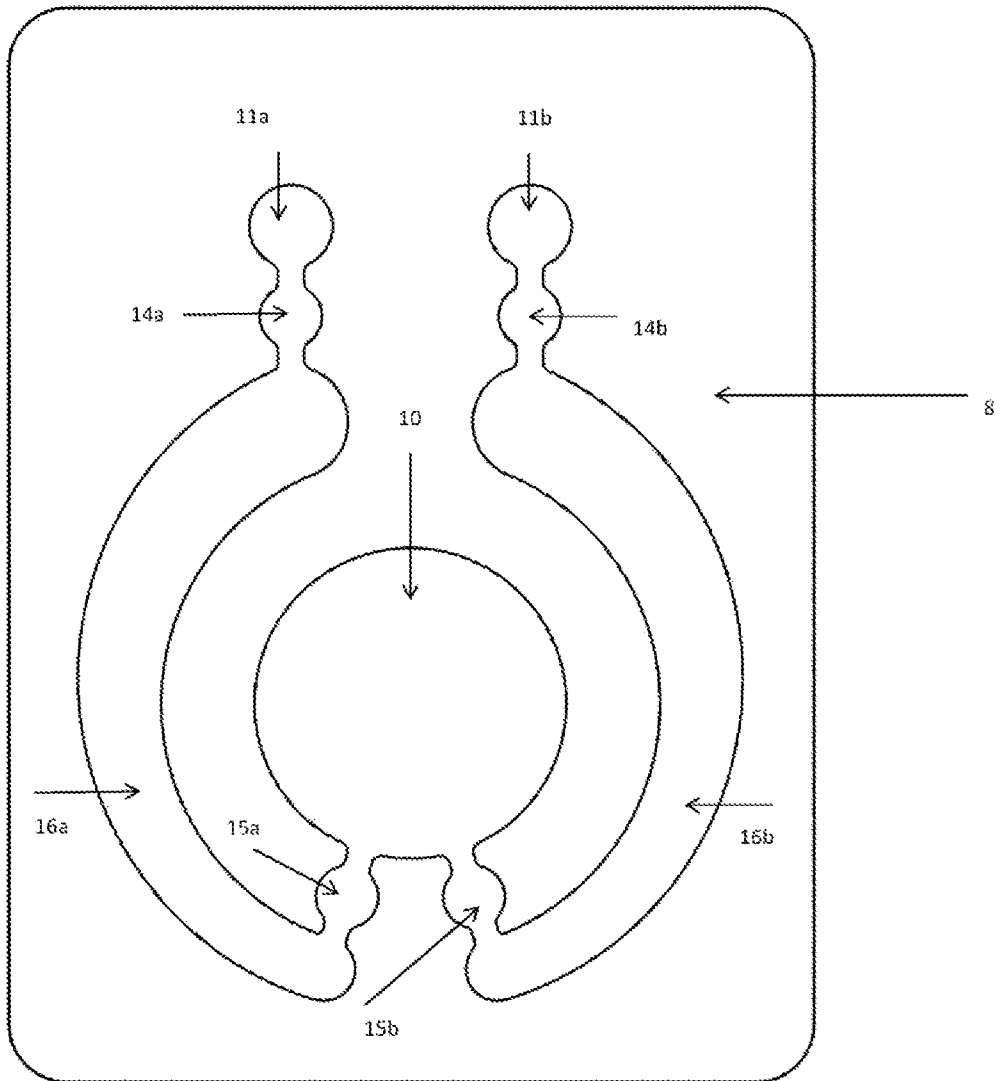


FIGURA 4

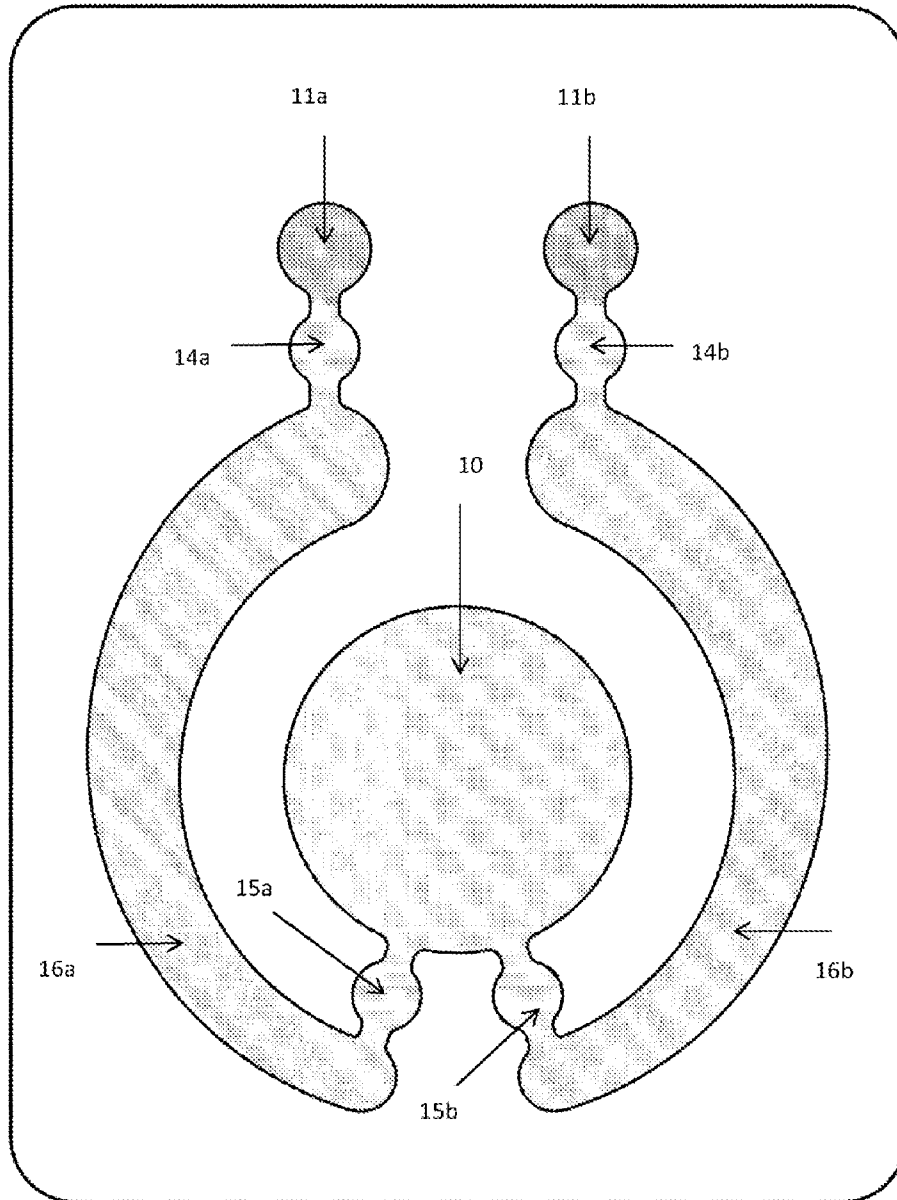


FIGURA 5

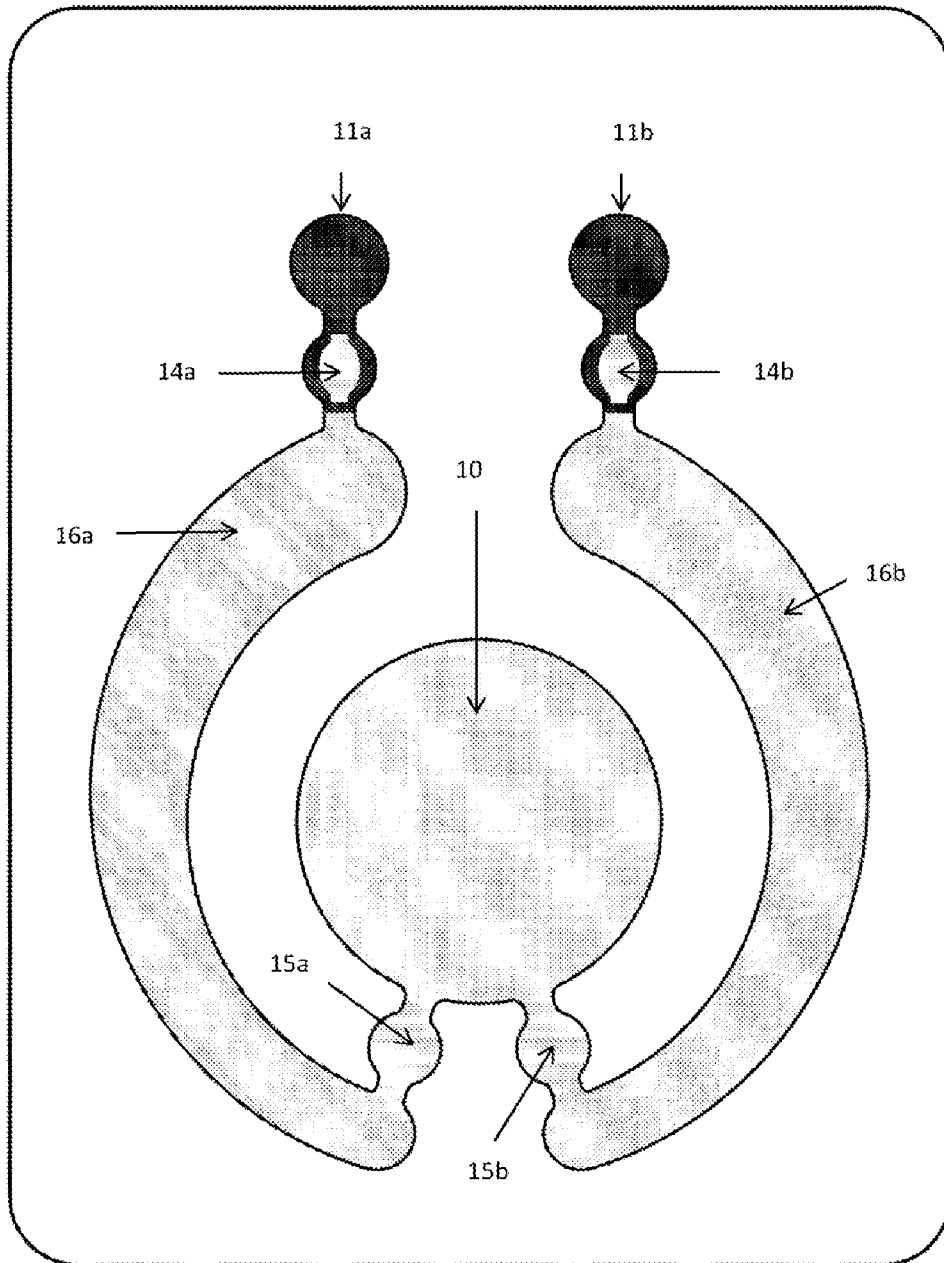


FIGURA 6

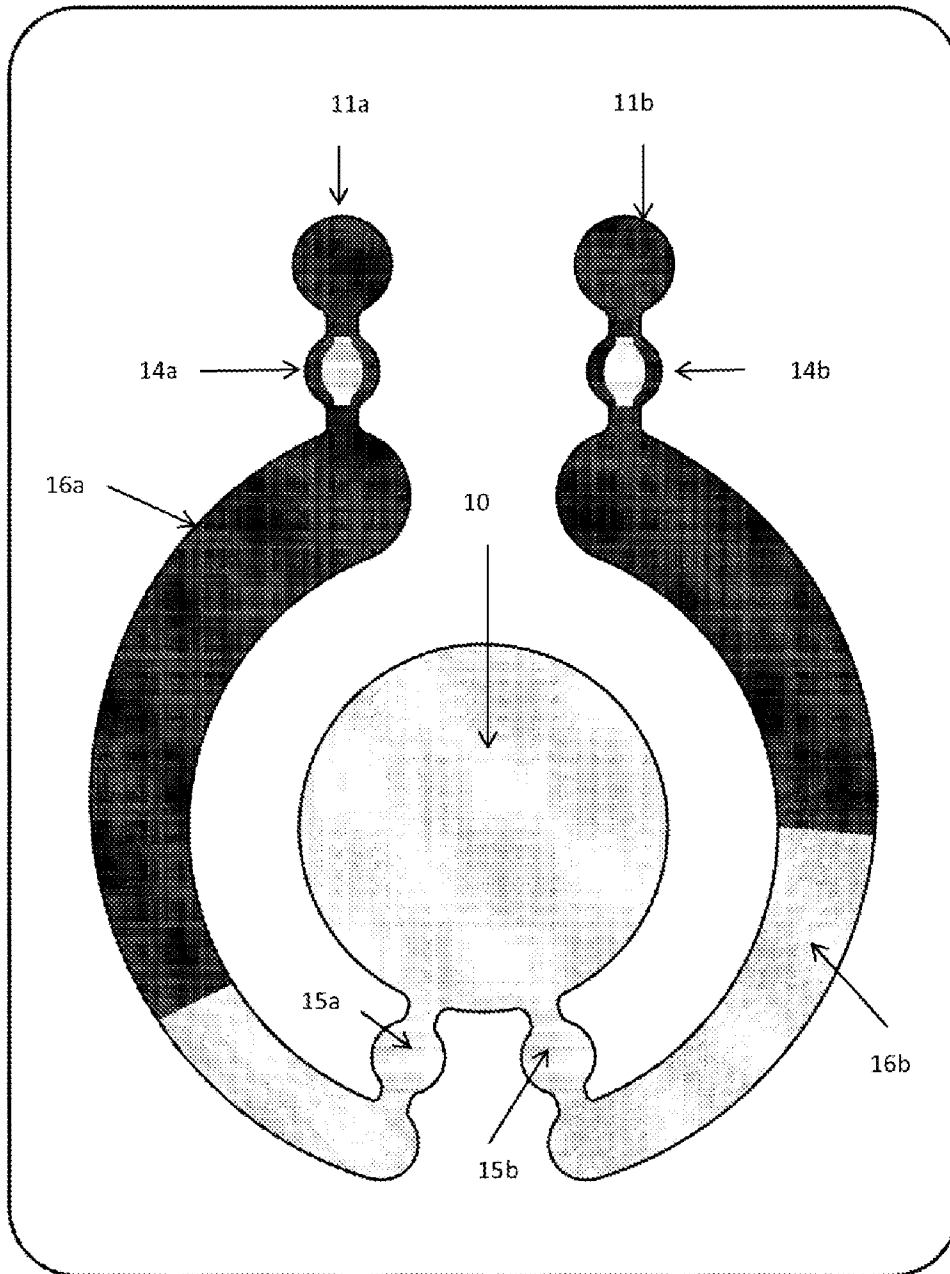


FIGURA 7

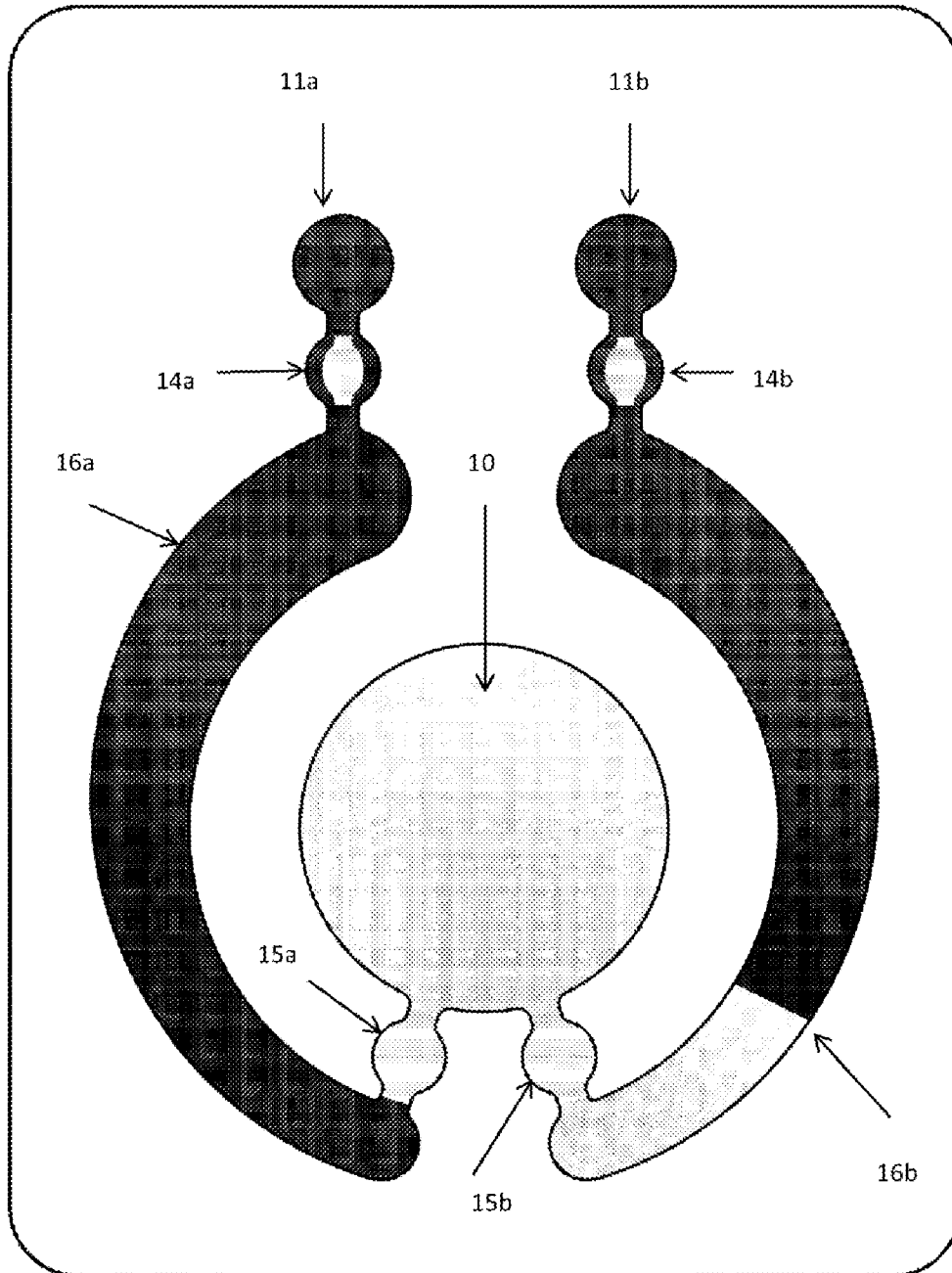


FIGURA 8

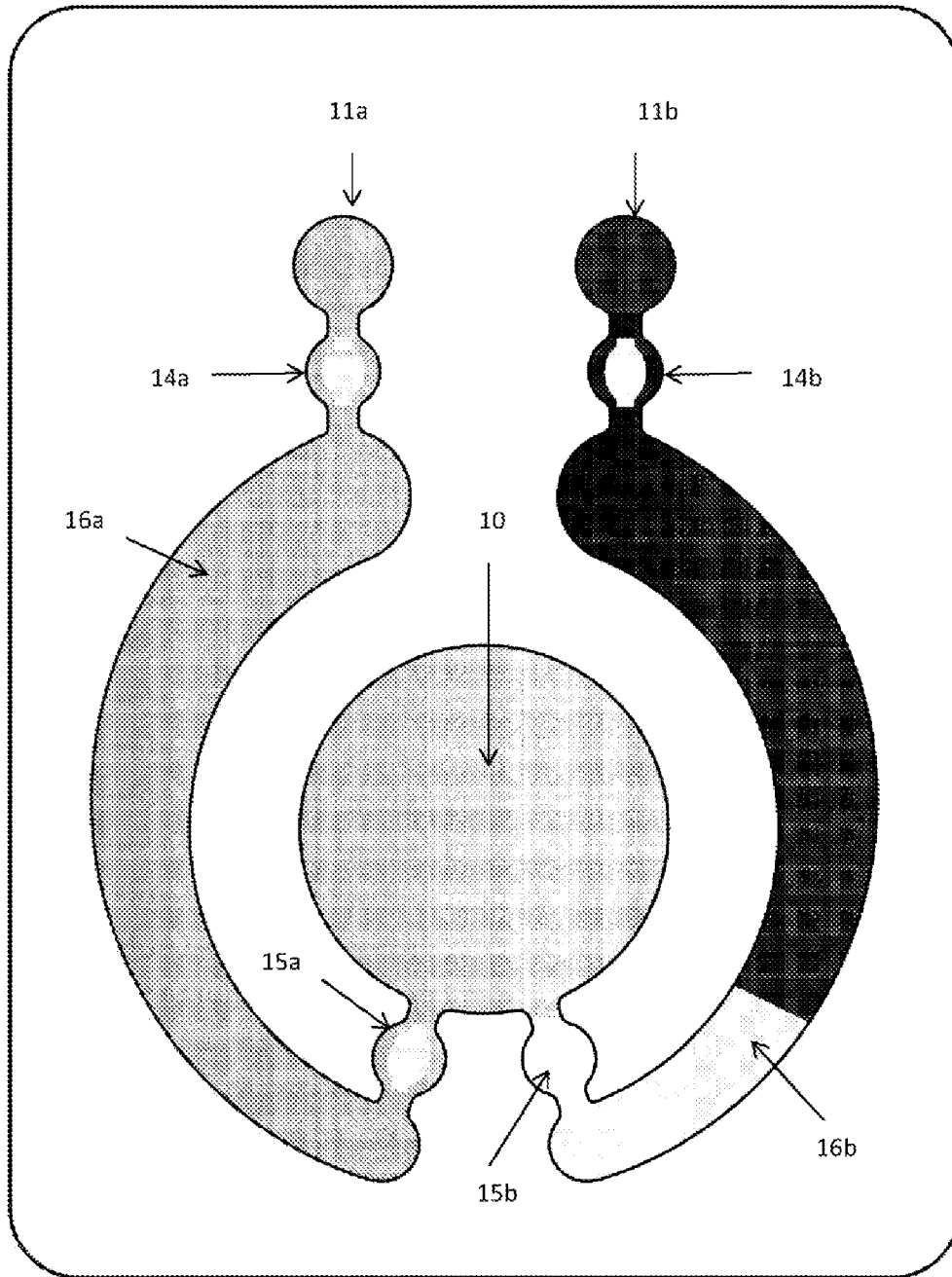


FIGURA 9

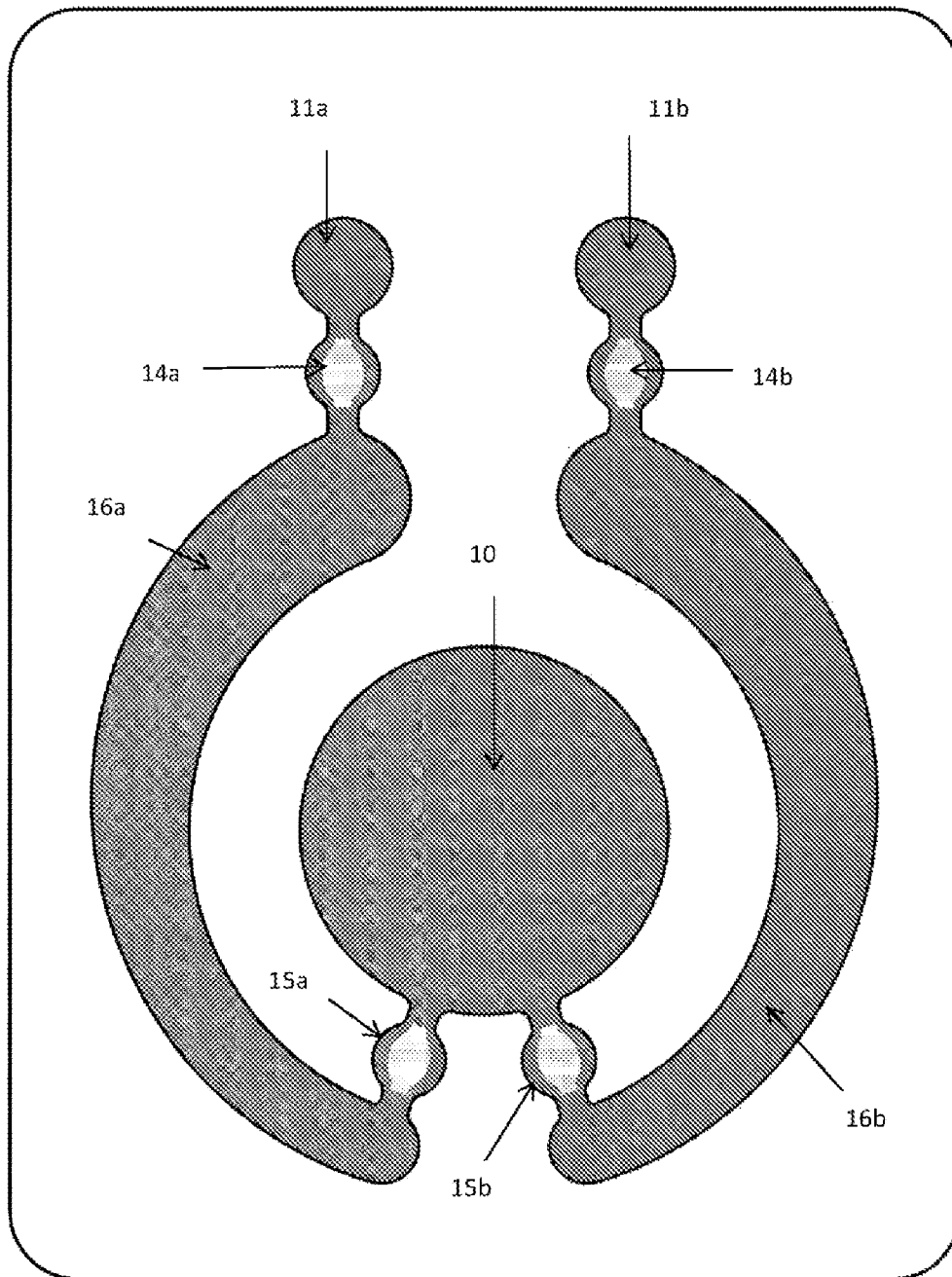


FIGURA 10a

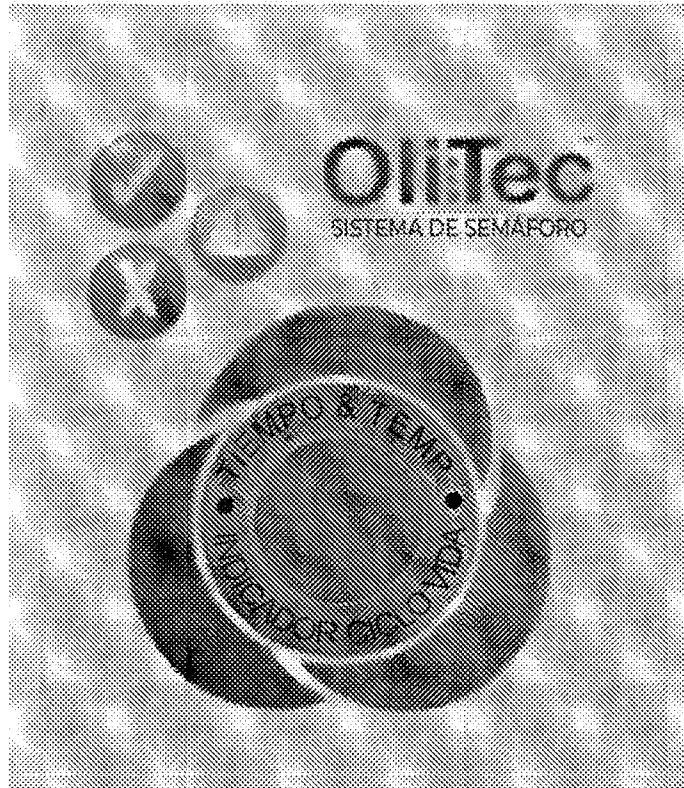


FIGURA 10b

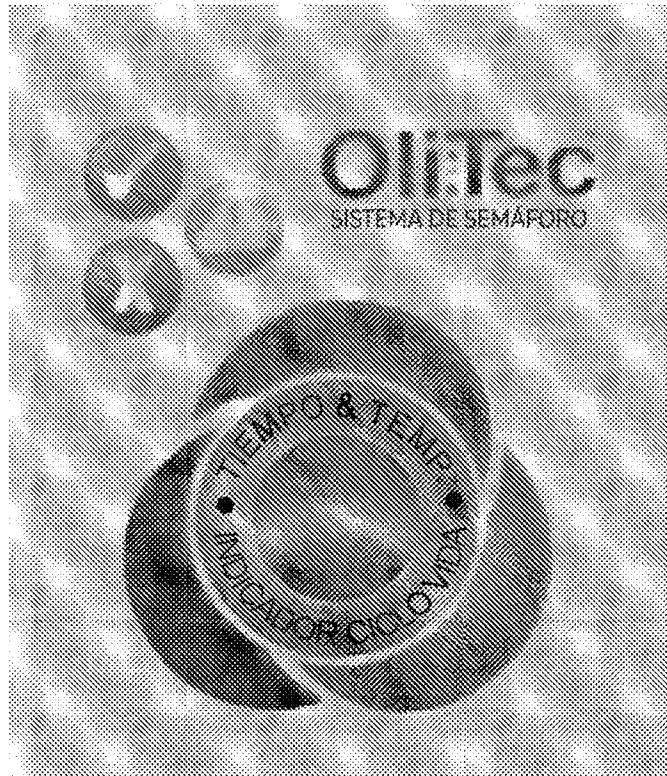


FIGURA 10c

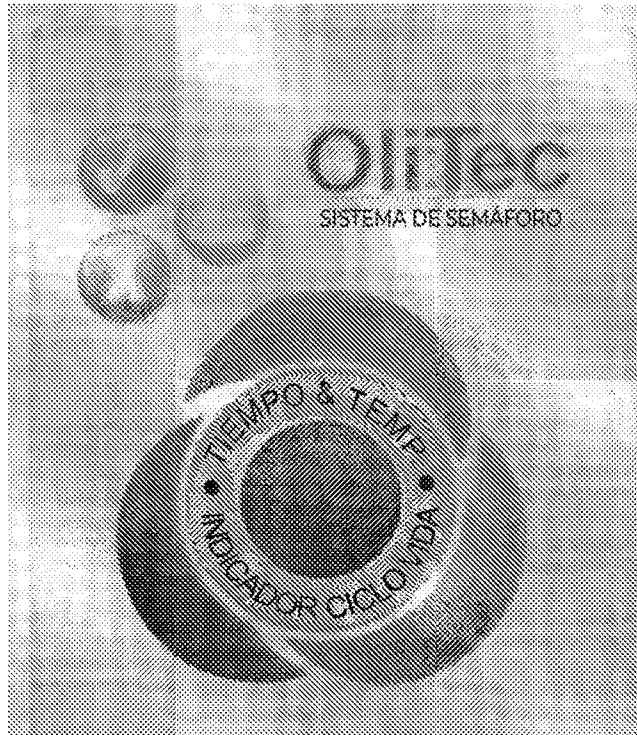


FIGURA 10d

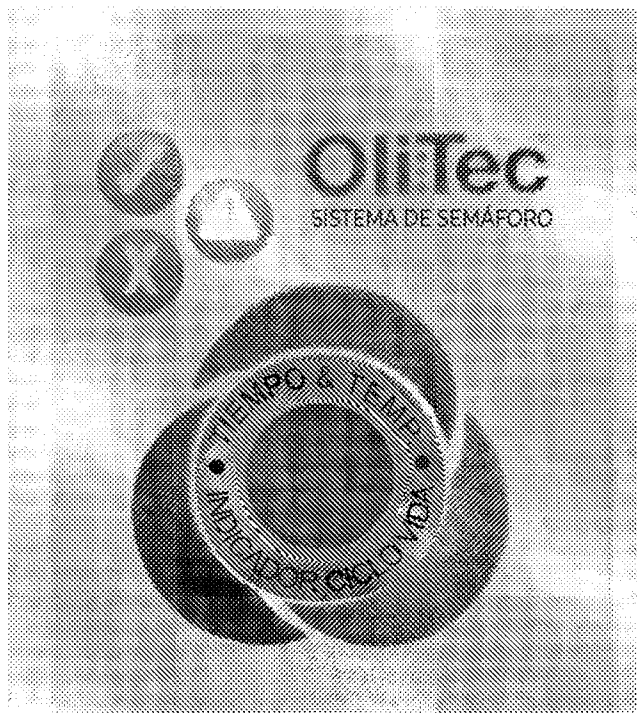


FIGURA 11

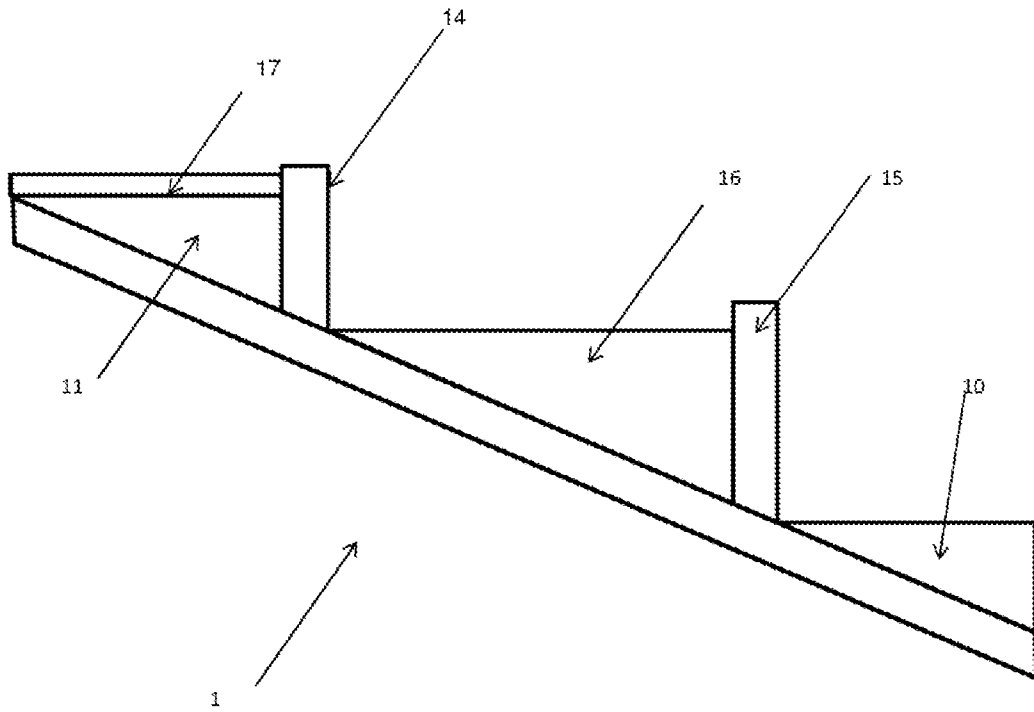


FIGURA 12

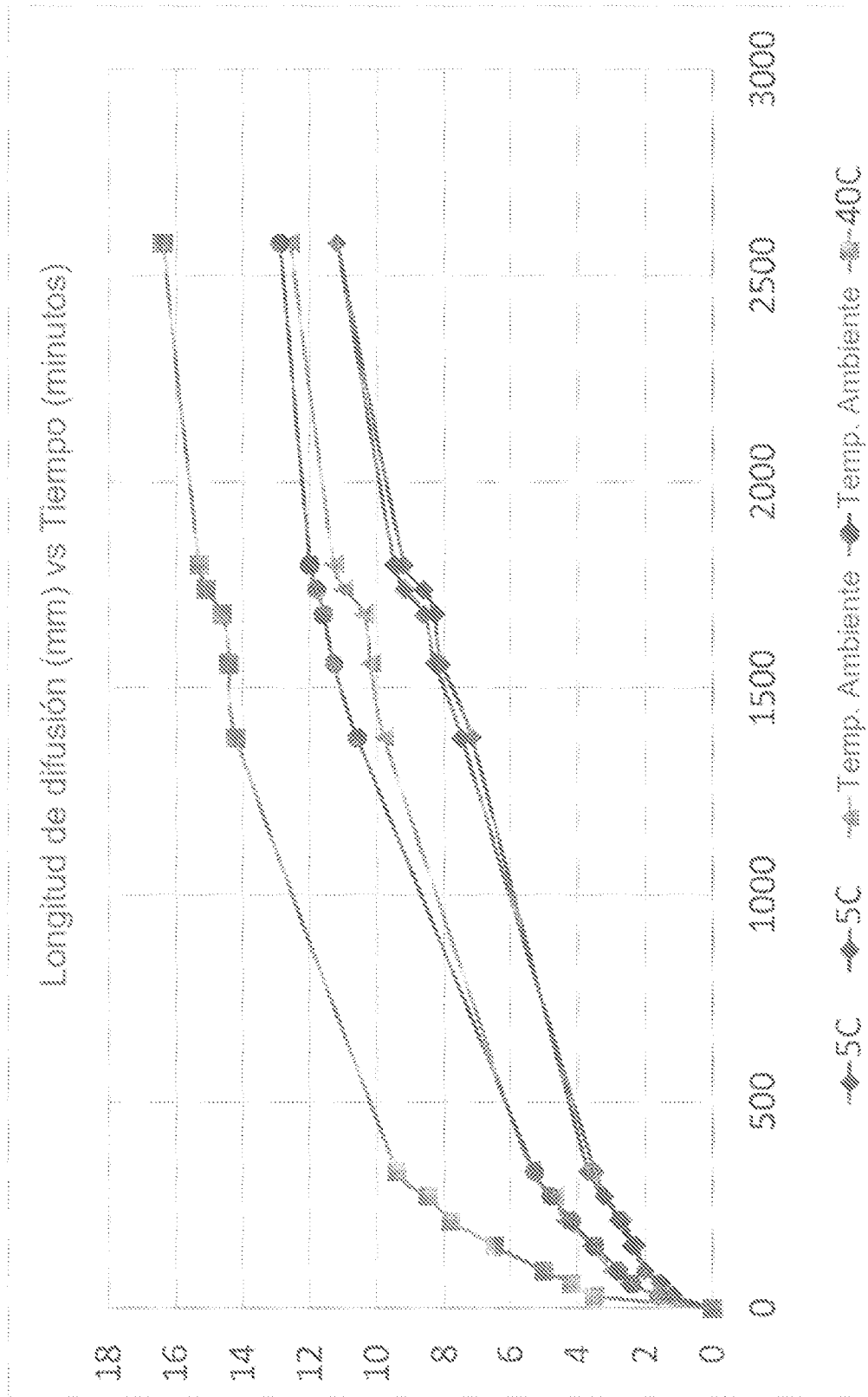


FIGURA 13

t (min)	Longitud de difusión (mm)										
	40°C				Temp. Ambiente			4°C			
	HVMT	VG/PG /H ₂ O 40/40/ 20	PG	VG/PG 50/50	HVMT	VG/PG /H ₂ O 40/40/ 20	PG	HVM T	VG/PG /H ₂ O 40/40/ 20	PG	VG/PG 50/50
0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
15	5,9	2,7	0	0	1,2	0	0	0	0	0	0
30	30,1	12,32	0	6,9	3,4	0,8	1,4	0	0	0	0
45	44,8	16,9	1,3	15,3	5,4	4,4	3,3	1	0	0	0
60	51,2	20,1	3,7	19	6,5	6	3,8	4	0	0	0
90	56,2	24,6	7,4	22,8	8,4	9,9	5,9	6,5	0	0	0
120	60	29,3	11,5	27,1	9,9	13	8,1	8,4	0	1,2	2,8
150		32,7	13,5	28,8	11,7	16	9,5	10,1	2,3	2,3	4,6
180		39,7	17,3	30,2	13,4	19,2	11,8	12,1	3,6	2,9	6,3
210		43,1	19,8	32,2	16,4	20,6	12,7	14,2	5,3	4	8,6
240		45,8	20,4	33,2	16,9	23	13,9	16	7,7	4,4	9,6
270		47,5	21,1	33,3	18,3	24,5	14,8	18,5	9	5,7	12,2
300		49,1	23,9	35	20,2	25,9	15,5	19,1	9,2	5,8	14,9
330		50,8	26,1	36,1	21,4	28,3	16,4	20	11,6	7,1	15,6
360					21,4	31,5	19	21,5	13,3	8,8	16,6
1380						51,7	32,7	46,4	33,1	21,7	30

FIGURA 14a

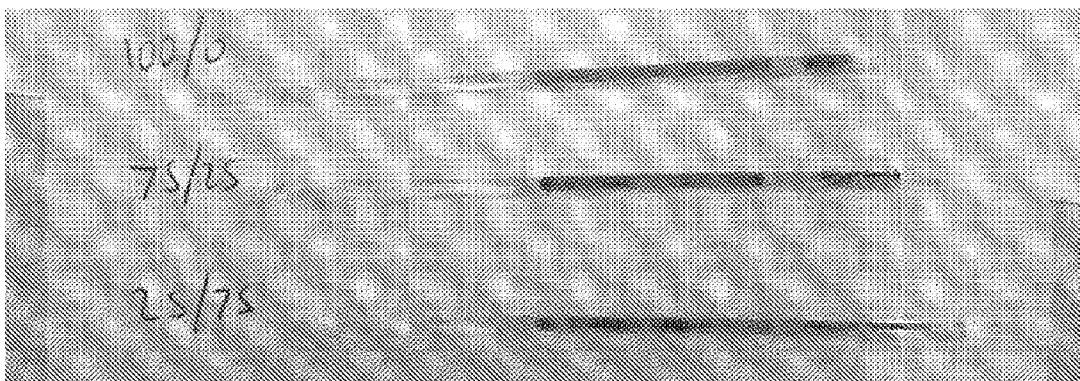


FIGURA 14b

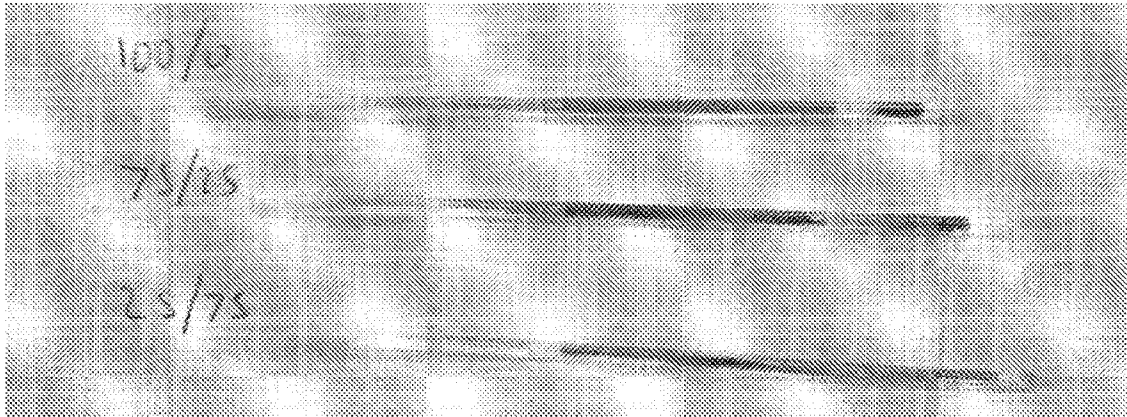


FIGURA 14c

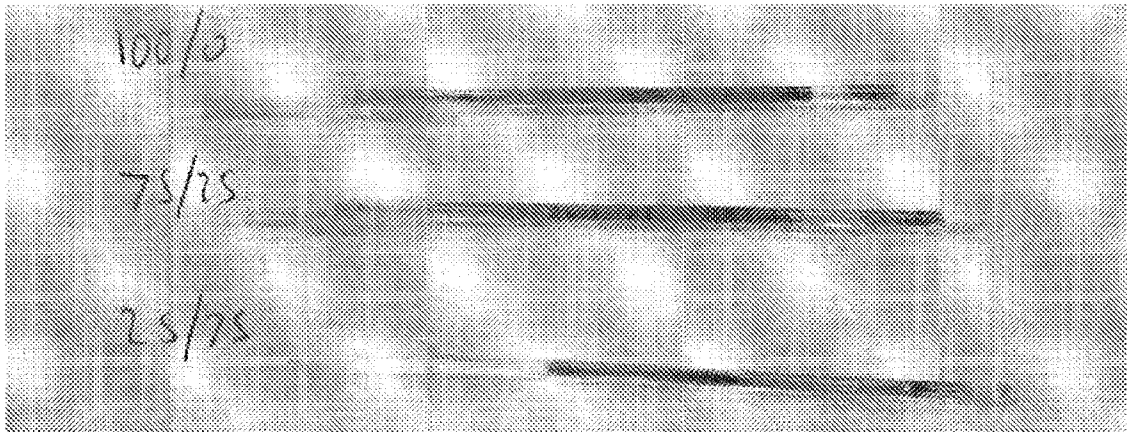


FIGURA 14d

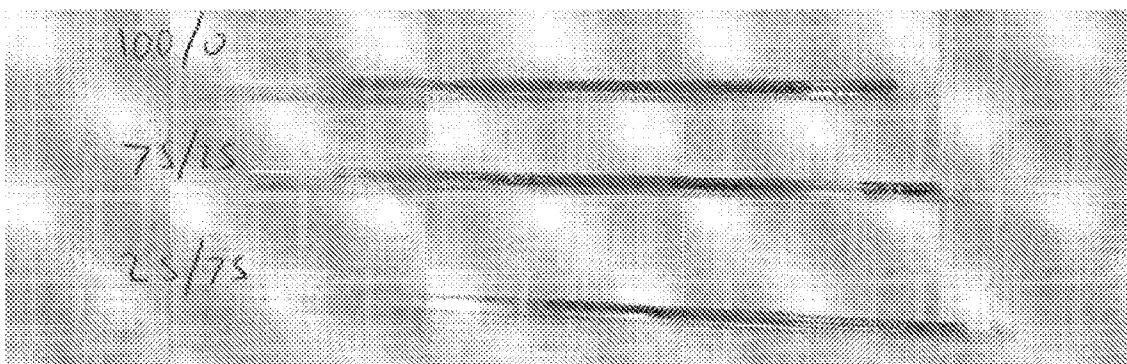


FIGURA 14e

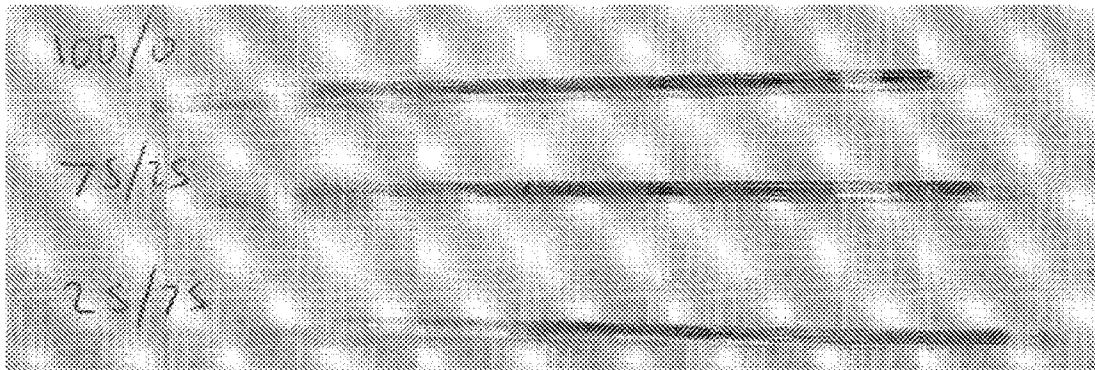


FIGURA 14f

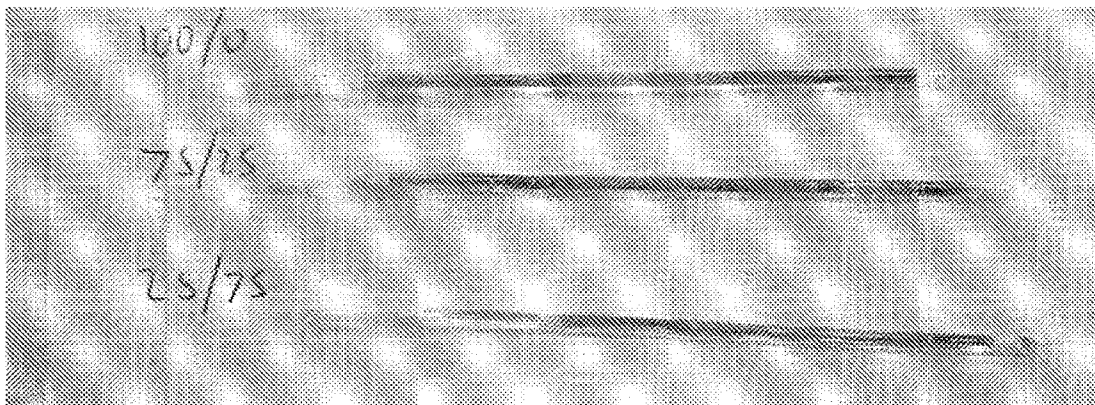


FIGURA 14g

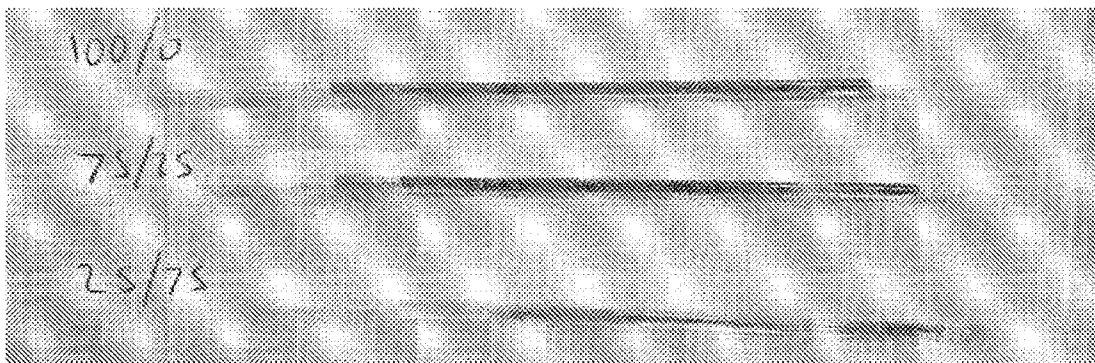


FIGURA 14h

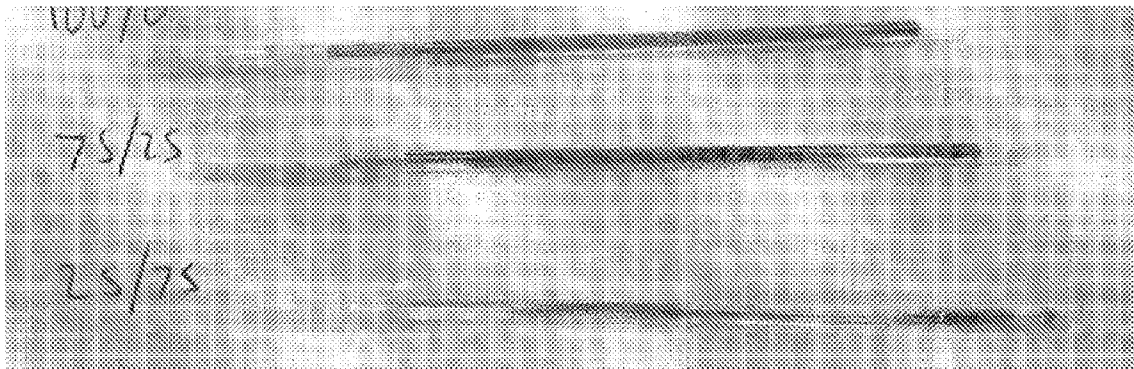


FIGURA 15a



FIGURA 15b



FIGURA 15c



FIGURA 15d

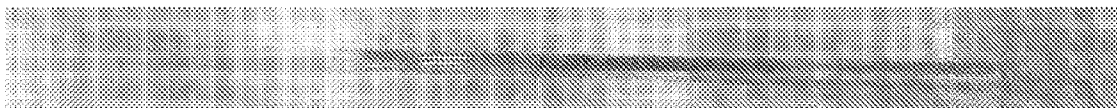


FIGURA 15e



FIGURA 16a

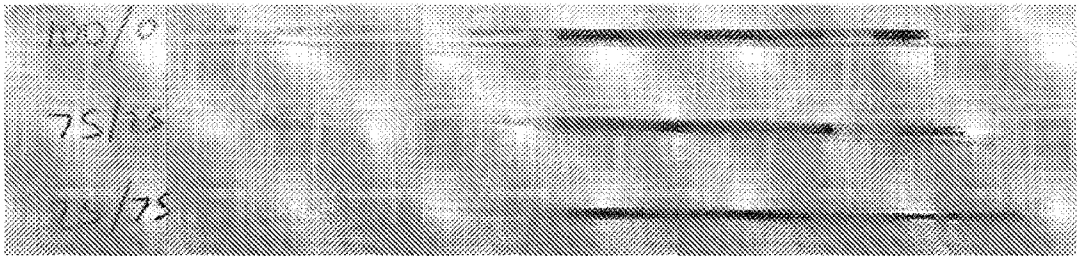


FIGURA 16b

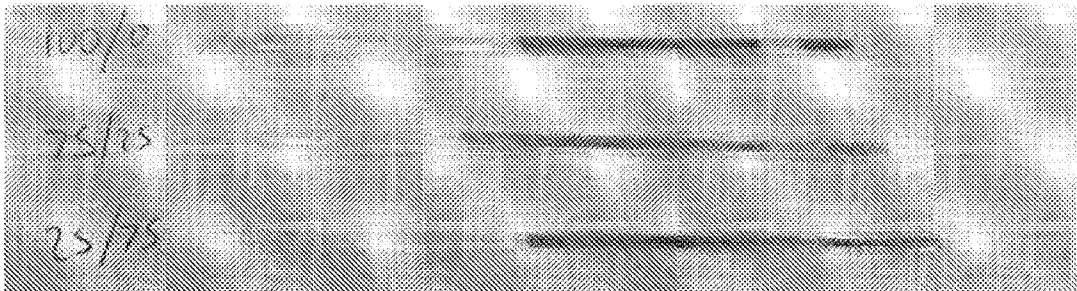


FIGURA 16c

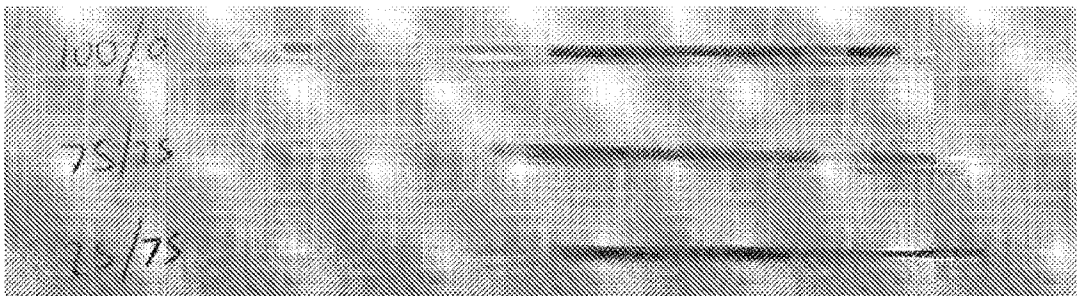


FIGURA 16d

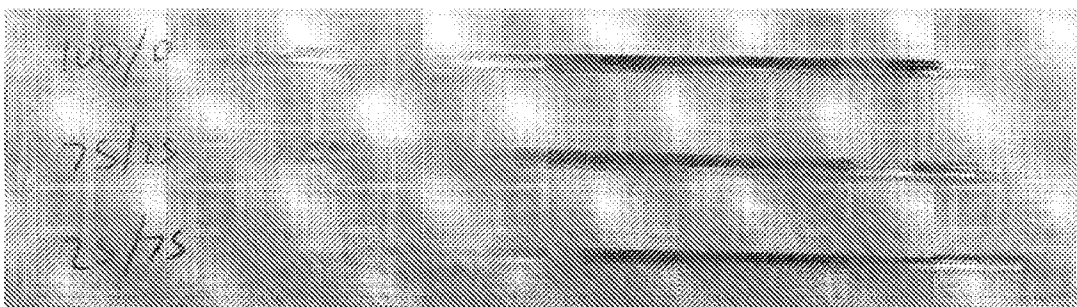


FIGURA 16e

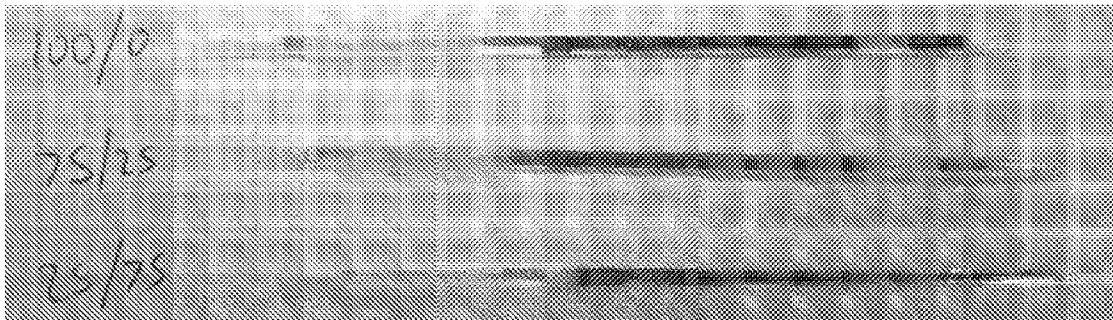


FIGURA 16f

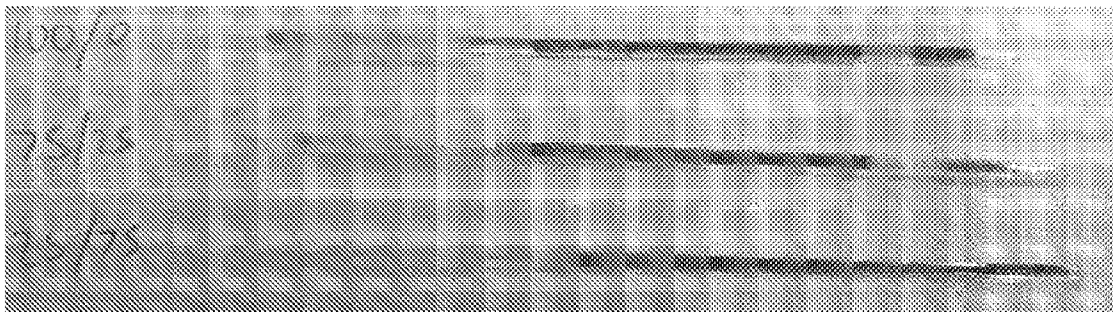


FIGURA 17a



FIGURA 17b



FIGURA 17c



FIGURA 17d



FIGURA 17e

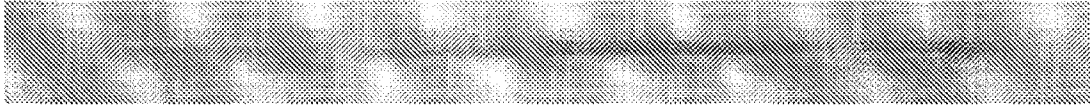


FIGURA 18a

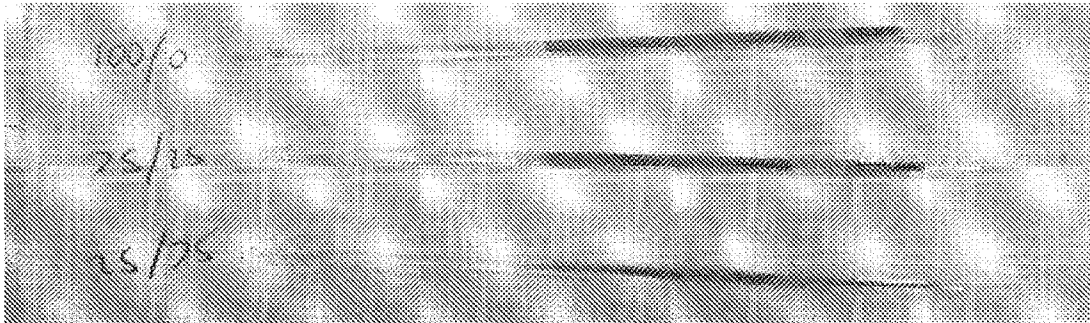


FIGURA 18b

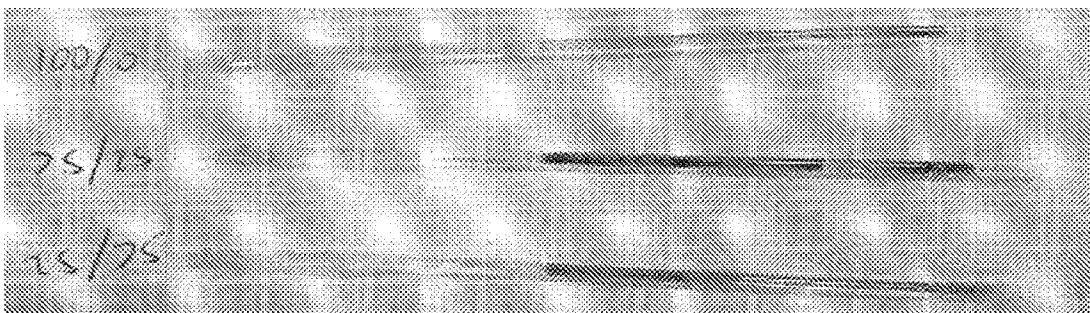


FIGURA 18c

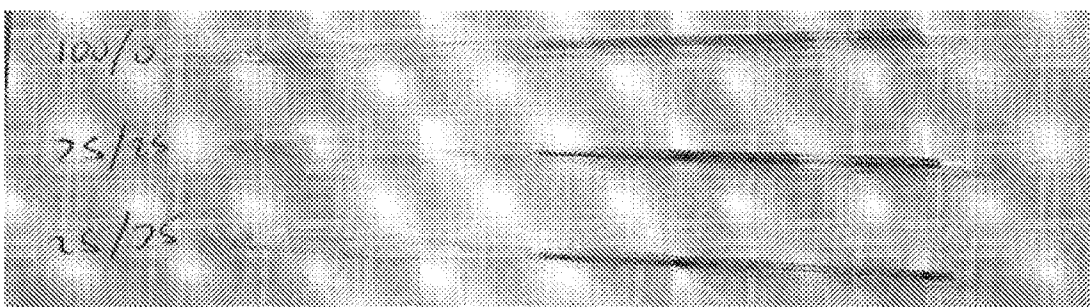


FIGURA 18d

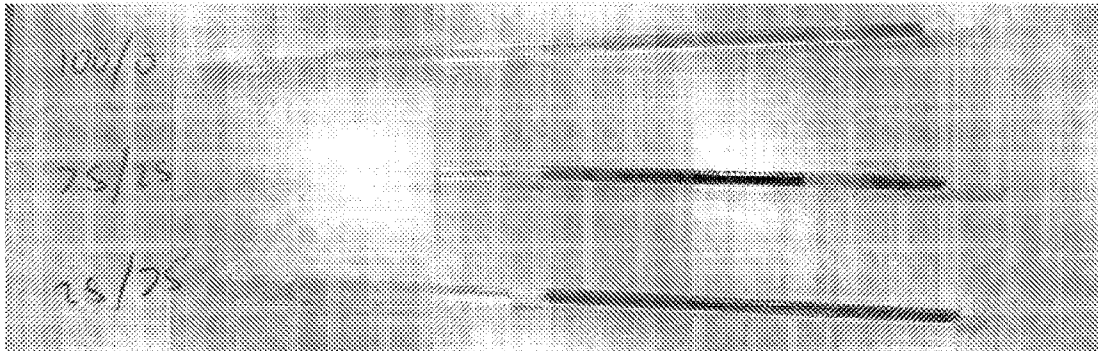


FIGURA 18e

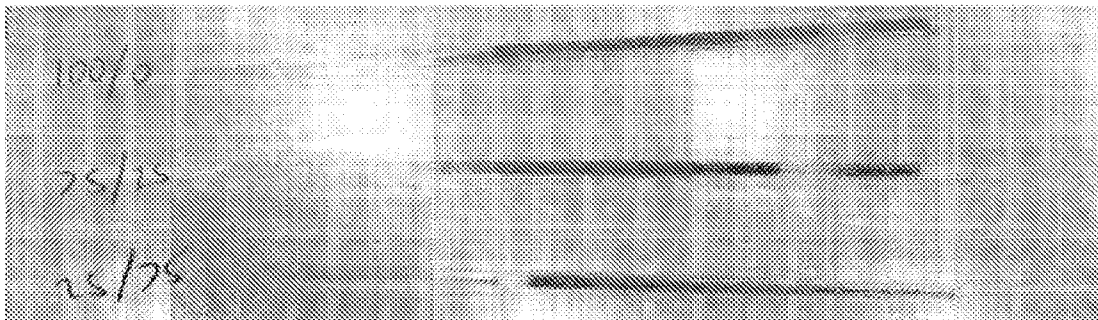


FIGURA 18f

