

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102012902060302A1

Publication Date

20131215

Applicant

CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

Title

COLORI IRIDESCENTI

DESCRIZIONE

Annessa a domanda di brevetto per INVENZIONE INDUSTRIALE
avente per titolo

"COLORI IRIDESCENTI"

A nome: CONSIGLIO NAZIONALE DELLE RICERCHE

Piazzale Aldo Moro, 7

00185 ROMA RM

Mandatari: D.ssa Cristina BIGGI, Albo iscr. nr.1239 B,
Ing. Dario ALDE, Albo iscr. nr.1338 B, Ing.
Marco BELLASIO, Albo iscr. nr.1088 B, Ing.
Marco BRASCA, Albo iscr. nr.1094 BM, Ing.
Simona INCHINGALO, Albo iscr. nr.1341 B,
Dott. Guido PONTREMOLI, Albo iscr. nr.1397 B,
Elio Fabrizio TANSINI, Albo iscr. nr.697 BM,
Ing. Luigi TARABBIA, Albo iscr. nr.1005 BM,
Dott. Bartolomeo TIRLONI, Albo iscr. nr.1207
B, Ing. Lucia VITTORANGELI, Albo iscr. nr.983
BM

Campo dell'invenzione

La presente invenzione ha per oggetto un materiale a
base di nano-particelle polimeriche, aventi una
struttura nucleo-rivestimento (core-shell),
5 autorganizzate in maniera bidimensionale o
tridimensionale in modo da conferire al materiale
proprietà di colore pieno o colore iridescente, basate
sulla diffrazione della luce. L'invenzione riguarda
anche un processo per la produzione del materiale ed il
10 suo uso in cosmetica (ad esempio come pigmento),
fotonica (ad esempio, per la preparazione di lenti,
filtri ottici, specchi dicroici, guide d'onda, specchi

ottici ecc.), per rivestimenti (coating), per decorazione, per protezione di una superficie, per esempio dai graffi e dai tagli.

Stato dell'arte

- 5 I materiali iridescenti devono le loro proprietà ottiche ad una variazione regolare dell'indice di rifrazione su scala dell'ordine di quella della lunghezza d'onda della luce visibile (350-800 nm), che induce effetti di interferenza e diffrazione nella luce stessa. La luce
- 10 viene decomposta da tali materiali (detti anche cristalli fotonici) nelle sue componenti cromatiche mostrando un comportamento di riflettanza in dipendenza dall'angolo tipico della diffrazione di Bragg, che crea opalescenza e iridescenza.
- 15 Cristalli fotonici planari a una o due dimensioni (1D e 2D) sono ottenuti in genere attraverso tecniche di litografia, "nano-imprinting" o "soft lithography". I cristalli fotonici 3D possono essere preparati attraverso l'uso di particelle colloidali purché le
- 20 particelle siano monodisperse o semi-monodisperse e la tecnica di deposizione sia abbastanza lenta da permettere la creazione di domini ordinati. La composizione strutturale delle particelle influenza anche le tecniche di deposizione utilizzate per ottenere
- 25 cristalli ordinati (in genere a simmetria esagonale). Tra la fine degli anni '80 e l'inizio degli anni '90, *Fessi et al.* hanno descritto la tecnica della sedimentazione come processo per preparare sistemi colloidali disperdibili a base polimerica sotto forma di
- 30 nano-particelle.

Tuttavia la semplice sedimentazione di particelle rigide non è un metodo efficiente per la produzione di pigmenti a causa dei lunghi tempi necessari e delle scarse proprietà meccaniche dei cristalli così ottenuti.

5 Nano-particelle adeguatamente monodisperse si possono ottenere sia da materiali organici (polimerici) che da materiali inorganici ed anche da materiali ibridi organici-inorganici. Le particelle inorganiche, generalmente silice e biossido di titanio, si possono
10 ottenere tramite la tecnica sol-gel mentre la polimerizzazione in emulsione e la sintesi di copolimeri a blocchi si usano per preparare nano-particelle polimeriche.

Sono note nano-particelle aventi una struttura nucleo-rivestimento (core-shell), in particolare con nuclei
15 (core) rigidi e rivestimenti (shell) morbidi.

Ad esempio, *Rupaner et al.*, (US 6,337,131 B1) hanno descritto particelle a struttura nucleo-rivestimento (core-shell) ottenute attraverso un processo consistente
20 in una prima fase di preparazione di un lattice di particelle polimeriche costituenti il nucleo ed un secondo passaggio di polimerizzazione con preparazione di un rivestimento (shell) polimerico filmabile. Sono previsti trattamenti di reticolazione del nucleo e può
25 essere prevista anche la reticolazione del rivestimento. Le nano-paricelle core-shell vengono successivamente deposte e sono previsti trattamenti termici o fotochimici o elettromagnetici che producono la formazione di un film meccanicamente stabile.

30 *Leyrer et al.*, (US 2008/0196824 A1) hanno riportato film iridescenti continui ottenuti attraverso l'uso di

copolimeri ottenuti da una sintesi in emulsione polimerica con struttura core-shell. In questo caso le due fasi di polimerizzazione dei due diversi monomeri avvenivano in presenza di due emulsionanti diversi. Non
5 sono descritti passaggi di reticolazione.

Sono note anche nano-particelle core-shell reticolate mediante processi di reticolazione a caldo (thermal curing) che consentono di ottenere una matrice omogenea stabile con particelle disperse, in cui le proprietà
10 ottiche originano dalla differenza di indice di rifrazione tra le particelle e la matrice. Il trattamento termico migliora la resistenza meccanica del materiale ma, prolungato nel tempo, ha lo svantaggio di portare ad una diminuzione del potere di diffrazione.

15 Quindi un trattamento termico prolungato fa perdere completamente la colorazione.

Nel brevetto WO2010041834 si prevede la dispersione di nano-particelle, anche core-shell, preformate in una matrice reticolabile fotochimicamente. Dopo deposizione
20 la matrice viene foto-polimerizzata in presenza di iniziatori.

Non è ancora disponibile nel settore un procedimento per la produzione di un materiale a base di nano-particelle polimeriche aventi una struttura nucleo-rivestimento
25 (core-shell), autorganizzate in maniera bidimensionale o tridimensionale in modo da conferire al materiale proprietà di colore pieno o colore iridescente, che sia caratterizzato da una certa facilità e rapidità di esecuzione, dal costo contenuto, dalla possibilità di
30 introdurre composti organici ed inorganici (ad esempio coloranti o sistemi fluorescenti), da una buona eco-

compatibilità e preveda una fase di stabilizzazione della struttura tridimensionale delle nano-particelle che non modifichi la struttura core-shell e che non provochi diminuzione del potere di diffrazione della luce e conseguente perdita di colore.

La presente invenzione risolve tali esigenze fornendo un metodo per la produzione di un materiale a colore pieno o iridescente a base di nano-particelle polimeriche monodisperse aventi una struttura nucleo-rivestimento (core-shell), autorganizzate in maniera bidimensionale o tridimensionale, caratterizzato da una buona eco-compatibilità raggiunta mediante la diminuzione o eliminazione dell'uso di tensioattivi e solventi, veloce nella fase di polimerizzazione delle nano-particelle e nella fase di deposizione delle stesse per ottenere la struttura autorganizzata, e avente un passaggio di stabilizzazione del film polimerico in condizioni blande che non determina diminuzione del potere di diffrazione e perdita del colore.

Inoltre, il metodo dell'invenzione presenta una buona versatilità, permettendo di modulare facilmente le dimensioni delle nano-particelle mediante la variazione delle quantità relative dei monomeri ed il pH dell'emulsione da polimerizzare.

Sommario dell'invenzione

In un primo aspetto la presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di un materiale a colore pieno o iridescente basato sull'autorganizzazione bidimensionale o tridimensionale di nano-particelle polimeriche monodisperse a struttura nucleo-rivestimento (core-shell), comprendente: un passaggio di co-

polimerizzazione in emulsione di monomeri idrofilici e monomeri idrofobici, preferibilmente in assenza di tensioattivi aggiunti, a dare un lattice di nano-particelle; un passaggio di deposizione del lattice su un substrato a dare un film omogeneo iridescente e contemporanea reticolazione/stabilizzazione del film.

Il passaggio di reticolazione è contemporaneo alla deposizione e consente di ottenere un film meccanicamente stabile che può essere, in seguito, sottoposto a macinazione e/o triturazione per dare polveri o scaglie colorate (a colore pieno o iridescente).

In un secondo aspetto la presente invenzione riguarda un materiale a colore pieno o iridescente, meccanicamente stabile, basato sull'autorganizzazione bidimensionale o tridimensionale di nano-particelle polimeriche monodisperse a struttura "core-shell", ottenibile con il processo sopra indicato.

In un terzo aspetto la presente invenzione riguarda l'uso di tale materiale, come film o micronizzato, (ad esempio, in forma di polvere o scagliette) in cosmetica, (ad esempio come pigmento per cosmetici), nel settore della fotonica (ad esempio, per la preparazione di lenti, filtri ottici, specchi dicroici, guide d'onda, specchi ottici ecc.), per rivestimenti (coating), per decorazione, per protezione di una superficie, per esempio dai graffi e dai tagli.

Breve descrizione delle figure

L'invenzione è di seguito descritta in maniera dettagliata facendo riferimento anche alle allegate figure in cui:

- la Figura 1 mostra uno schema del meccanismo di diffrazione del materiale colorato dell'invenzione;
- la Figura 2 mostra la struttura e la riflettività al variare dell'angolo di incidenza della luce di un
5 materiale iridescente secondo l'invenzione (Fig. 2A), ed una immagine al microscopio a forza atomica della struttura del materiale ottenuto con il processo dell'invenzione (Fig. 2B).

Descrizione dettagliata

10 La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di un materiale a colore pieno o iridescente basato sull'autorganizzazione bidimensionale o tridimensionale di nano-particelle polimeriche mono-disperse a struttura nucleo-rivestimento (core-shell),
15 comprendente i passaggi di:

- a) disperdere almeno un monomero idrofobico ed almeno un monomero idrofilico in acqua, formando un'emulsione stabile senza aggiunta di emulsionanti;
- b) co-polimerizzare i detti, almeno un monomero
20 idrofobico e almeno un monomero idrofilico, mediante aggiunta di un iniziatore di polimerizzazione a dare un lattice di nano-particelle mono-disperse;
- c) deporre il lattice su un supporto in presenza di un agente reticolante e di un solvente, a dare un film
25 omogeneo a colore pieno o iridescente dopo evaporazione del solvente.

Il monomero idrofobico preferibilmente utilizzato nel processo dell'invenzione è scelto tra: stirene e suoi derivati scelti tra: bromo stirene, iodostirene, alfa-
30 metil stirene, derivati fluorurati; divinil benzene, ter-butyl metacrilato, cicloesil acrilato, fenil

metacrilato, isobornil metacrilato, acrilonitrile, vinil naftalene, vinil cinnamato, vinil antracene, fluorenil metacrilato, pentafluorofenil metacrilato e loro miscele.

5 Il monomero idrofilico è preferibilmente scelto tra: acido metacrilico, acido acrilico, anidride maleica, trietilenglicol metacrilato, etilenglicol metacrilato, 2-idrossietil metacrilato, acido trifluorometil acrilico, acido crotonico, acido vinil fosfonico, acido
10 vinilsolfonico, e loro sali o miscele di questi.

Il monomero idrofilico e il monomero idrofobico possono essere miscelati prima della loro dispersione in acqua. In questa fase è opzionalmente aggiunto un colorante scelto tra: un derivato acrilico e/o metacrilico di un
15 colorante organico, eventualmente fluorescente o fosforescente, ad esempio l'acrilato e/o il metacrilato dei coloranti: Disperse Red 1, Disperse Yellow 7, Disperse Red 13, l'acrilammide e/o la metacrilammide del Disperse Orange 3 e/o il di-acrilato del disperse Red
20 19. Tali coloranti sono inglobati nella catena copolimerica ottenuta dalla polimerizzazione del monomero idrofilico ed idrofobico.

I suddetti coloranti, quando presenti, sono aggiunti in quantità inferiore al 20% in peso della miscela di
25 monomeri.

In un aspetto particolarmente preferito, detto almeno un monomero idrofobico è stirene. Preferibilmente, detto almeno un monomero idrofilico è acido metacrilico.

L'emulsione dello step a) è preferibilmente preparata
30 portando a riflusso la miscela di acqua e monomeri ad una temperatura compresa tra 90°C e 120°C. La miscela è

lasciata a riflusso per almeno 10 minuti, preferibilmente sotto agitazione.

In una forma preferita, il rapporto in volume tra l'almeno un monomero idrofobico e l'acqua è compreso tra 1:10 e 1:1.

Preferibilmente, il rapporto in peso dell'almeno un monomero idrofilico rispetto alla quantità totale di monomeri (idrofilico+idrofobico) è inferiore al 20% più preferibilmente compreso tra il 3% e il 5%.

In una forma preferita di realizzazione, all'emulsione si può aggiungere una base inorganica, preferibilmente scelta tra idrossido di sodio, potassio, ammonio oppure carbonato e/o bicarbonato di sodio, potassio, ammonio, calcio. La quantità di base aggiunta varia, preferibilmente, dallo 0% al 75% in moli rispetto alla quantità di monomero recante gruppi acidi (monomero idrofilico). Preferibilmente, se il monomero idrofilico è acido metacrilico, il pH dell'emulsione può variare da 2 a 6 circa per effetto della formazione del tampone interno.

Durante la fase di emulsione il monomero idrofilico ed il monomero idrofobico vanno a costituire una struttura micellare definibile struttura nucleo-rivestimento (core-shell), in cui il nucleo comprende essenzialmente il monomero idrofobico ed il rivestimento include essenzialmente il monomero idrofilico.

Queste geometrie saranno poi la base per la formazione delle nano-particelle polimeriche attraverso la successiva fase di polimerizzazione.

Le dimensioni delle singole nano-particelle così formate sono comprese tra 50 nm e 1 µm. Preferibilmente, le

nano-particelle hanno una polidispersità inferiore a 0,25, preferibilmente inferiore a 0,1.

Le dimensioni delle nano-particelle possono essere facilmente variate modificando la quantità relativa dei monomeri e/o la concentrazione di base inorganica all'interno degli intervalli di valori sopra indicati.

La variazione di concentrazione di base inorganica (quindi del pH) determina una variazione della carica superficiale delle nano-particelle. Infatti, la base inorganica deprotona i gruppi carbossilici del monomero idrofilico del rivestimento e, quindi, determina non solo una variazione del diametro della nano-particella, ma anche una modifica della "morbidezza" del rivestimento e della carica elettrica superficiale che si ripercuote sull'interazione a lungo raggio tra le nano-particelle che andranno a formare il materiale iridescente o a colore pieno dopo deposizione.

Le struttura micellare core-shell di ciascuna nano-particella è stabilizzata mediante co-polimerizzazione dei monomeri idrofilici e idrofobici condotta in presenza di un iniziatore di polimerizzazione, preferibilmente, per un tempo compreso tra 50 minuti e 6 ore, preferibilmente tra 1 e 3 ore. L'iniziatore di polimerizzazione è preferibilmente scelto tra gli iniziatori solubili in acqua, ad esempio potassio persolfato, ammonio persolfato, e acido 4,4'-azobiscianovalerico.

Si forma così un lattice di nano-particelle con una struttura core-shell (micellare) stabile.

Nel caso in cui il monomero idrofobico sia bifunzionale, come il divinil benzene, oltre alla co-polimerizzazione

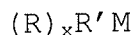
dei monomeri idrofilici e idrofobici, si verificherà anche una reticolazione del monomero idrofobico del core. In questo modo si otterrà un nucleo più "compatto".

5 Dopo il passaggio di co-polimerizzazione e prima della deposizione e contemporanea reticolazione, è possibile procedere ad una deposizione intermedia del lattice di nano-particelle su un substrato lasciando evaporare l'acqua e permettendo l'autorganizzazione delle nano-particelle in un sistema tridimensionale di vario spessore comprendente diversi strati di nano-particelle. 10 L'evaporazione dell'acqua e la conseguente autorganizzazione bidimensionale o tridimensionale delle particelle determina la formazione di un materiale cristallino o policristallino a colore pieno o iridescente, dovuti a proprietà di diffrazione della luce. 15

In una forma alternativa più preferita, dopo la co-polimerizzazione in acqua, si procede all'evaporazione dell'acqua ed alla sospensione delle nano-particelle in un solvente polare scelto tra: etanolo, metanolo, 20 isopropanolo, n-propanolo, glicol etilenico, acetone, alcoli superiori o miscele di questi. Il solvente preferito è etanolo.

25 Successivamente è possibile sottoporre tale sospensione a sonicazione e/o agitazione finché non si ottiene un lattice omogeneo. Le tempistiche di sonicazione e/o agitazione sono comprese tra 15 minuti e 4 ore.

Si aggiunge alla sospensione un agente di reticolazione che è un sale di formula: 30



in cui M è scelto tra Si, Ti, Al, Zn, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;

5 R è scelto tra cloruro, nitrato solfato, bromuro, fosfato, acetato, ossalato;

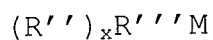
R' è uguale a R oppure R' è una catena alifatica C1-C10 satura o insatura, avente da 1 a 3 doppi legami, non

10 sostituita, o sostituita con un sostituyente scelto tra: Cl, Br, F; preferibilmente R' è scelto tra: metile, etile e butile;

x è compreso tra 1 e 3;

I sali preferiti sono butiltriclorosilano, metiltriclorosilano e etiltriclorosilano.

15 In una forma alternativa di realizzazione, l'agente di reticolazione è un alcossido di formula:



20 in cui M è scelto tra Si, Ti, Al, Zn, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;

x compreso tra 1 e 3;

R'' è scelto tra metilato, etilato, terbutilato, butilato, propilato, isopropilato, acetato, acetil
25 acetonato;

R''' è uguale a R'' oppure è una catena alifatica C1-C10 satura o insatura, avente da 1 a 3 doppi legami, non

30 sostituita, o sostituita con un sostituyente scelto tra: una catena alchilica, uno o più gruppi amminici, uno o più atomi di fluoro, uno o più gruppi -OH, uno o più gruppi -SH; oppure R'' è un fenile.

L'alcoossido preferito è scelto tra: tetraetossisilano
trimetossimetilsilano, trietossivinilsilano,
alliltrimetossisilano, trietossifenilsilano,
trimetossifenilsilano e trietossi(ottil)silano.

5 Più preferibilmente l'agente di reticolazione è il tetraetossisilano.

L'agente di reticolazione determina la reticolazione
delle nano-particelle formando un network di
reticolazione a base inorganica, comprendente
10 essenzialmente ossidi semimetallici (ad esempio ossidi
di silicio e titanio) e/o ossidi metallici (ad esempio
ossido di zinco e ossido di ferro).

Oltre all'agente reticolante è possibile aggiungere alla
sospensione in solvente polare, un additivo scelto tra:
15 un colorante o un pigmento, un materiale fluorescente o
fosforescente, un agente anticorrosione, un agente
antimuffa, ossido di ferro (nel caso si volesse
impartire proprietà magnetiche al materiale), un filtro
UV di tipo organico o inorganico, particelle di argento con
20 attività antibatterica e loro miscele.

La sospensione delle nano-particelle in solvente polare
(insieme all'agente reticolante ed, eventualmente,
all'additivo) è preferibilmente sottoposta ad
omogeneizzazione. L'omogeneizzazione è preferibilmente
25 effettuata sotto agitazione per un tempo compreso tra i
5 e i 240 minuti, preferibilmente tra 10 e 30 minuti,
secondo il solvente e la solubilità dell'agente di
reticolazione scelto.

Dopo omogeneizzazione, si procede alla deposizione su un
30 substrato solido ad esempio su plastica, vetro, metallo
o materiali cellulosici. La deposizione determina

l'autorganizzazione delle nano-particelle in strutture regolarmente ordinate in due o tre dimensioni, dando origine ad effetti di diffrazione della luce che producono iridescenza o un colore pieno. In questa fase
5 il processo di reticolazione procede e fissa le particelle nelle rispettive posizioni, dando un materiale meccanicamente stabile.

Dopo deposizione, si lascia evaporare il solvente per un tempo compreso tra 1 ora e 12 ore, preferibilmente tra 3
10 ore e 6 ore, ottenendo un materiale iridescente o a colore pieno, in forma di film, meccanicamente stabile, in particolare stabilizzato con la tecnica sol-gel appena descritta. La temperatura durante questa fase è scelta in modo da facilitare l'evaporazione del
15 solvente; preferibilmente è compresa tra i 20 ed i 120°C e preferibilmente, qualora il solvente di reticolazione sia etanolo, è temperatura ambiente. In questa fase si è quindi creato un rivestimento (coating) iridescente sulla superficie del materiale scelto, che oltre a
20 conferire proprietà ottiche e di colore può determinare anche una protezione della superficie stessa, per esempio dai graffi e dai tagli.

La reticolazione conferisce al materiale finale una sufficiente resistenza meccanica, tale da poter essere,
25 eventualmente, sottoposto a taglio, sminuzzamento e/o micronizzazione senza perdere il colore originale.

Per l'ottenimento di scaglie o "flakes " iridescenti o a colore pieno, la deposizione deve avvenire su un substrato che non abbia interazione chimica con la
30 miscela di reazione né col materiale reticolato formatosi. Tale materiale, una volta asciutto, viene

staccato dal substrato ed eventualmente micronizzato o tagliato per ottenere scaglie o polveri da impiegare per diversi usi, aventi, preferibilmente, dimensioni comprese tra 50 μm e 5 mm.

5 Pertanto, forma oggetto dell'invenzione un materiale iridescente o a colore pieno a base di nano-particelle aventi struttura core-shell auto-organizzate in due o tre dimensioni, ottenibile con il processo appena descritto. Con il processo dell'invenzione si possono
10 ottenere materiali, meccanicamente stabili, a colore pieno o iridescenti, in diversi colori, variabili in funzione delle dimensioni delle nano-particelle e dell'angolo di incidenza della luce. Il materiale colorato ottenibile con il processo dell'invenzione è
15 preferibilmente in forma di film oppure in forma di polveri o scaglie ottenibili dalla macinazione/triturazione del film.

Ulteriore oggetto dell'invenzione è l'uso di tale materiale, in forma di film o polveri o scaglie, per
20 applicazioni in cosmetica (per esempio come pigmento nei cosmetici), nel settore della fotonica (ad esempio, per la preparazione di lenti, filtri ottici, specchi ottici, specchi dicroici, guide d'onda ecc.), per rivestimenti (coating), per decorazione, per protezione di una
25 superficie, per esempio dai graffi e dai tagli.

Un esempio di struttura di nano-particelle tipo "core-shell" che creano un effetto di iridescenza è rappresentata in Figura 1, dove nel riquadro A è rappresentata la struttura idealizzata del cristallo
30 colloidale, con le nano-particelle organizzate in piani cristallini adiacenti. Ciascuna nano-particella ha una

struttura a micella core-shell (riquadro B) comprendente un nucleo rigido idrofobo, e un rivestimento deformabile idrofilo.

5 L'auto-organizzazione di queste nano-particelle infatti porta ad una struttura con proprietà di un opale sintetico dove gli spazi interstiziali sono riempiti di aria. Quando la luce bianca colpisce con un determinato angolo la superficie di una tale struttura organizzata, in seguito al processo di diffrazione ed interferenza,
10 solamente un certo intervallo di lunghezze d'onda verranno riflesse, come mostrato in Figura 2a. In base alle caratteristiche del cristallo (dimensione delle particelle, frazione di riempimento, loro indice di rifrazione, tipo di impaccamento ed ordine) si avrà la
15 comparsa di diversi colori sulla superficie.

ESEMPI

Esempio 1 - esempio di preparazione del lattice

Un lattice di nano-particelle polimeriche monodisperse è stato preparato con una polimerizzazione in emulsione
20 senza tensioattivi in un pallone dotato di condensatore a riflusso e agitazione meccanica. In una tipica procedura di sintesi, 6 ml di stirene (5,454 g) e 0,2 ml di acido metacrilico (0,203 g) sono stati miscelati in un pallone a due colli. Si sono aggiunti 20 ml di acqua
25 deionizzata e la miscela è stata portata a riflusso usando un bagno d'olio termostato a 115°C. La dispersione ottenuta è stata lasciata all'ebollizione per almeno 10 minuti, poi si è aggiunto potassio persolfato come iniziatore (20 mg, 3,5% in peso). La
30 miscela da una sospensione incolore è diventata un lattice bianco; è stata lasciata reagire per altri 90

minuti dall'aggiunta dell'iniziatore, poi riportata a temperatura ambiente.

Esempio 2 - Ulteriore esempio di preparazione del lattice

In un'altra tipica procedura 6 ml di stirene (5,454 g) e 0,2 ml di acido metacrilico (0,203 g) sono stati miscelati in un pallone a due colli dotato di condensatore e agitazione. Si sono aggiunti 20 ml di acqua deionizzata e 18,9 mg di sodio idrossido anidro (20% in moli rispetto all'acido). La miscela è stata agitata per 10 minuti per ottenere completa omogeneizzazione e quindi riscaldata a riflusso sotto agitazione. La dispersione risultante è stata lasciata a 100 gradi per almeno 10 minuti prima di aggiungere potassio persolfato (20 mg, 3,5% in peso) come iniziatore. La miscela è stata lasciata reagire per 90 minuti, poi riportata a temperatura ambiente.

Esempio 3 - preparazione di un lattice di particelle stirene/divinilbenzene

Un lattice di nano particelle polimeriche monodisperse è stato preparato con una polimerizzazione in emulsione senza tensioattivi in un pallone dotato di condensatore a riflusso e agitazione meccanica. In una tipica procedura di sintesi, 6 ml di miscela stirene/divinilbenzene (5,181 g di stirene e 0.273 g divinilbenzene, 5% in peso) e 0,2 ml di acido metacrilico (0,203 g) sono stati miscelati in un pallone a due colli. Si sono aggiunti 20 ml di acqua deionizzata e la miscela è stata portata a riflusso usando un bagno d'olio termostato a 115°C. La dispersione ottenuta è stata lasciata all'ebollizione per 15 minuti, poi si è aggiunto

potassio persolfato come iniziatore (20 mg, 3,5% in peso). La miscela da una sospensione incolore è diventata un lattice bianco; lasciata reagire per altri 90 minuti dall'aggiunta dell'iniziatore, è stata poi riportata a temperatura ambiente.

Reticolazione del lattice colloidale

Dal lattice polimerico, ottenuto partendo da monomeri idrofobici e monomeri idrofilici attraverso il processo descritto precedentemente, sono stati anche preparati i film reticolati. In una tipica procedura di reticolazione, 10 ml del lattice non purificato (contenuto in solido 2,16 g), sono stati asciugati usando un evaporatore rotante (temperatura del bagno 50 °C pressione 98 mmHg) e ridispersi in etanolo assoluto (15 ml) sotto sonicazione e agitazione magnetica per almeno 30 minuti fino ad ottenere un lattice completamente omogeneo; 937 mg di tetraetossisilano (5:1 mol/mol rispetto all'acido metacrilico) sono stati diluiti in 5 ml di etanolo assoluto e aggiunti al lattice. Questa miscela è stata lasciata sotto agitazione all'aria per 15 minuti e poi deposta come film omogeneo sui substrati desiderati e lasciata asciugare per 16 ore. Il campione è stato poi staccato dal supporto e micronizzato per ottenere scaglie iridescenti.

Esempio 4 -reticolazione in presenza di colorante

In un'altra tipica procedura di reticolazione, 10 ml del lattice non purificato (contenuto in solido 2,16 g), sono stati asciugati usando un evaporatore rotante (temperatura del bagno 50 °C pressione 98 mmHg) e ridispersi in etanolo assoluto (15 ml) sotto sonicazione

e agitazione magnetica per almeno 30 minuti finché non si è ottenuto un lattice completamente uniforme. 30 mg di F, D & C (Food Drug Cosmetic) Red 30 (colorante) sono stati aggiunti alla miscela, lasciata sotto agitazione
5 fino ad ottenere un sistema omogeneo; 937 mg di tetraetossisilano (5:1 mol/mol rispetto all'acido metacrilico) sono stati diluiti in 5 ml di etanolo assoluto e aggiunti al lattice. Questa miscela è stata lasciata sotto agitazione all'aria per almeno 15 minuti
10 e poi deposta come film omogeneo sui substrati desiderati e lasciata asciugare per almeno 5 ore, ottenendo un film colorato iridescente. Il campione è stato poi staccato dal supporto e micronizzato per ottenere scaglie iridescenti colorate.

Esempio 5 -reticolazione in presenza di ossidi di ferro

15 In un'altra procedura di reticolazione, a 10 ml del lattice non purificato (contenuto in solido 2,16 g), sono stati aggiunti 50 mg di ossido di ferro rosso, (Sicovit iron oxide Red 30 (E172)), e dispersi per sonicazione. La miscela è stata quindi asciugata usando
20 un evaporatore rotante (temperatura del bagno 50 °C pressione 98 mmHg) e ridispersa in etanolo assoluto (15 ml) sotto sonicazione e agitazione meccanica finché non si otteneva un lattice completamente omogeneo. 937 mg di tetraetossisilano (5:1 mol/mol rispetto all'acido
25 metacrilico) sono stati diluiti in 5 ml di etanolo assoluto e aggiunti al lattice. Questa miscela è stata lasciata sotto agitazione all'aria per almeno 15 minuti e poi deposta come film omogeneo sui substrati desiderati e lasciata asciugare per almeno 5 ore. Il
30 campione è stato poi staccato dal supporto e

micronizzato per ottenere scaglie iridescenti colorate.

IL MANDATARIO

D.ssa Cristina BIGGI
(Albo iscr. n. 1239 B)

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di un materiale a colore pieno o iridescente basato sull'autorganizzazione bidimensionale o tridimensionale di nano-particelle polimeriche monodisperse a struttura nucleo-rivestimento (core-shell), comprendente i passaggi di:
- 5
- a) formare un'emulsione stabile, senza aggiunta di emulsionanti, disperdendo almeno un monomero idrofobico ed almeno un monomero idrofilico in acqua;
- 10
- b) preparare un lattice di nano-particelle monodisperse mediante co-polimerizzazione di detti almeno un monomero idrofobico e almeno un monomero idrofilico, in presenza di un iniziatore di polimerizzazione;
- 15
- c) deporre il lattice su un supporto in presenza di un agente reticolante e di un solvente, a dare un film omogeneo bidimensionale o tridimensionale a colore pieno o iridescente dopo evaporazione del solvente.
2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto monomero idrofobico è scelto tra: stirene e suoi derivati scelti tra: bromo stirene, iodo stirene, alfa-metil stirene, suoi derivati fluorurati; divinil benzene; terbutil metacrilato; cicloesil acrilato; fenil metacrilato; isobornil metacrilato;
- 20
- 25
- acrilonitrile; vinil naftalene; vinil cinnamato; vinil antracene, fluorenil metacrilato; pentafluorofenil metacrilato e loro miscele.
3. Processo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detto monomero idrofilico è scelto tra: acido metacrilico, acido acrilico, anidride maleica, trietilenglicol metacrilato, etilenglicol metacrilato,
- 30

2-idrossietil metacrilato, acido trifluorometil
acrilico, acido crotonico, acido vinil fosfonico, acido
vinil solfonico, e loro sali o miscele di questi.

4. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
5 dalla 1 alla 3, in cui detto monomero idrofilico e
detto monomero idrofobico sono miscelati prima della
loro dispersione in acqua.

5. Processo secondo la rivendicazione 4, in cui a
detta miscela di monomero idrofilico e monomero
10 idrofobico è aggiunto un colorante scelto tra: un
derivato acrilico e/o metacrilico di un colorante
organico.

6. Processo secondo la rivendicazione 5 in cui il
colorante è un acrilato e/o un metacrilato dei
15 coloranti: Disperse Red 1, Disperse Yellow 7, Disperse
Red 13; o un acrilammide e/o una metacrilammide del
Disperse Orange 3 e/o un di-acrilato del Disperse Red
19.

7. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
20 dalla 1 alla 6, in cui detto almeno un monomero
idrofobico è stirene; detto almeno un monomero
idrofilico è acido metacrilico.

8. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
25 dalla 1 alla 7, in cui il rapporto in peso di detto
almeno un monomero idrofilico rispetto alla quantità
totale di monomeri (idrofilico+idrofobico) è inferiore
al 20%, preferibilmente compreso tra il 3% e il 5%.

9. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
30 dalla 1 alla 8, in cui a detta emulsione del passaggio
a), si aggiunge una base inorganica, preferibilmente
scelta tra idrossido di sodio, potassio, ammonio oppure

carbonato e/o bicarbonato di sodio, potassio, ammonio, calcio; preferibilmente in quantità dallo 0% al 75% in moli rispetto alla quantità di monomero idrofilico.

10. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 9, in cui detto iniziatore di polimerizzazione è scelto tra: potassio persolfato, ammonio persolfato e acido 4,4'-azobiscianovalerico.

11. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 10, in cui, dopo la fase di copolimerizzazione in acqua, si evapora l'acqua e si sospende il lattice di nano-particelle in un solvente polare scelto tra: etanolo, metanolo, isopropanolo, n-propanolo, glicol etilenico, acetone, alcoli superiori o loro miscele.

12. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 11, in cui detto agente di reticolazione è scelto tra: un sale di formula:

$R_xR'M$

in cui M è scelto tra Si, Ti, Al, Zn, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;

R è scelto tra cloruro, nitrato, solfato, bromuro, fosfato, acetato, ossalato;

R' è uguale a R oppure R' è una catena alifatica C1-C10 satura o insatura, avente da 1 a 3 doppi legami, non sostituita, o sostituita con un sostituyente scelto tra: Cl, Br, F; preferibilmente R' è scelto tra: metile, etile e butile;

x è compreso tra 1 e 3;

e un alcossido di formula:

$R''_x R'''M$

in cui M è scelto tra Si, Ti, Al, Zn, Zr, Mn, Fe, Co, Ni,
5 Cu;

x compreso tra 1 e 3;

R'' è scelto tra metilato, etilato, terbutilato,
butilato, propilato, isopropilato, acetato, acetil
acetonato;

10 R''' è uguale a R'' oppure è una catena alifatica C1-C10
satura o insatura, avente da 1 a 3 doppi legami, non
sostituita o sostituita con un sostituyente scelto tra:
una catena alchilica, uno o più gruppi amminici, uno o
più atomi di fluoro, uno o più gruppi -OH, uno o più
15 gruppi -SH; oppure R'' è un fenile.

13. Processo secondo la rivendicazione 12, in cui detto
agente reticolante è scelto tra butiltriclorosilano,
metiltriclorosilano e etiltriclorosilano,
tetraetossisilano, trimetossimetilsilano,
20 trietossivinilsilano, alliltrimetossisilano,
trietossifenilsilano, trimetossifenilsilano e
trietossi(ottil)silano, preferibilmente
tetraetossisilano.

14. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni
25 dalla 11 alla 13, in cui alla sospensione di detto
lattice di nano-particelle in un solvente polare si
aggiunge un additivo scelto tra: un colorante o un
pigmento, un materiale fluorescente o fosforescente, un
agente anticorrosione, un agente antimuffa, un filtro
30 UV, ossido di ferro, particelle di argento con
attività antibatterica e loro miscele.

15. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 14, in cui detta evaporazione del solvente avviene per un tempo compreso tra 1 ora e 12 ore, preferibilmente tra 3 ore e 6 ore.

5 16. Processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui, dopo detto passaggio c), il film è sottoposto a taglio, sminuzzamento e/o micronizzazione.

10 17. Materiale iridescente o a colore pieno a base di nano-particelle con polidispersità inferiore a 0,25, aventi struttura nucleo-rivestimento (core-shell) e dimensioni comprese tra 50 nm a 1 μ m, auto-organizzate in due o tre dimensioni, meccanicamente stabile, ottenibile con il processo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 15.

15 18. Materiale secondo la rivendicazione 17, cui dette nano-particelle hanno polispersità inferiore a 0,1.

20 19. Materiale secondo le rivendicazioni 17 o 18 in forma di film oppure in forma di polveri, fiocchi o scaglie ottenibili dal taglio, sminuzzamento e/ micronizzazione del film.

25 20. Uso del materiale secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 17 alla 19, per applicazioni in cosmetica, preferibilmente come pigmento nei cosmetici; nel settore della fotonica, preferibilmente per la preparazione di lenti, filtri ottici, specchi ottici, specchi dicroici, guide d'onda; per rivestimenti (coating), sia come film che come pigmento disperso in matrici; per decorazione; per protezione di una superficie, preferibilmente dai graffi e dai tagli.

D.ssa Cristina BIGGI
(Albo iscr. n. 1239 B)

CLAIMS

1. Process for preparing of a full color or iridescent material based on a bidimensional or tridimensional self-organization of polymeric monodisperse nanoparticles, having a core-shell structure, comprising the following steps:
- 5 nanoparticles, having a core-shell structure, comprising the following steps:
- a) making a stable emulsion, without adding any emulsifier, by dispersing at least one hydrofobic monomer and at least one hydrophilic monomer in water;
- 10 b) preparing a latex of monodisperse nanoparticles by the copolymerization of said at least one hydrofobic monomer and at least one hydrophilic monomer, in the presence of a polymerization starter;
- c) depositing the latex on a support, in the presence of a cross-linking agent and a solvent, to give a homogeneous bidimensional or tridimensional full colour or iridescent film after solvent evaporation.
- 15 cross-linking agent and a solvent, to give a homogeneous bidimensional or tridimensional full colour or iridescent film after solvent evaporation.
2. The process according to claim 1, wherein said hydrophobic monomer is selected from: styrene and derivatives thereof, selected from the group consisting of: bromostyrene, iodostyrene, alfa-metil styrene and fluorinated derivatives thereof; divinylbenzene; tert-butyl methacrylate; cyclohexil acrylate; phenyl methacrylate; isobornyl methacrylate; acrylonitrile;
- 20 derivatives thereof, selected from the group consisting of: bromostyrene, iodostyrene, alfa-metil styrene and fluorinated derivatives thereof; divinylbenzene; tert-butyl methacrylate; cyclohexil acrylate; phenyl methacrylate; isobornyl methacrylate; acrylonitrile; vinyl naphthalene; vinyl cinnamate; vinyl anthracene fluorenyl methacrylate; pentafluorophenyl methacrylate and mixtures thereof.
- 25 vinyl naphthalene; vinyl cinnamate; vinyl anthracene fluorenyl methacrylate; pentafluorophenyl methacrylate and mixtures thereof.
3. The process according to claim 1 or 2, wherein said hydrophilic monomer is selected from the group consisting of: methacrylic acid, acrylic acid, maleic anhydride, triethylene glycol methacrylate, ethylene
- 30 consisting of: methacrylic acid, acrylic acid, maleic anhydride, triethylene glycol methacrylate, ethylene

glycol methacrylate, 2-hydroxyethyl methacrylate, trifluoromethyl acrylic acid, crotonic acid, vinylphosphonic acid, vinylsulfonic acid, and salts thereof or mixtures thereof.

5 4. The process according to anyone of claims 1 to 3, wherein said hydrophilic monomer and said hydrophobic monomer are mixed before their dispersion in water.

10 5. The process according to claim 4, wherein to said mixture of hydrophilic monomer and hydrophobic monomer it is added a dye selected from the group consisting of: an acrylic and/or methacrylic derivative of an organic dye.

15 6. The process according to claim 5, wherein said dye is an acrylate and/or methacrylate of dyes selected from the group consisting of: Disperse Red 1, Disperse Yellow 7, Disperse Red 13; or an acrylamide and/or a methacrylamide of Disperse Orange 3 and/or a diacrylate of Disperse Red 19.

20 7. The process according to any one of claims 1 to 6, wherein said at least a hydrophobic monomer is styrene; said at least hydrophilic monomer is methacrylic acid.

25 8. The process according to any one of claims 1 to 7, wherein the weight ratio of said at least one hydrophilic monomer with respect to the total monomers amount (hydrophilic + hydrophobic) is lower than 20%, preferably from 3% to 5%.

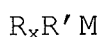
30 9. The process according to any one of claims 1 to 8, wherein to said emulsion of step a), it is added an inorganic base, preferably selected from the group consisting of: sodium hydroxide, potassium hydroxide, ammonium hydroxide or carbonate and/or bicarbonate, of

sodium, potassium, ammonium or calcium; preferably in an amount from 0% to 75% in moles with respect to the hydrophilic monomer amount.

10. The process according to any one of claims 1 to 9,
5 wherein said polymerization starter is selected from the group consisting of: potassium persulphate, ammonium persulphate and 4,4'-azobis cyanovaleric acid.

11. The process according to any one of claims 1 to 10,
10 wherein, after the co-polymerization phase in water, water is evaporated and the nanoparticle latex is suspended in a polar solvent selected from the group consisting of: ethanol, methanol, isopropanol, n-propanol, glycol ethylene, acetone, higher alcohols or mixtures thereof.

12. The process according to any one of claims 1 to 11,
15 wherein said cross-linking agent is selected from the group consisting of: a salt of formula:



20 wherein M is selected from the group consisting of Si, Ti, Al, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;

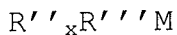
R is selected from the group consisting of chloride, nitrate, sulphate, bromide, phosphate, acetate, oxalate;

25 R' is equal to R or R' is a saturated or unsaturated C1-C10 aliphatic chain, having from 1 to 3 double bonds, unsubstituted, or substituted with a substituent selected from the group consisting of: Cl, Br, F; preferably R' is selected from the group consisting of:

30 methyl, ethyl e butyl;

x is from 1 to 3;

and an alkoxide of formula:



5 wherein M is selected from the group consisting of Si, Ti, Al, Zr, Mn, Fe, Co, Ni, Cu;
x is from 1 to 3;

R'' is selected from the group consisting of methylate, ethylate, tert butylate, butylate, propylate,
10 isopropylate, acetate, acetylacetonate;

R''' is equal to R'' or is a saturated or unsaturated C1-C10 aliphatic chain, having from 1 to 3 double bounds, unsubstituted, or substituted with a substituent selected from the group consisting of: an alkyl chain or
15 one or more amino groups, or one or more fluorine atoms, or one or more -OH groups or one or more -SH groups; or R''' is a phenyl.

13. The process according to claim 12, wherein said cross-linking agent is selected from the group
20 consisting of: butyltrichlorosilane, methyltrichlorosilane and ethyltrichlorosilane, tetraethoxysilane, trimethoxymethylsilane, triethoxyvinylsilane, allyltrimethoxysilane, triethoxyphenylsilane, trimethoxyphenylsilane e
25 triethoxy(octyl)silane, preferably tetraethoxysilane.

14. The process according to any one of claims 11 to 13, wherein to the suspension of said nanoparticle latex in a polar solvent it is added an additive selected from the group consisting of: a dye or a
30 pigment, a fluorescent material, an anti-corrosion agent, an anti-mold agent, an UV filter, an iron oxide,

silver particles with antibacterial activity and mixture thereof.

15. The process according to any one of claims 1 to 14, wherein said solvent evaporation occurs for a period of from 1 to 12 hours, preferably from 3 to 6 hours.

16. The process according to any one of previous claims, wherein after said step c), the film is submitted to cutting, shredding and/or micronization.

17. Iridescent or full color material based on nanoparticles with a polydispersity lower than 0.25, having a core-shell structure and sizes between 50 nm and 1 μ m, self-organized in two or three dimensions, mechanically stable, obtainable by the process according to any one of claims 1 to 15.

18. The Material according to claim 17, wherein said nanoparticles have a polydispersity lower than 0.1.

19. The Material according to claim 17 or 18, in the form of film or in the form of powders, flakes or scales obtainable by to cutting, shredding and/or micronizing the film.

20. Use of material according to any one of claims 17 to 19 for applications in cosmetics, preferably as pigment in cosmetics; in the field of photonics, preferably for lenses, optical filters, optical mirrors, dichroic mirrors, waveguides preparation; coatings, both as film or as dispersed dye in matrixes; decoration; protection of a surface, preferably from scratches and cuts.

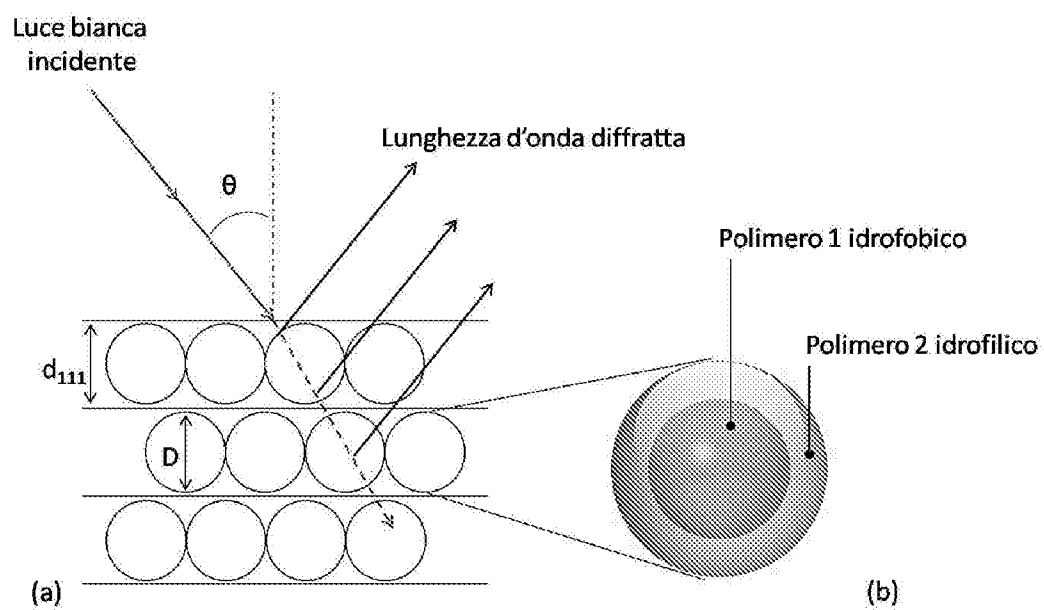
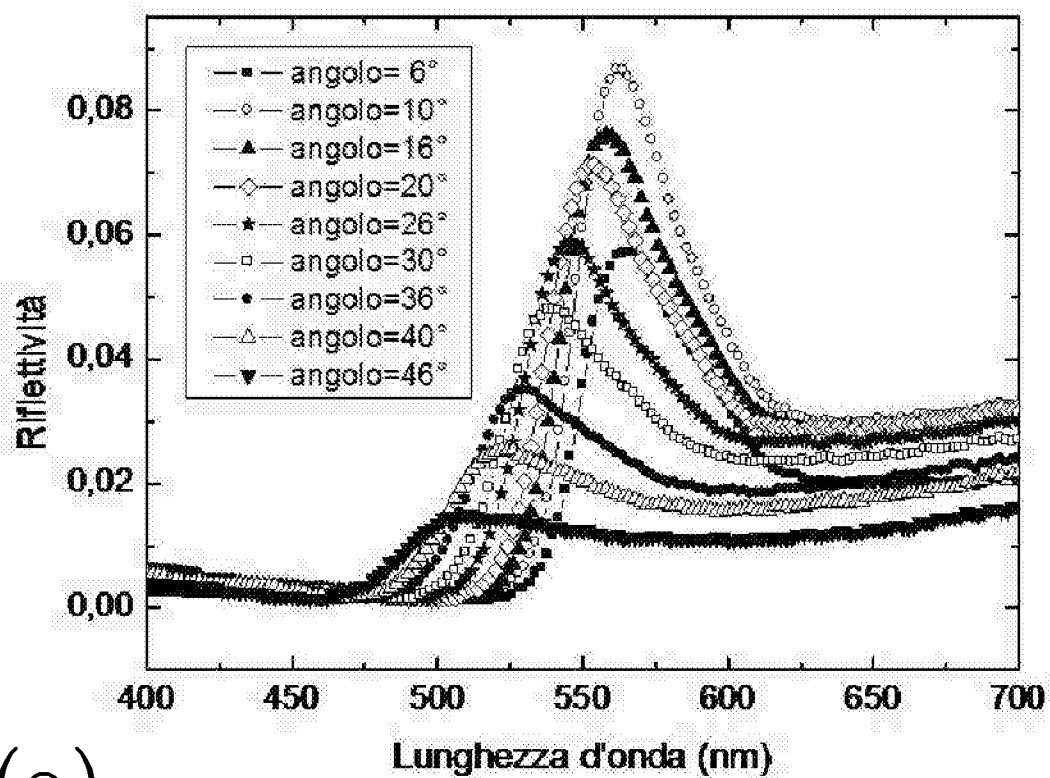
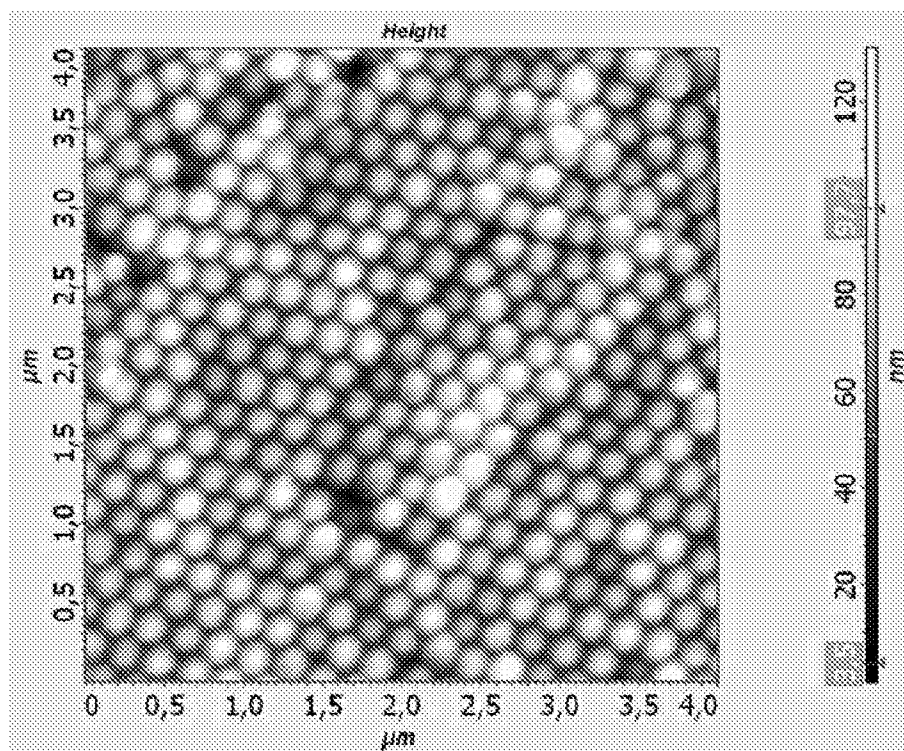


Fig. 1



(a)



(b)

Fig.2