



(12)

SOLICITUD de PATENTE

(43) Fecha de publicación: 04/11/2008 (51) Int. Cl: C08L 9/00 (2006.01)

(22) Fecha de presentación: 03/05/2007

(21) Número de solicitud: 2007005300

(71) Solicitante:

**CENTRO DE INVESTIGACION Y DESARROLLO
TECNOLOGICO EN ELECTROQUIMICA S.C.
76703 Queretaro MX**

(72) Inventor(es):

**LLUVIA MARISOL FLORES TANDY
Carlos A. Madrazo 219 QUERETARO Queretaro 76087
MX
JOSÉ DE JESÚS PÉREZ BUENO
YUNNY MEAS VONG**

(74) Representante:

**HUGO AVENDAÑO CORTES
PEDRO ESCOBEDO Queretaro 76703 MX**

(54) Título: **COMPOSITO FOTOCRÓMICO DE RESINA ACRÍLICA/SOL DE TITANIA CON PROPIEDADES ADICIONALES TERMOCRÓMICAS Y ANTICORROSIVAS.**

(54) Title: **PHOTOCHROMIC COMPOSITE BASED ON TITANIA SOL/ACRYLIC RESIN HAVING THERMOCHROMIC AND ANTICORROSIVE ADDITIONAL PROPERTIES.**

(57) Resumen

Se produce un material compuesto orgánico-inorgánico de resina acrílica/titania preparado mezclando un sol de titania producido por el proceso de sol-gel con polimetil metacrilato. Este presenta propiedades fotocromáticas reversibles al exponerse a luz UV ($\lambda=380$ nm) y a luz solar. También presenta propiedades termocrómicas reversibles al exponerse a una temperatura.(superior a 100 C).

(57) Abstract

Produced is an organic/inorganic composite material based on acrylic/titania resin, which is obtained by mixing a titania sol resulting from the sol-gel method along with a methacrylate polymethyl. The composite presents reversible photochromic properties upon exposure to UV light ($\lambda=380$ nm) and sunlight. Also presents reversible thermochromic properties upon exposure to temperatures higher than 100 °C.

COMPOSITO FOTOCRÓMICO DE RESINA ACRÍLICA/SOL DE TITANIA CON PROPIEDADES ADICIONALES TERMOCRÓMICAS, Y ANTICORROSIVAS Y DE LUMINISCENCIA DE RESINA ACRÍLICA/SOL DE TITANIA

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención esta relacionada con la industria de producción de objetos en los que se requiera un ensombrecimiento de alguna de sus superficies, por ejemplo en lentes oftálmicos, aparatos de medición, decoración arquitectónica, sobre metales, concretos, madera, etc. También aplica a donde se requiera un cambio de color al exponerse a un rango de temperatura.

15 **ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

Los materiales que cambian de coloración ante un estímulo, han sido estudiados de amplia manera debido a la gran cantidad de aplicaciones que tienen. Este estímulo puede ser una fuente de energía como la térmica, radiativa, mecánica, eléctrica o química, clasificándose de acuerdo a su respuesta ante este estímulo, como materiales termocrómicos, fotocromicos, luminiscentes, atterocrómicos, electrocrómicos o cromogénicos, respectivamente.

El origen de este efecto se debe a diferentes principios físicos y químicos, en este trabajo nos enfocamos a los materiales fotocromicos y termocrómicos.

En esta sección nos enfocamos a las propiedades y naturaleza de los materiales fotocromicos, , en una segunda parte a de los procesos de obtención relacionados con el material de interés en este trabajo y(y la primera parte?). cComo complemento a la clasificación las propiedades y naturaleza de los de materiales termocrómicos.

Entre los materiales fotocromicos se pueden dividir en tres clases que son los orgánicos, inorgánicos y orgánico-inorgánicos.

5

Materiales fotocromicos orgánicos

En años recientes, se han desarrollado gran cantidad de materiales fotocromicos orgánicos, entre estos compuestos fotocromicos se encuentran los compuestos del tipo azobenceno, tio-indigo, complejos metálicos de ditizona, espiropiranos, espiroxazinas, dihidropirenos, espirotiopiranos, oxazinas, trifenilmetanos, viológenos, etc. [Patente US 5.208.132].

Los sistemas fotocromicos orgánicos se pueden subdividir de acuerdo al tipo de reacción. El isomerismo geométrico da lugar a diferentes propiedades ópticas, por ejemplo, el azobenceno ($C_{12}H_{10}N_2$) sufre fotoisomerización, donde la forma cis tiene una absorbancia más alta que la forma trans [(Thermochromism; J.H.Day; Chem.Rev. v.63 p.65-80 (1963) y The Physics and Chemistry of Color; K.Nassau; John Wiley & Sons. (1983) ISBN 047-186776-4) poner [] o ()].

20 La cicloadición puede producir fotocromismo, como la formación reversible del endoperóxido ($C_{28}H_{14}O_4$) a partir del compuesto rojo dibenzo perilen-8,16-diona ($C_{28}H_{14}O_2$) [The Physics and Chemistry of Color; K.Nassau; John Wiley & Sons. (1983)][J. H. DAY, op. cit].(poner el mismo formato de referencia bibliografica [] o ()

25

La disociación tanto heterolítica (fotólisis del cloruro de trifenil metilo), como la homolítica (fotólisis del bis(2,4,5-trifenil imidazol) para formar el radical libre color rojo púrpura), ambos pueden producir fotocromismo. La luz UV (ultra violeta) puede excitar aromáticos policíclicos, como el 1,2,5,6-dibenzacrideno ($C_{21}H_{13}N$) a su triple estado que tiene un espectro de absorción diferente [1,2]. Los viológenos sufren reacciones redox y exhiben propiedades fotocromicas

30

cuando se encuentran en estado cristalino y están expuestas a UV. Los materiales fotocromicos más populares sufren reacciones electrocíclicas reversibles, entre ellos se encuentran los indolino-espiropiranos e indolino-espiroxazinas ([Thermochromism; J.H.Day; Chem.Rev. v.63 p.65-80 (1963) y The Physics and Chemistry of Color; K.Nassau; John Wiley & Sons. (1983) ISBN 047-186776-4]).

Materiales fotocromicos inorgánicos

Entre la gran variedad de materiales fotocromicos inorgánicos se encuentran los haluros de plata, polioxometalatos y óxidos de metales de transición.

Los principios en los que se basan los materiales fotocromicos inorgánicos son normalmente transiciones en sus bandas de valencia provocadas por vacancias inducidas por defectos, impurezas, funcionalización de grupos.

Ejemplos de los haluros de plata, estos se hacen a partir de suspensiones finas (10-20 nm), cristales que se dispersan a través de un vidrio que se ha enfriado lentamente. Su aplicación más común es como lentes fotogray [Patente US 5.208.132].

Los polioxometalatos son clusters de metales de transición que forman complejos que interaccionan con el agua, protones y sustancias orgánicas presentes en solución, al iluminar con luz UV el complejo puede iniciar transferencia de electrones, lo cual cambiará el estado de valencia del metal en el cluster a través de la oxidación de sus componentes orgánicos. Ejemplo de estos son el WO_3 y MoO_3 , que presentan foto y electrocromismo [Solid State ionics 165 (2003) 117-121]. También se conoce un efecto directo del tamaño de partícula y del punto isoeléctrico de los óxidos metálicos en sus propiedades fotocromicas que se refleja en un corrimiento hacia el azul en los picos de absorción debido a la transferencia de electrones entre los diferentes estados de valencia de los iones de W localizados en sitios

adyacentes [Physics of the Solid State, 41, 7 (1999) 1210-1215 Physics of the Solid State, 41, 7: 1210-1215 (1999)].

Entre los óxidos de metales de transición que presentan el efecto fotocromico, se encuentran la titania como el semiconductor universal por excelencia, así como también la ZrO_2 , SiO_2 , etc.

Uno de los principios más conocidos que rigen a la presencia de este fenómeno lo es la generación de vacancias y pares electrón-hueco, Clark [W. Clark and P. Broadhead; Optical absorption and photochromism in iron-doped rutile, 1969] muestra las primeras evidencias de que el proceso de coloreado es interpretado como la transferencia óptica de un electrón de la banda de valencia de un centro de Fe^{3+} donde hay una vacancia adyacente del anión de hierro, la mayoría de los huecos resultantes son atrapados por iones de Fe^{3+} en sitios sin una vacancia adyacente.

Otro caso es el del trabajo [J. Phys. C : Solid State Phys., 5 (1972) J. Phys. C : Solid State Phys., Vol. 5, 1972.] muestran que el hierro incorporado en una red de rutilo substituye directamente por Ti^{4+} por como Fe^{3+} y así crea vacancias de oxígeno para mantener la neutralidad de la carga, ellos muestran la evidencia que indica que el Fe^{3+} adsorbido en la superficie del TiO , forma estados aceptores en superficie.

Otra variación del principio de semiconductores se encuentra en [Patente JP 08-074411] donde para obtener el efecto fotocromico, usan dióxido de titanio en forma de rutilo que en solución y con temperatura lo recubren con anatasa, lo que da como resultado un cambio de color en el material al exponerlo a luz UV el que desaparece al retirarlo de la fuente de radiación.

Casos que dependen del sol de titania se muestran en [Journal of Materials Science Letters 20, 2001, 485-486 Journal of Materials Science Letters 20: 485-

486 (2001)] en el que las redes O-Ti-O provenientes del sol-gel pasando de Ti^{3+} a Ti^{4+} al activarse con luz UV.

Materiales fotocromicos orgánico-inorgánico

5 Como se puede observar, los óxidos de metales de transición (OMT) pueden presentar por si solos el efecto, gracias a impurezas, defectos, etc. Pero también existe el caso en el que efecto fotocromico se deba a la presencia de una matriz adicional al OMT que sea la que da origen a esa transferencia electrónica gracias a un enlace real o una interacción tipo Van der Waals existente entre ellos, por ejemplo, un polímero. En esta categoría actualmente no se encuentran muchos polímeros, en el trabajo [Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 2: 459-463 (2006)Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 6, Number 2, February 2006, pp. 459-463(5)] realizaron nanocompositos de partículas de TiO_2 en fase rutilo y alcohol polivinílico, polivinil pirrolidona o polivinil piridina, durante la exposición a luz UV, los nanocompositos se tornaron azules debido a la reducción parcial de $Ti(IV)$ a $Ti(III)$, este color se mantuvo aun quitando la fuente de radiación aun a pesar de la sensibilidad de la $Ti(III)$ a el oxígeno atmosférico, en contraste, al ponerlos en agua volvieron a su color original. Los ciclos de coloreado y decolorado se repitieron diez veces, debido al tamaño nanométrico de las partículas de TiO_2 se formaron patrones de estructuras azules de alta resolución en el material polimérico.

25 Yang [J. Phys. D: App. Phys. 37 (2004) 1987-1992J. Phys. D: App. Phys. 37: 1987-1992 (2004)] encontró que al mezclar $H_3PW_{11}MoO_{40}$ con PVA el polímero actuaba como donador de electrones y el polioxometalato como acceptor de electrones donde la reducción ocurre bajo radiación UV.

30 El mismo caso [Patente JP19980312308] en el que al mezclar TiO_2 con PVA en un medio de aceite hidrocarbonado para un cosmético da origen al efecto fotocromico reversible al exponerse a luz solar.

Procesos de obtención de materiales fotocromicos base titania

En el campo de los procesos de obtención de titania que posea propiedades fotocromicas, se encuentran entre los primeros y más populares los que parten de un proceso de mezcla con impurezas metálicas con tratamiento térmico. En el proceso mostrado en [Patente U. S. 4134853] parten de anatasa dispersa en agua destilada a la que añade 10% de Fe_2O_3 y 1% de PbNO_3 , la secan y la hornean a 1000°C con lo que reducen el Fe_2O_3 a FeO y el PbNO_3 a PbO integrándolos en la estructura cristalina de la titania permitiendo que cambie de color al exponerlo a luz UV. En esta clase de procesos se encuentran otros similares con variaciones como lo es el horneado en la presencia de un compuesto de sodio y un compuesto aromático [Patente JP 05-140527] o la temperatura de obtención del compuesto de titania [Patente JP19910291856].

A partir de este, se observó que la propiedad fotocromica de la titania se podía obtener de otras formas. En el trabajo [Patente JP 08-074411] se muestra un proceso para obtener un pigmento fotocromico a base de titania que consiste de añadir sulfato de titanio e hidróxido de sodio a una suspensión acuosa caliente de titania en fase rutilo y calentamiento de 100 a 700°C , esto da como producto rutilo recubierto de anatasa que presenta fotocromismo reversible. En el trabajo [Journal of Materials Science Letters 20, 2001, 485-486] mediante el proceso de sol-gel y la hidrólisis del butóxido de titanio obtienen fotocromismo por las redes de Ti-O-Ti generadas.

Existen otros tantos procesos conocidos para obtener titania o funcionalizarla para llevarnos a una propiedad específica pueden ser desde partir del mismo polvo y que reciba un tratamiento mecánico, radiativo (de-exitación por emisión de fotones), químico o térmico para obtener la propiedad deseada, o partir de un precursor organometálico o inorgánico que mediante un proceso nos permita romper el enlace iónico M-C que puede ser vía anhídrido o mediante hidrólisis. Especificamente los que parten del sol-gel, existen desde los que usan simple

hidrólisis para obtener redes de $(-O-Ti-O)_n$ [Journal of Materials Science Letters 20, 2001, 485-486 Journal of Materials Science Letters 20: 485-486 (2001)], los que tienen una etapa intermedia en su proceso que es la esterificación para que le de estabilidad química al precursor de titanio y reaccione a la velocidad deseada [Malasyan Journal of Chemistry 2003, 5, 1, 86-91], [Materials Chemistry and Physics 83 (2004) 169-177 Malasyan Journal of Chemistry, 5, 1: 86-91 (2003)], [Materials Chemistry and Physics 83: 169-177 (2004)], hasta los que su proceso consta de las etapas anteriores y adicionalmente cuentan con proceso de peptización, molienda, tratamiento térmico [J. Mater. Chem., 2005, 15, 412-418 J. Mater. Chem., 15: 412-418 (2005)]. En el caso de funcionalización de titania a partir de polvos, también hay los que reciben procesos químicos y electroquímicos [J. Phys Chem. 1995, 99, 11974-11980 J. Phys Chem., 99: 11974-11980 (1995)], tratamientos térmicos [U. S. Patent 4134853], [Patente JP 08-074411], [Patente JP 05-140527].

15

Se ha encontrado, aunque no muy comúnmente que el efecto fotocromático se puede encontrar en híbridos o composites de titania y polímero. Entre los procesos que se han encontrado, El mismo caso [Patente JP19980312308] en el que al mezclar TiO_2 con PVA en un medio de aceite hidrocarbonado para un cosmético da origen al efecto fotocromático reversible al exponerse a luz solar.

20

En el trabajo [Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 6, Number 2, February 2006, pp. 459-463(5) Journal of Nanoscience and Nanotechnology, 6, 2: 459-463(2006)] obtienen un proceso de obtención de nanocompositos de partículas de titania en fase rutilo por un proceso de alta temperatura, la cual mezclaron con polímeros conductores como el polivinil pirrolidona, polivinil piridina y con alcohol polivinílico en dispersión acuosa lo que dio como resultado un material con propiedades fotocromáticas.

25

Aparte de los trabajos anteriores para obtener titania fotocromática con polímero, el único modo de obtenerlos es mezclando una titania que ya posea propieda-

30

des fotocromicas y embeberla en una matriz polimerica [Patente U. S. 4134853] con lo que se podria obtener propiedades con polimeros de distinta naturaleza a los anteriores como acrilatos, poliesteres, etc.

- 5 Sin embargo, se ha observado que en ciertas condiciones el material fotocromico tiende a migrar del material polimerico en el que fue incorporado, de esto se deduce que las funciones del material fotocromico son influenciadas por el ambiente local que lo rodea y que la migracion puede deteriorar las mismas. Un metodo para reducirla es enlazar el material fotocromico al polimerico, se pien-
- 10 sa que se pueden polimerizar con lo que tendrian una menor tendencia a migrar, sin embargo, este enlace puede hacer que disminuyan las velocidades de decoloracion del material [Patente US 5.258.300].

Una alternativa a este problema la ha mostrado la quimica del sol-gel ya que

15 ofrece un acceso versatil para disenar quimicamente nuevo materiales hibridos organico-inorganicos desde las propiedades de los componentes individuales dependiendo obviamente de su naturaleza, pero la sinergia entre ellos las extiende siendo la naturaleza de las interacciones lo que nos puede llevar a una propiedad no conocida.

20

Entre los procesos para realizar este enlace, por ejemplo en el caso de querer enlazar a la titania con polimeros del tipo acrilato, existen varias rutas, algunas tienen en comun el uso de polimerizacion con las particulas in-situ, la obtencion a su vez de las particulas de titania, normalmente es a traves de un proceso de sol-gel con esterificacion, peptizacion a temperatura, molienda y tratamiento termico para finalmente polimerizarse agregandose al medio y monomeros y llevar a cabo el proceso a 60-80°C por un periodo de entre 12 y 72 hrs

25 ([J. Mater. Chem., 2003, 13, 1475-1479. Mater. Chem., 13: 1475-1479 (2003)], [Colloid Polym. Sci. (2005) 284:243-250 Colloid Polym. Sci. 284:243-250

30 (2005)], [Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45: 53-60, 2006 Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45: 53-60 (2006)]).

Existen otros que parten del proceso de sol-gel de titania complejando el medio con ligantes o acetatos mediante horas o días para estabilizar la titania, para posteriormente hacer la polimerización ([Polym Int 51:1013-1022 (2002)], [Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol. 42, 3682-3694 (2004)]). En otros casos requieren la intervención de la técnica de plasma para hacer que se absorba el polímero en la superficie de la titania [Plasma Science and Technology, 7, 4 (2005) 2955-2958 Plasma Science and Technology, 7, 4 : 2955-2958 (2005)] o la intervención de radiación gamma para polimerizar MMA en la superficie de la partícula de titania con preparación previa [Journal of Nanoparticle research (2006) 8:137-139 Journal of Nanoparticle research, 8:137-139 (2006)].

Clasificación de materiales termocrómicos

El mecanismo responsable del termocromismo involucra un cambio en el estado electrónico de una molécula, la energía electrónica de los complejos de los metales de transición puede ser perturbada por cambios en (i) configuración electrónica, (ii) geometría de coordinación, (iii) número de coordinación, (iv) movimiento molecular de ligandos, entre otros [Bloomquist, D. R.; Willett, R. D. Coord. Chem. Rev. 1982, 47, 125. Sone, K.; Fukuda, Y. Inorganic Thermochromism. (Inorganic Chemistry Concepts, Vol. 10). Springer: Berlin. 1987].

Ejemplos de (ii) se observan en isómeros estructurales de compuestos de coordinación como los complejos de níquel el cual posee los dos isómeros estructurales [Arai, N.; Sorai, M.; Seki, S. Bull. Chem. Soc. Japan, 45: 2398 (1972) S. Bull. Chem. Soc. Japan 1972, 45, 2398].

Un ejemplo de termocromismo debido a movimiento molecular de ligandos (iv) se observa en el complejo cuadrado planar del complejo de Cobre (II) [Yamaki, S.; Fukuda, Y.; Sone, K. Chem. Lett. 269 (1982) Chem. Lett. 1982, 269].

30

Entre los complejos que dan origen al fenómeno de traslapamiento de espín (i)

se encuentran los complejos de Fe(II) , uno de ellos es un complejo a temperatura ambiente. S se encuentra en el estado de alto espin y es negro transformándose en azul cuando alcanza los 160°K en el estado de bajo espin. [Haddad, M. S.; Federer, W. D.; Lynch, M. W.; Hendrickson, D. N.J. Am. Chem. Soc.,102: 1468 (1980). Inorg. Chem., 20: 123 (1981) J. Am. Chem. Soc. 1980,102, 1468. Haddad, M. S.; Lynch, M.W.; Federer,W. D.; Hendrickson, D. N. Inorg. Chem. 1981, 20, 123].

Algunos complejos de cobre (II) y níquel (II) así como sales de isopropil amonio muestran el caso (iii). Estudios muestran que la fase de baja temperatura corresponde a un cristal triclinico y la de alta temperatura a uno ortorrómbico [Roberts, S. A.; Bloomquist, D. R.; Willett, R. D.; Dodgen, H.W. J. Am. Chem. Soc. 1981, 103,2603J. Am. Chem. Soc., 103: 2603 (1981)].

15 ESTADO DE LA TÉCNICA

Como se puede observar, existe una gran variedad de materiales fotocromicos cuyos principios fisicoquimicos son muy distintos y en base a estos se obtienen propiedades interesantes. Los materiales fotocromicos orgánicos presentan una excelente coloración y tonalidad, pero por la gran necesidad de mejorar su absorción característica en la parte visible del espectro, lo cual puede ser la base para una coloración efectiva, la estructura molecular frecuentemente debe contener un electrón π -deslocalizado, las moléculas que se asocian con este tipo de estructura electrónica son los hidrocarburos aromáticos policíclicos, pigmentos del tipo azoquinolinas y heterocíclicos, son frecuentemente carcinógenicos que penetran en la piel y tienen un alto riesgo de toxicidad [Patente US 6.461.594].

Otro de los principales problemas que enfrentan por si solos los compuestos fotocromicos, es que pierden estabilidad cuando se exponen repetidamente a radiación intermitente o continua en presencia de aire, esto los lleva a descomponerse en pocos días para después no dar una buena respuesta a la luz [Patente US 5.208.132]. Para tratar estos problemas, se les agregan aditivos u

otros materiales poliméricos que aumentan la resistencia a las mismas los que no son siempre compatibles debido a que las interacciones material fotocromico-matriz en su respuesta fotocromica, puede ser fuertemente modificada por la presencia de grupos polares ya que pueden hacer que exista complejación, protonación, rigidez de la matriz e impedimento estérico de la misma

5 [Journal of Sol-Gel Science and Technology 19, 31-38, 2000Journal of Sol-Gel Science and Technology 19: 31-38 (2000)].

En el caso de los materiales fotocromicos base titania basados en la impurificación metálica, requieren procesos de muy alta temperatura, lo que implica un

10 costo de proceso elevado y además, si se les quiere proteger del medio ambiente, se les debe embeber en una matriz polimérica, con probabilidad de incompatibilidad de fases y modificación del rendimiento del material final debido a las interacciones titania-matriz [Patente U. S. 4134853].

15 En el caso de los procesos de obtención de titania fotocromica funcionalizada ([Patente JP 08-074411]), en el caso del proceso de sol-gel o de los polvos, pueden requerir esterificación, peptización a temperatura, molienda y tratamiento térmico [J. Mater. Chem., 2005, 15, 412-418J. Mater. Chem., 15: 412-418 (2005)], estos procesos requieren un uso elevado de energía térmica y

20 mecánica además de requerir un tiempo considerable para llevarse a cabo.

En el caso de los procesos de obtención de titania fotocromica basada en su interacción con polimeros ([Journal of Nanoscience and Nanotechnology, Volume 6, Number 2, February 2006, pp. 459-463(5)Journal of Nanoscience and

25 Nanotechnology, 6, 2: 459-463(2006)], [Patente JP19980312308]), tiene ciertas limitaciones debido a que los polimeros que permiten el efecto son polimeros conductores conocidos por su costo elevado o en el caso del PVA muy soluble en agua y frágil para aplicaciones donde las propiedades mecánicas del material son determinantes.

Entre la gran variedad de polímeros que presentan buenas propiedades mecánicas, ópticas, estéticas y de protección se destaca la familia de los acrilatos, pero para que el efecto fotocromático esté presente, se debería embeber la titania fotocromática en esta matriz con los problemas ya mencionados ya que en
5 varios de estos procesos, el embeberse en la matriz requiere un proceso de polimerización, estos procesos se saben contaminantes debido a la volatilidad y toxicidad de los monómeros de los que parten debido a las temperaturas y tiempos manejadas, además de la dificultad de control del peso molecular ([J. Mater. Chem., 2003, 13, 1475-1479; Mater. Chem., 13: 1475-1479 (2003)], [Colloid Polym. Sci. (2005) 284:243-250; Colloid Polym. Sci. 284:243-250 (2005)], [Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45: 53-60, 2006; Journal of Macromolecular Science, Part B: Physics, 45: 53-60 (2006)], ([Polym Int 51:1013-1022 (2002)], [Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, 42: 3682-3694 (2004); Journal of Polymer Science: Part B: Polymer Physics, Vol.
15 42, 3682-3694 (2004)]) o el requerir la intervención de la técnica de plasma o radiación gamma para poder enlazarlo ([Plasma Science and Technology, 7, 4 (2005) 2955-2958; Plasma Science and Technology, 7, 4 : 2955-2958 (2005)], [Journal of Nanoparticle research (2006) 8:137-139; Journal of Nanoparticle research, 8:137-139 (2006)].)

20

Por estas razones, se inventa un material cuya síntesis incluye un semiconductor inocuo a la salud y al ambiente como la titania, este se funcionaliza instantáneamente cuando, en presencia de un ester de alto punto de evaporación, entra en contacto y sin otro medio de transferencia de energía más que simple
25 agitación a temperatura ambiente, con un polímero del tipo acrilato conocido por sus propiedades protectoras y versátiles, esto reduce de manera importante los tiempos de síntesis del material gracias al proceso sinérgico de sus tres componentes basado en un fundamento fisicoquímico dando como resultado un material fotocromático principalmente con propiedades termocrómicas, de luminescencia y protectoras adicionales (como pudiera ser aislamiento térmico y
30 eléctrico, así como resistencia a la abrasión y a la corrosión). Actualmente no

se han reportado casos en los que un polímero que no posea esta facilidad para donar electrones de origen al efecto fotocromico. En este trabajo, se encuentra la manera de que el polímero PMMA de naturaleza distinta a polímeros conductores y PVA, permita la transferencia electrónica de TiO_2 que da origen al efecto fotocromico.

OBJETIVO DE LA INVENCION

El objeto de la presente invención es la creación de un material compuesto con propiedades fotocromicas ante exposición a luz UV y propiedades de material termocromico en un cierto intervalo de temperatura.

Sus aplicaciones son como sustituto de ventana inteligente como recubrimiento sobre vidrio o acrílico, banda de registro (de estancia en cines, estacionamientos, etc.), sensores en cuestiones bacteriales, identificación de billetes falsos, como dosímetros en cámaras bronceadoras, dosímetro en exposición solar, aplicaciones artisticas que implique cambio de blanco o translucido a café sobretodo expuestas a luz solar que sean resistentes a esta como por ejemplo pinturas, esculturas, murales en exteriores de edificaciones, como sensor de la exposición a UV tanto solar como de lámpara como por ejemplo en bandas indicadoras de playa que adviertan de la sobre exposición o como de tiempo transcurrido a partir de su exposición, como termómetro planos o de tira, probadores de baterias o indicadores en botes cuando el contenido cambie de temperatura lo mismo en ropa.

DESCRIPCION DETALLADA DE LA INVENCION

De acuerdo a los antecedentes, la presente invención tiene el objetivo de proporcionar un material fotocromico por exposición a UV que no deteriore sus propiedades fotocromicas con propiedades termocromicas adicionales que no se deteriore muy rápidamente aún bajo exposición solar y cuya síntesis sea fácil y rápida siendo su impacto ambiental bajo como producto final.

La aportación que se protege es la formulación de un material compuesto fotocromico cuya composición característica consta de un semiconductor disuelto en un polímero en presencia de un ester que implique el método y todos los componentes presentes. La aportación del presente material fotocromico es que
5 contiene tres materiales que individualmente no tienen esta característica.

Los presentes inventores revelan lo siguiente. Cuando un semiconductor como la titania, tiene grupos OH en superficie o forma cadenas Ti-O-Ti y entra en contacto con un polímero del tipo acrilato en medio de un ester, queda inmediatamente funcionalizado, de tal modo que puede hacer una transición de bandas
10 generando una vacancia de O cuando se expone a luz UV, lo que se observa físicamente en la muestra debido al color café que presenta típico del Ti^{3+} , para luego regresar al color típico del Ti^{4+} que es blanco después de un cierto tiempo de haber sido retirado de la fuente de luz. Cuando este compuesto es expuesto a un cierto intervalo de temperatura (en el rango entre 90 y 180°C), su
15 funcionalización cambia de manera irreversible obteniéndose un color café permanente, debido a que los grupos OH desaparecen por completo no permitiendo el retorno a su color original. Este cambio irreversible se lleva a cabo sin degradación del polímero orgánico. Esta funcionalización tiene como efecto terciario la emisión de luz que se provoca por los grupos carbonilos adyacentes
20 al TiO_2 , lo que ocurre a la par del primer fenómeno. Todos estos principios fundamentales en los que se basa la nueva invención, le dan las propiedades técnicas de fotocromismo reversiblee,(a temperatura ambiente hasta 100 C), termocromismo irreversible, luminiscencia y además, con propiedades homogéneas y protegido del ambiente por la presencia del polímero, disponible en forma de líquido, polvo, volumen y recubrimiento; siendo para este último caso posible el lograr alta homogeneidad, buena adherencia sobre diversos tipos de superficie, permitir un aislamiento tanto térmico como eléctrico, así como resistencia a la corrosión y a la abrasión, por ejemplo, en combinación con partículas
25 de alúmina o zirconia.
30

El semiconductor funcionalizable por excelencia es la titania, aunque también otros óxidos metálicos o semiconductores susceptibles a presentar el efecto son ZnO y ZrO₂. La titania se puede obtener funcionalizada a partir de precursores de alcóxidos de titanio como el isopropóxido de titanio, butóxido de titanio, terbutóxido de titanio, tetracloruro de titanio, etóxido de titanio entre otros. La hidrólisis de la titania se puede realizar vía acuosa o anhidra. Otros métodos de funcionalización de los semiconductores pueden ser químicos, electroquímicos, por plasma, etc., y pueden contener grupos funcionales adicionales como el (S, N, P, F, Na, K).

10

Los polímeros útiles en la presente invención pueden ser todos los de la familia de acrilatos y co-polímeros provenientes de monómeros o ya polimerizados de metil metacrilato, butil metacrilato, fenoxietil acrilato, lauril acrilato, acrilamida, 2-naftil metacrilato, 2-carboxyetil acrilato, 2-butoxyetil acrilato, 2-etoxietil acrilato, trimetilsilil metacrilato, vinil acrilato, alil metacrilato, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido 2-etilacrílico, trimetilsilil acrilato, poli(propilenglicol) metacrilato, mono-2-(metacriloyloxi)etil maleato, entre otros. Los polímeros usados pueden ser de pesos moleculares de 10⁴, 000 a 10⁶, sintetizados por polimerización por radicales entre otras, con iniciadores como AIBN y PBO, copolimerizados con cualquier otro polímero de cualquier familia, ya que la interacción principal la da el grupo acrilato.

20

Los esteres útiles en la presente invención son de la familia de los alcanatoatos como el dietil oxalato, dietil propionato, bencil benzoato, butil butirato, dietil malonato, dietil succinato, dimetil carbonato, etil formato, tributirin, entre otros.

25

Las proporciones del semiconductor deben ser del 1 al 99% para obtener el efecto. El ester puede estar en un 20 a un 80% en el volumen total.

El material fotocromico se debe preparar, por ejemplo, de la siguiente manera. Se disuelve el polímero en el ester en una proporción de 1 al 99% p/v hasta obtener una mezcla homogénea. A

30

esta mezcla se le agrega el semiconductor funcionalizado en una proporción que puede ser del 1 al 99% en volumen del polímero disuelto y se agita hasta obtener una mezcla homogénea. El semiconductor puede estar previamente disuelto, dependiendo del caso, en un solvente para obtener una dispersión más fina y puede habersele agregado un ácido, base, electrolito o regulador del pH con objeto de variar su potencial zeta. Se le puede agregar un agente de acople a la mezcla final o al semiconductor para ser compatible con otras sustancias o sustratos donde se vaya a aplicar. Se le puede agregar un surfactante en caso de querer compatibilizarlo con otro material en el que no sea miscible.

10 Ejemplos de solventes del semiconductor funcionalizado son el isopropanol, etanol, butanol, propanol en proporciones del 1-80% vol/v.

Ejemplos de modificadores del potencial zeta o que cambien el pH pueden ser el HNO₃, HCl, NaOH, KOH, etc.

15

Ejemplos de los agentes de acople pueden estar los titanatos, silanos y zirconatos.

De acuerdo a la invención, los aditivos pueden ser agregados al semiconductor o a la mezcla final. Ejemplos de aditivos útiles son plastificantes, solventes, antioxidantes, absorbedores de radiación infrarroja, grasas y aceites, ceras, resinas adicionales.

Ejemplo 1

25 Se disuelve isopropóxido de titanio en alcohol isopropílico y se deja en ultrasonido, después se agrega agua y se somete otra vez a ultrasonido y se retira. Se disuelve polimetil metacrilato en dietil oxalato y se deja en baño maría con agitación constante obteniendo una mezcla uniforme y transparente. Se agrega directamente la primera preparación a la segunda, se agita y se obtiene una
30 mezcla homogénea. Este se conoce como el material fotocromico 1.

Ejemplo 2

El mismo procedimiento del ejemplo 1 se repite con la excepción de usar los polímeros polimetil metacrilato co-etil acrilato (PMMA-co-EA), polimetil metacrilato co-ácido metacrílico (PMMA-co-AMA), polimetil metacrilato co-butil metacrilato (PMMA-co-BMA), (PMMA, p.m. 2×10^4) y (PMMA, p.m. 10^6), en lugar del polímero polimetil metacrilato (PMMA, p. m 3.5×10^5).

Ejemplo 3

El mismo procedimiento del ejemplo 1 con la excepción de que durante la preparación del sol-gel de TiO_2 se agregan los modificadores de pH HNO_3 , NaOH , KOH , HCl , y buffer de fosfatos al 10% en lugar de simple agua destilada.

Ejemplo 4

Con la síntesis de la titanía, se mezcla en distintas proporciones con el polimetil metacrilato (20/80 y 20/50), en la siguiente tabla y con los procedimientos de depósito y exp. a UV

Muestra (% TiO_2 en PMMA)	0	5	10	20	40	60	80	100
Intensidad del efecto	Ninguno	Alto	Alto	Medio	Medio	Bajo	Bajo	Ninguno

Ejemplo 56

Se realiza el material fotocromico 1 y se le agrega al final el agente de acople MPMS previamente hidrolizado en ácido, este se agrega como 5% del composito de la formulación 1. Se vierte sobre un substrato de acrílico y se deja secando. Se expone a lámpara UV de 360 nm de 15 W por 5 minutos y oscurece con una tonalidad café grisácea, tarda en regresar 20 minutos a su color original. Los mismos tiempos de respuesta y características físicas se obtuvieron al exponerlo a radiación solar. Esta prueba se hizo repetidamente logrando los mismos resultados sin problemas. Este composito final obtenido se mezcla con sol-gel de SiO_2 logrando miscibilidad. Se evidencia el uso de agentes para reforzar propiedades.

Prueba de fotocromismo con exposición a luz UVI ejemplo 2

Se disuelve PMMA-co-BMA en dietil oxalato proporción 20/50 p/v. se agrega 5% de TiO₂ en volumen del polímero disuelto. Se agita hasta obtener una mezcla homogénea y se vierte sobre un substrato de acrílico. Se deja secando a temperatura ambiente. Se expone a lámpara UV de 360 nm de 15 W por 5 minutos y oscurece con una tonalidad café grisácea, tarda en regresar 20 minutos a su color original. Los mismos tiempos de respuesta y características físicas se obtuvieron al exponerlo a radiación solar. Esta prueba se hizo repetidamente logrando los mismos resultados sin problemas. Se evidencia el uso de otro polímero. Como se muestra en la siguiente tabla:

Muestra	Tratamiento UV	Tiempo después de Tratamiento (min)	L	a	b
20%TiO ₂ en PMMA	----	----	47.5	-0.126	-6.88
	11 min UV	0	41.8	-0.679	0.929
		30	46.2	0.488	-6.35
		90	45.2	0.219	-8.03
5%TiO ₂ en PMMA	----	----	37.8	0.106	-0.28
	11 min UV	0	34	-1.86	5.87
		30	34.1	0.825	-1.09
		90	36.6	-0.0303	-0.0164

La muestra del material fotocromico tanto con un 5% de TiO₂ (semitransparente) como el de 20% presentan un cambio fotocromico cuantitativo y un retorno según se muestra en la tabla.

5 Prueba para el estudio del efecto del pH

Se mezcla con el polimetil metacrilato (PMMA) en la proporción 1. Se hicieron pruebas agregando al final del composito el agente modificador del pH como durante la síntesis de la titania. Esto evidencia que cualquier agente modificador del pH no interfiere con el efecto fotocromico.

10

Prueba para el estudio del Efecto de varias longitudes de onda

Se exponen las muestras del ejemplo 1 a luz UV de 260 y 360 nm y luz solar por espacio de media hora. Se retiran las muestras y se observa un cambio a color café, mas pronunciado al disminuir la longitud de onda o aumentar la potencia.

15

Prueba para el estudio del Efecto de la temperatura de síntesis

Se realiza la mezcla de polimetil metacrilato y titania a diferentes temperaturas para ver modificación en su viscosidad, en la curva que se presenta abajo. Posteriormente se deposita y se expone a luz UV. Se observa el efecto con la misma intensidad en las muestras para todas las temperaturas de mezclado.

20

Prueba para el estudio del Efecto del estado físico del híbrido

25 Se expone a UV la muestra de acuerdo a la preparación 1 en estado líquido, como recubrimiento, como cuerpo, como polvo secado a temperatura. El efecto se encuentra presente.

Aplicación 1

30 Uso del material fotocromico como recubrimiento

Depósito y secado sobre substrato de acrílico

Se vierte sobre el substrato por vaciado y se deja escurrir hasta obtener un recubrimiento uniforme. Se deja secando a temperatura ambiente y con humedad ambiental relativa baja o alternativamente en este último caso, se aplica un tratamiento con secadora o se deja bajo condiciones ambientales por un mayor tiempo hasta su consolidación.

Condiciones de exposición a luz UV del material fotocromico

Se expone a lámpara UV de 360 nm o de menor longitud de onda de 15 W por 5 minutos. Se mide el tiempo de reversibilidad y se evalúa por medio de colorimetría en la escala L,a,b el grado de absorción. Para exposición solar, se obtendrá un cambio fotocromico bajo exposición directa, dependiendo el tiempo e intensidad de esta.

Aplicación 12 (ventana fotocromica)

Se recubrió una ventana de acrílico de 2x2 m y se expuso a luz solar, el efecto duró todo el tiempo que el sol estaba en su apogeo, disminuyendo conforme el sol disminuía la intensidad de radiación.

Comprobación del efecto fotocromico

Se realiza la formulación del ejemplo 1 y se deposita por medio de casting como recubrimiento sobre acrílico. Se deja secando hasta obtener una película semitransparente. Se expone a lámpara UV de 360 nm de 15 W por 5 minutos y oscurece con una tonalidad café grisácea, tarda en regresar 20 minutos a su color original (después de quitar la luz UV). Los mismos tiempos de respuesta y características físicas se obtuvieron al exponerlo a radiación solar. Esta prueba se hizo repetidamente logrando los mismos resultados sin problemas.

Aplicación 2 (termocromismo)

Se realiza la formulación con un 20% de semiconductor y se deposita en un recipiente hondo para hacer el cuerpo tridimensional. Este se muele para obte-

ner el polvo. Se somete a temperatura por 15 minutos desde 60°C hasta 110°C en horno convencional. se observa un cambio ligero a color beige desde 70°C y aumenta su intensidad de manera gradual hasta volverse café a los 110°C. Poniendo como evidencia la propiedad termocrómica irreversible. Se realiza un análisis térmico que indicá que existe una transformación en ese intervalo de 5 temperaturas y otros dos probablemente menores en 130 y 170°C

Aplicación 3 (Anticorrosivo)

Se recubre una placa de acero 304 con el material fotocromico al 5% y con 10 PMMA-co-BMA y se realizan pruebas de impedancia. Las resistencias son de 10^6 y 10^8 mostrando buena resistencia a la corrosión en medio salino, conservando el efecto fotocromico de manera repetida y sin problemas.

Comparación de ejemplo funcional contra no funcional

15 La formulación del ejemplo 1 al exponerse a lámpara UV de 360 nm de 15 W por 5 minutos y oscurece con una tonalidad café grisácea, tarda en regresar 20 minutos a su color original. Los mismos tiempos de respuesta y características físicas se obtuvieron al exponerlo a radiación solar. Esta prueba se hizo repetidamente logrando los mismos resultados sin problemas. A comparación con la 20 formulación del ejemplo2, este no presenta el efecto fotocromico al exponerse a luz UV, además que su resistencia a la corrosión por las pruebas de impedancia es mucho más baja que la del ejemplo 1.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Proceso de preparación de un composito fotocromico caracterizado por consistir de dos etapas, siendo la primera la preparación de titania funcionalizada con grupos OH y de un polimero del tipo acrilato en un medio tipo ester y la segunda la mezcla de ambos. Considerado un proceso inocuo, rápido, sencillo y barato por la capacidad de llevar a cabo la segunda etapa, que es la más crítica, de manera instantánea y con la posibilidad de llevarse a cabo a temperatura ambiente con muy baja emisión de volátiles de acuerdo a las regulaciones ecológicas y cuyo producto final es muy estable en su vida de almacenamiento.
- 10
- 15 2. Proceso de preparación de un composito fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, donde el proceso de síntesis de la titania puede ser por cualquier vía quedando disponible con los mismos grupos funcionales.
- 20 3. Proceso de preparación de un composito fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, donde el proceso de síntesis del polimero puede ser por cualquier ruta de polimerización, prepolimerización, copolimerización, mezcla o variaciones en las condiciones de síntesis del mismo.
- 25 4. Proceso de preparación de un composito fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, donde el orden de adición del medio ester puede ser durante cualquiera de las etapas del proceso.
- 30 5. Proceso de preparación de un composito fotocromico tal y como se reclama en la reivindicación 1, caracterizado por la intervención de transferencia de energía radiativa y no radiativa, sonora o choques inelásticos.
6. Procedimiento de preparación del composito fotocromico tal y como se reclama en 1 caracterizado por la variación del punto isoeléctrico del sol de

titania.

5 7. Proceso de preparación de un composito fotocromico tal y como se reclama en la reivindicación 1, caracterizado por cualquier variación a los tiempos de síntesis.

10 8. Proceso de preparación de un composito fotocromico tal y como se reclama en la reivindicación 1, caracterizado por cualquiera variación en las cantidades y proporciones de la formulación.

9. Proceso de preparación del composito fotocromico tal y como se reclama en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 caracterizado por que se mezcle con cualquier otro material o compuesto.

15 10. Un material composito con cambio fotocromico reversible ante exposición a UV comprende una mezcla de tres elementos esenciales: titania (TiO_2) funcionalizada, polímero del grupo acrilato y ester carboxílico, donde el ambiente de los dos componentes que rodean a la titania le permiten hacer una transición a Ti^{4+} al exponerse a luz solar o UV, dándole propiedades de material fotocromico reversible; que posee además propiedades de material termocromico irreversible en un rango de temperatura debido a la pérdida de grupos OH generando enlaces Ti-O-Ti. Adicionalmente, que el material composito constituido de polímero y titania funcionalizada sea un material semitransparente, anticorrosivo, aislante térmico y eléctrico.

25 11. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, donde el medio ester utilizado puede ser cualquier derivado de ácido di o carboxílico, cetoester, acetato o beta hidroxiaácido.

30 12. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por el uso de otro precursor alcóxido, partículas o clusters en la elaboración

de la titania funcionalizada.

5 13. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, donde el polímero mayoritario sea del grupo acrilato o copolímeros sintetizados por cualquier ruta y con cualquier peso molecular.

10 14. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por sustitución de la funcionalidad OH de la titania por cualquier otra disponible o que establezca un carácter meta estable siendo los enlaces Ti-O-Ti el origen del fenómeno termocromico irreversible.

15 15. Un material fotocromico cuya proceso de preparación sea de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por la participación de otros solventes o medios no floculantes o dispersantes en la composición, con, sin o en combinación con otro elemento que cambie la textura del sol de titania.

20 16. Un material fotocromico cuya composición de acuerdo a la reivindicación 1, caracterizado por que en cualquier parte del proceso se modifique su composición con compuesto ácido o alcalino o combinaciones que modifiquen el pH ya sea del sol-gel o de la mezcla final.

25 17. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, con disponibilidad en cualquiera de sus configuraciones (pintura, recubrimientos, monolitos, fibras, materiales mesoporosos).

18. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, donde el componente TiO_2 al exponerse a luz solar o UV tenga una transición de Ti^{3+} a Ti^{4+} lo que se refleja en una tonalidad café.

30 19. Un material fotocromico de acuerdo a la reivindicación 1, cuya respuesta a la luz UV sea rápida y su retorno a su color original dependa de la inten-

idad de la fuente radiativa y el tiempo de exposición, teniendo control en ambas respuestas.

- 5 20. El uso del composito fotocromico de las reivindicaciones 10 a 19 en cualquier finalidad tecnológica, científica, escalamiento a nivel industrial o comercial.

RESUMEN

Se produce un material compuesto orgánico-inorgánico de resina acrílica/titania preparado mezclando un sol de titania producido por el proceso de sol-gel con polimetil metacrilato. Este presenta propiedades fotocromáticas reversibles al exponerse a luz UV ($\lambda=380$ nm) y a luz solar. También presenta propiedades termocromáticas reversibles al exponerse a una temperatura.(superior a 100 C)