

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102022000016188
Data Deposito	29/07/2022
Data Pubblicazione	29/01/2024

Classifiche IPC

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	9	04

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
G	01	N	23	04

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	3	34

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	K	5	1545

Titolo

Marcatore a base di zeolite scambiata con colorante

MARCATORE DI ZEOLITE SCAMBIATA CON COLORANTE**DESCRIZIONE**Antefatto

5 La presente invenzione riguarda un marcatore di zeolite scambiata con un colorante e una composizione otticamente attiva che comprende tale marcatore disperso in una matrice polimerica.

 Numerose pubblicazioni brevettuali, ad esempio, EP1409997, EP1356478, WO2011045572, WO2021113377, o US20100003762, riguardano la preparazione di
10 materiali di marcatura per un'ampia gamma di possibili applicazioni, come per scopi anticontraffazione, per il controllo delle scorte o per scopi di garanzia, per rilevare la presenza di una specifica sostanza in un particolare supporto o come soluzione di imballaggio. Un mezzo ben noto per rilevare sostanze specifiche è rappresentato dall'uso di indicatori colorimetrici che si basano sulle proprietà ottiche di coloranti o inchiostri
15 reattivi in particolari condizioni. In particolare, questi coloranti possono esistere in almeno due stati chimici diversi, con ciascuna forma del colorante che assorbe la luce in una particolare gamma di lunghezze d'onda. Quando un colorante reattivo esistente in una prima forma viene esposto a una determinata sostanza, reagisce con quest'ultima attraverso una reazione chimica reversibile, trasformandosi in una seconda forma del
20 colorante. Poiché la seconda forma del colorante assorbe la luce a una diversa lunghezza d'onda, la reazione chimica determina un cambiamento di colore visibile e quindi rilevabile.

 L'integrazione di dette molecole nei substrati desiderati, che comprende anche la possibilità di utilizzare le zeoliti, è tipicamente realizzata attraverso metodi di
25 impregnazione, come illustrato in WO2011045572, o con metodi di post-trattamento come riportato in US11027241. Inoltre, CN110903826 ha descritto l'uso di molecole fluorescenti come la Rodamina integrata sulla superficie di una struttura di tipo Metal-Organic Frameworks (MOF) con una tecnica di impregnazione diffusiva. Mentre WO2021113377 descrive nanoparticelle di zeoliti antimicrobiche che, oltre alle specie
30 metalliche, possono comprendere un tracciante ottico (ad esempio, un fluoroforo) legato

in modo non covalente o covalente alla superficie delle zeoliti ma non all'interno dei pori delle nanoparticelle.

Il principale inconveniente di tale approccio è legato alla limitata stabilità del sistema finale che, se esposto a trattamenti di riscaldamento, come ad esempio durante la lavorazione per estrusione nel caso di matrici termoplastiche, o in presenza di acqua o altri solventi, tende a rilasciare facilmente le molecole di colorante da decomporre.

Un altro possibile approccio si basa sull'uso di pigmenti, come riportato in WO2005052069, in cui una composizione di pigmenti viene realizzata attraverso una reazione di sostituzione con uno o più gruppi cationici di coloranti in presenza di una sospensione di un pigmento di zeolite. Tuttavia, uno degli esiti negativi dell'uso di pigmenti sia organici che inorganici, come illustrato nel documento WO2005052069, è legato alla grande quantità di colorante rispetto alla quantità di zeolite e al conseguente alto valore del rapporto colorante/zeolite, necessario per ottenere lo scopo colorante.

Pertanto, vi è ancora la necessità di sviluppare nuovi indicatori chimici, e in particolare marcatori, per fornire mezzi di rilevamento semplici, affidabili ed economici che mostrino una migliore stabilità rispetto a quelli noti nell'arte, in particolare se sottoposti a calore o a contatto con solventi. Inoltre, è necessario sviluppare nuove composizioni otticamente attive che incorporino tali marcatori e che possano essere preparate e lavorate con le note tecniche di lavorazione dei polimeri, mantenendo l'efficacia e la stabilità dei nuovi indicatori.

Riassunto dell'invenzione

La presente invenzione supera i suddetti inconvenienti dell'arte nota realizzando un marcatore di zeolite scambiata con colorante preparato con una reazione di scambio cationico tra lo ione positivo della zeolite e quello della molecola organica del colorante.

Nel contest della presente divulgazione, la dicitura “*marcatore di zeolite scambiata con colorante*” deve essere interpretata come generalmente noto nell'arte, e in particolare significa un marcatore o indicatore a base di zeolite e ottenibile per reazione di scambio cationico tra un colorante cationico e una zeolite. L'abbreviazione “*marcatore*” è utilizzata in maniera intercambiabile con “*marcatore di zeolite scambiata con colorante*”.

Più in particolare, con l'obiettivo di fornire una specie di marcatore in grado di superare i problemi di bassa stabilità dell'arte nota, gli inventori della presente invenzione

hanno sorprendentemente scoperto che quando avviene una reazione di scambio cationico tra il colorante e la zeolite, il colorante si lega in modo più efficiente alle zeoliti, in particolare nei pori della zeolite, e di conseguenza non viene rilasciato o decomposto quando viene messo a contatto con solventi o condizioni di alta temperatura, cioè è più stabile rispetto a quelli conosciuti nell'arte.

Pertanto, la presente invenzione si riferisce ad un marcatore di zeolite scambiato con un colorante che comprende una zeolite e una molecola organica di colorante, ottenibile tramite una reazione di scambio cationico tra almeno uno ione positivo della zeolite e almeno uno ione positivo della molecola organica di colorante.

Inoltre, è stato dimostrato che utilizzando una quantità ridotta di molecola di colorante rispetto alla zeolite, è possibile misurare le proprietà rilevabili del marcatore ottenuto, senza modificare le caratteristiche superficiali della zeolite e la sua adattabilità alle diverse applicazioni. Pertanto, la presente invenzione si riferisce anche a un marcatore di zeolite scambiato con un colorante che comprende una zeolite e una molecola organica colorante, dove, vantaggiosamente, il rapporto in peso tra il colorante e la zeolite è compreso tra lo 0,05%p e l'1%p, preferibilmente tra lo 0,1%p e lo 0,5%p, rispetto al peso della zeolite. In altre parole, contrariamente a quanto riportato nell'arte nota, il marcatore della presente invenzione non richiede un valore elevato del rapporto colorante/zeolite per ottenere lo scopo di colorazione.

Come risulterà evidente dalla parte sperimentale di questa divulgazione, la misura dei pori delle zeoliti può avere un ruolo critico nella preparazione del marcatore di zeolite scambiata con colorante dell'invenzione, almeno in termini di resa del processo. Le zeoliti scambiate con coloranti con una dimensione dei pori compresa tra 4 Å e 12 Å sono risultate particolarmente vantaggiose.

La presente invenzione si riferisce anche a composizioni otticamente attive che comprendono il marcatore di zeolite scambiata con colorante qui descritto e una matrice polimerica, preferibilmente in cui il marcatore è disperso in tale matrice polimerica.

Inoltre, l'invenzione si riferisce all'uso della zeolite scambiata con colorante o delle composizioni qui descritte come marcatore rilevabile, nonché ad oggetti rilevabili che comprendono, incorporano o rivestono (almeno in parte) la zeolite scambiata con colorante o le composizioni secondo l'invenzione.

Breve descrizione dei disegni

Figura 1: è un grafico che rappresenta l'analisi termogravimetrica combinata alla spettroscopia di massa (TG-MS) per valutare l'evoluzione del vapore organico durante la simulazione del processo per i campioni C2 e S2. Durante la rampa a 250°C, per il campione C2 è stata chiaramente identificata l'evoluzione di alcune masse organiche dovute all'inizio della decomposizione, mentre per il campione S2 l'assenza di qualsiasi evoluzione di masse organiche (sempre a livello zero) ha confermato che in questo campione non è stato indotto alcun processo di decomposizione a causa della stabilità del legame colorante-zeolite.

Descrizione dettagliata dell'invenzione

Come anticipato sopra, gli inventori della presente invenzione, dopo una vasta sperimentazione, hanno scoperto che i marcatori di zeolite scambiata con colorante ottenuti tramite reazione di scambio cationico tra la zeolite e un colorante sono più stabili rispetto agli altri marcatori a base di zeoliti già noti nell'arte in cui il colorante è semplicemente adsorbito sulla zeolite.

Pertanto, la presente invenzione si riferisce a un marcatore di zeolite scambiata con un colorante che comprende una zeolite e un colorante organico cationico, detto marcatore essendo ottenibile tramite una reazione di scambio cationico tra almeno uno ione positivo della zeolite e almeno uno ione positivo del colorante organico cationico.

Come risulterà evidente dalla parte sperimentale della divulgazione, gli inventori hanno trovato particolarmente vantaggiose le zeoliti con una dimensione dei pori compresa tra 4 Å e 12 Å, in quanto consentono di legare in modo più efficiente il colorante alle zeoliti e di ottenere una migliore resa del processo.

Un'altra importante caratteristica del marcatore ottenibile secondo la presente invenzione è che consente una rilevazione efficace nonostante il valore piuttosto basso del rapporto in peso colorante/zeolite (vedere i campioni S1-S4, Tabella 1). Sorprendentemente, anche con un rapporto in peso tra il colorante e la zeolite compreso tra lo 0,05%p e l'1%p, preferibilmente tra lo 0,1%p e lo 0,5%p (estremi inclusi) rispetto

al peso della zeolite, il marcatore consente comunque un'efficace rilevazione senza modificare le caratteristiche superficiali della zeolite.

La presente invenzione, dunque, è relativa a un marcatore di zeolite scambiata con colorante che comprende una zeolite ed un colorante, in cui:

- 5 - la zeolite è caratterizzata da una dimensione dei pori compresa tra 4 Å e 12 Å,
 - il colorante è una molecola cationica organica, e
 - la quantità del colorante è compresa tra 0,05 %p e 1 %p rispetto al peso della zeolite.

10 Le zeoliti adatte allo scopo della presente invenzione sono zeoliti generalmente note nell'arte, purché abbiano una dimensione dei pori compresa tra 4 Å e 12 Å. Preferibilmente, la zeolite è una zeolite di tipo Faujasite (FAU).

15 Il colorante è un colorante colorimetrico come generalmente noto nell'arte, preferibilmente un colorante organico cationico. Preferibilmente, il colorante è la Rodamina o un suo derivato, e più precisamente il colorante è selezionato in un gruppo costituito da Rodamina B, tetrametil rodamina isotiocianato - Destrano, Rodamina 6G, Rodamina B isotiocianato, Rodamina 19 perclorato e altri derivati della Rodamina.

20 Secondo qualsiasi forma realizzativa della presente invenzione, detta zeolite si presenta sotto forma di polvere con una dimensione media delle particelle caratterizzata da un valore X_{90} - dove X_{90} indica il diametro sferico al quale il 90% delle particelle del campione è compreso in un determinato intervallo su base volumetrica - compreso tra 0,5 e 50 µm - preferibilmente tra 0,5 e 20 µm.

Poiché il colorante si lega efficacemente alla parte interna della zeolite, uno degli ulteriori vantaggi legati a questo marcatore è la possibilità di sfruttare la superficie della zeolite per un'ulteriore funzionalizzazione e attivazione.

25 Infatti, in una forma realizzativa preferita della presente invenzione, la superficie della zeolite del marcatore viene modificata con alcossisilano attraverso idrolisi di alcossisilano e condensazione. L'alcossisilano è selezionato, ad esempio, tra (3-amminopropil) trimetossisilano, (3-amminopropil) trietossisilano, N-trimetossisilpropil-N,N,N-trimetilammonio cloruro, ottadecildimetil (3-trimetossisilpropil) ammonio cloruro, tetradecildimetil(3-trimetossisilpropil)ammonio cloruro, n, n-didecil-N-metil-N-(3-trimetossisilpropil)cloruro di ammonio, s-(trimetossisilpropil) cloruro di isotironio,

30

3-(triidrossilil) propildimetiloctadecil cloruro di ammonio, silsesquiossan 3-(dimetiloctadecilammonio)propile, idrossiterminale, cloruro e (3-glicidrossipropil) trimetossisilano. Preferibilmente, i derivati alcossisilanici o la porzione alcossisilanica sono presenti in una quantità compresa tra l'1 e il 40% in peso rispetto al peso della zeolite.

- 5 La porzione silanica può essere sfruttata per le sue proprietà intrinseche o come legante per ulteriori reazioni o fasi di polimerizzazione.

Il marcatore di zeolite scambiata con colorante, secondo una qualsiasi delle forme realizzative qui descritte, può anche essere disperso in una matrice polimerica per ottenere una composizione otticamente attiva.

- 10 Pertanto, la presente invenzione si riferisce anche a una composizione che comprende il marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle forme realizzative qui descritte e un polimero o una matrice polimerica. Tale matrice polimerica deve essere caratterizzata dall'assenza di caratteristiche di eccitazione ed emissione (picco e/o caratteristiche spettrali più complesse come un aumento
15 generalizzato dell'assorbimento e/o dell'emissione) a un livello tale da perturbare l'eccitazione o l'emissione del marcatore. In dettaglio, poiché i picchi di eccitazione e di emissione del colorante rodamina o dei suoi derivati sono centrati rispettivamente a 560 nm e 580 nm e considerando la regione spettrale del buffer identificata in ± 100 nm, le matrici polimeriche adatte sono caratterizzate dall'assenza di caratteristiche di eccitazione
20 ed emissione in un intervallo compreso tra 460 e 680 nm.

- In una forma realizzativa preferita, la matrice polimerica è selezionata in un gruppo costituito da polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS), polietilene tereftalato (PET) e loro copolimeri e polimeri funzionalizzati, acrilici, acrilico-stirene, copolimero vinilico e alchilico, uretano-acrilico, alifatico-uretani, uretani, poliuretani, epossidici,
25 silossani e polisilossani, resina fenolica, poli[etene-co-(vinil alcol)] (EVOH), poli(vinil alcol) (PVAL), poli(acido lattico-co-glicolico) (PLGA), polietilenglicole (PEG), poli(acetato di vinile) (PVAC), lattice a base d'acqua o riducibile ad acqua, acido polilattico (PLA), co-poliesteri alifatici/aromatici, preferibilmente polibutilene adipato tereftalato (PBAT) e poli(butilene sebacato-co-tereftalato) (PBSeT), poli(butilene
30 succinato-co-butilene tereftalato) (PBST), co-poliesteri alifatici da 1,4 butandiolo e acido carbossilico, preferibilmente poli(butilene succinato) (PBS) e polibutilene succinato

adipato (PBSA), poliidrossialcanoati (PHA), preferibilmente poliidrossibutirrato (PHB), poli(idrossibutirrato-co-idrossivalerato) (PHBV), poliidrossibutirrato-esanoato (PHBH), polimeri naturali, in particolare polimeri polisaccaridici come chitosano, alginato di sodio e amido o amido modificato, loro miscele. Esempi preferiti di miscele di polimeri sono:
5 una miscela di acido polilattico (PLA) e poliidrossibutirrato/poliidrossivalerato (PHBV) o una miscela di alcool polivinilico (PVOH) ed etere di amido idrossipropilato (STARCH).

Nella composizione attiva ottenuta, il marcatore di zeolite scambiata con colorante è preferibilmente presente in una quantità compresa tra lo 0,1 e il 10% in peso rispetto al
10 peso della matrice polimerica.

In un'ulteriore forma realizzativa, a tale composizione vengono aggiunti uno o più componenti aggiuntivi, come i riempitivi, preferibilmente in una quantità compresa tra lo 0,1 e il 20% in peso rispetto alla matrice polimerica. Tali componenti aggiuntivi possono essere selezionati, ad esempio, in un gruppo costituito da idrotalciti, fosfato di zirconio,
15 porfirine, grafene e altri cristalli bidimensionali, zeoliti, halloysiti, ossido di grafene, strutture metallorganiche (MOF), perline organiche, capsule di cellulosa e antiossidanti, proteine autoassemblate, poliammide con terminazione estere, poliammide con terminazione ammidica terziaria, poliammide polietere, poliammide con terminazione polialchilenossi e loro miscele.

Come apparirà evidente dai seguenti esempi non limitanti, le zeoliti scambiate con colorante della presente invenzione, così come le composizioni polimeriche che le comprendono, hanno dimostrato di possedere una efficace attività ottica.

Pertanto, l'invenzione si riferisce anche all'uso di dette zeoliti scambiate con colorante o composizioni polimeriche che le comprendono come marcatore rilevabile.

25 Come apparirà evidente ad un tecnico del settore, le zeoliti scambiate con colorante o le composizioni della presente invenzione, possono essere incluse o rivestite su di un articolo, ad esempio una confezione, un tessuto, un articolo generico di materiale plastico ecc. rendendo così l'oggetto stesso, o almeno una sua parte, rilevabile.

Pertanto, la presente invenzione si riferisce anche a un articolo o a un oggetto,
30 preferibilmente selezionato tra un imballaggio, un tessuto, un indumento, un dispositivo, ad esempio un dispositivo medico, un'etichetta ottica, un componente di marcatura, un

elemento anticontraffazione, che almeno in parte comprende, incorpora o è rivestito con le zeoliti scambiate con coloranti o le composizioni polimeriche secondo una qualsiasi delle forme di realizzazione qui divulgate.

Alla luce di quanto sopra, le composizioni contenenti le zeoliti scambiate con
5 coloranti, secondo qualsiasi incarnazione della presente invenzione, possono essere
lavorate sotto forma di rivestimento, pellicola, lacca, cornice, elemento tridimensionale,
pellet o foglio o in generale in qualsiasi altra forma adatta allo scopo previsto.

Il marcatore può essere utilizzato come tale o incluso in una matrice polimerica, come illustrato in precedenza, per ottenere una composizione otticamente attiva.

10 Per la preparazione dei compositi polimero/zeolite si possono utilizzare diversi metodi, ad esempio la polimerizzazione in situ, la dissoluzione e la miscelazione dei polimeri, l'estrusione, la fusione o altri processi di stampaggio (ad esempio iniezione, trasferimento, compressione, schiumatura, termoformatura, soffiatura).

Come risulterà evidente dalla seguente parte sperimentale, la presente invenzione
15 si riferisce anche a un metodo per la preparazione di composizioni polimeriche
comprendenti il marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle
forme realizzative qui descritte tramite polimerizzazione in situ, dissoluzione e
miscelazione di polimeri o melt-blending, nonché alle composizioni così ottenibili.

20 PARTE SPERIMENTALE

Di seguito, l'invenzione sarà spiegata in modo più dettagliato con riferimento ai seguenti esempi non limitativi. Le modifiche o le variazioni degli esempi qui illustrati, ovvie per un tecnico del settore, sono ricomprese nelle rivendicazioni allegate.

25 Preparazione di marcatori a base di zeolite scambiata con Rodamina (Campioni S1-
S5 e controesempio C1)

Una quantità di rodamina B (RhB) o di RhB-destrano (entrambi di Sigma Aldrich) compresa tra 0,05 e 1,25 g è stata sciolta in 100 mL di acqua distillata. Quindi sono stati aggiunti alla miscela 5 g di zeolite e il pH della miscela è stato regolato a 6 con una soluzione di HCl (1M). La miscela è stata agitata con un agitatore magnetico da laboratorio a RT per 24 ore, al riparo dalla luce. Il complesso ottenuto è stato poi

purificato per filtrazione. La purificazione ha compreso un esteso lavaggio della polvere con acqua distillata, finché il filtrato raccolto non è apparso completamente trasparente. Il complesso scambiato con la rodamina ottenuto è stato essiccato per una notte in forno a 80°C.

5 Tabella 1

Rif.	Zeolite	m RhB (g)	contenuto iniziale di RhB %p	contenuto di RhB %p ottenuto dalla reazione di scambio	Resa di processo
S1	FAU-Y 5.1	0,05	1,00	0,10	10%
S2	FAU-Y 5.1	0,25	4,76	0,24	~ 5%
S3	FAU-Y 5.1	0,50	9,09	0,50	~ 5%
S4	FAU-Y 5.1	1,25	20	0,45	~ 2%
C1	LTA	0,25	4,76	0,02%	~ 0,4%

La reazione di scambio ionico con 0,25 g di RhB e zeolite LTA (C1) comporta un contenuto di Rodamina B nella zeolite LTA molto basso (0,02%p), rendendo questo campione non adatto come marcatore.

10

Preparazione del controesempio C2

Una quantità di rodamina B (RhB) di 0,25 g è stata mescolata meccanicamente con 5 g di zeolite, assicurando un'efficiente dispersione dei diversi materiali in forma di polvere. La miscela ottenuta è stata essiccata per una notte in forno a 80°C.

15

Preparazione del controesempio C3

Una quantità di 9-(dietilammino)-5H-benzo[a]fenoxazin-5-one (marcatore alternativo NR) di 0,25 g è stata sciolta in 100 mL di dimetilsolfossido. Quindi sono stati aggiunti alla miscela 5 g di zeolite. La miscela è stata agitata con un agitatore magnetico da laboratorio a RT per 24 ore, al riparo dalla luce. Il complesso ottenuto è stato poi purificato per filtrazione. La purificazione ha comportato un esteso lavaggio della polvere con acqua distillata, finché il filtrato raccolto non è apparso completamente trasparente. Il complesso scambiato ottenuto è stato essiccato in forno per una notte a 80°C.

Preparazione del controesempio C4

Una quantità di Fluoresceina 5(6)-isotiocianato (marcatore alternativo FITC) di 0,25 g è stata sciolta in 100 mL di acqua distillata. Quindi sono stati aggiunti alla miscela 5 g di zeolite. La miscela è stata agitata con un agitatore magnetico da laboratorio a RT per 24 ore, al riparo dalla luce. Il complesso ottenuto è stato poi purificato per filtrazione. La purificazione ha incluso un esteso lavaggio della polvere con acqua distillata, finché il filtrato raccolto non è apparso completamente trasparente. Il complesso scambiato ottenuto è stato essiccato in forno per una notte a 80°C.

Test di rilascio sui campioni S1-S5 e controesempi C1-C4

Per verificare che nel marcatore di zeolite scambiata con colorante il colorante sia efficacemente legato alle zeoliti e di conseguenza non venga rilasciato quando viene messo a contatto con i solventi o sottoposto a temperature più elevate, possono essere analizzate direttamente dispersioni dei marcatori. Una quantità di 22,4 mg di campioni selezionati (S1-S5) o controesempi (C1-C4) è stata dispersa in 20 g di solvente. Il campione è stato agitato vigorosamente a temperatura ambiente (RT) e lasciato sedimentare per le successive 24 ore. Di seguito, il surnatante è stato analizzato in base al suo aspetto mediante semplice osservazione a occhio nudo e confrontato con un campione colorato di riferimento (R1) ottenuto sciogliendo 1,12 mg ($2,34 \times 10^{-6}$ mol) di polvere di RhB in 20 g di solvente. L'elenco dei solventi adottati comprende acqua distillata, acetone, dimetilsolfossido, tetraidrofurano, cloroformio e diclorometano (DCM). Per tutti i solventi adottati, una dispersione completa e trasparente ha confermato l'assenza di coloranti rilasciati, come riportato in Tabella 2.

Come ulteriore prova, la dispersione preparata del campione è stata agitata vigorosamente sotto riscaldamento a 50°C per 10 minuti e lasciata sedimentare per le successive 24 ore. Di seguito, anche in questo caso, il surnatante del campione è stato analizzato in base al suo aspetto mediante semplice osservazione a occhio nudo e confrontato con un campione di colorante colorato di riferimento. Una dispersione completamente trasparente ha confermato l'assenza di colorante rilasciato e l'assenza di segnali spettrofotometrici riferibili al colorante ha confermato l'assenza del suo rilascio. Come riportato in Tabella 2, i risultati di stabilità osservati per i campioni a temperatura ambiente sono stati confermati dopo il trattamento di riscaldamento.

Le dispersioni preparate come sopra riportato sono state ulteriormente analizzate mediante spettrofotometria UV-Vis. È stata definita una curva di calibrazione per ciascun solvente ed è stato determinato un limite di rilevazione (DL) di 1 ppm. È stata analizzata l'influenza di alcuni parametri quali le caratteristiche del solvente, temperatura e tempo di miscelazione. I risultati sono riportati in Tabella 3 e, laddove non è stato rilevato alcun picco di assorbimento, è stato determinato un limite di rilevazione per ciascun solvente e l'errore relativo calcolato è stato del 15%.

Tabella 2. Solubilizzazione del marcatore del campione in solventi selezionati (X = colorante non rilasciato; ✓ = colorante rilasciato). Testati a RT e dopo 10 min a 50°C; osservazione dopo 24 ore.

Rif.	Campione	Solventi					
		H ₂ O	acetone	DMSO	THF	Cloroformio	DCM
R1	<i>RhB_controllo</i>	✓	✓	✓	✓	✓	✓
S1	<i>zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB,</i> (contenuto di RhB 0,1%p)	X	X	X	X	X	X
S2	<i>zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB,</i> (contenuto di RhB 0,24%p)	X	X	X	X	X	X
S3	<i>zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB</i> (contenuto di RhB 0,5%p)	X	X	X	X	X	X
S4	<i>zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB</i> (contenuto di RhB 0,45%p)	X	X	X	X	X	X

S5	zeolite FAUY 5.1 con il silano antimicrobico SAES scambiata con RhB (contenuto di RhB 0,2-0,5%p)	×	×	×	×	×	×
C1	zeolite LTA scambiata con RhB, (contenuto di RhB 0,02% p)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
C2	Miscela meccanica di zeoliti FAUY 5.1 con RhB (contenuto di RhB 4,76%p)	✓	✓	✓	✓	✓	✓
C3	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con ioni con marcatore alternativo, (contenuto di NR 0,2-0,5%p)	×	✓	✓	✓	✓	✓
C4	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con ioni con marcatore alternativo, (contenuto di FITC 0,2-0,5%)	✓	✓	✓	✓	✓	✓

Tabella 3. Rilascio del colorante del campione in solvente selezionato.

Rif.	Campione	contenuto di colorante rilasciato in solventi diversi (ppmw)					
		H ₂ O	acetone	DMSO	THF	Cloroformio	DCM
R1	RhB_controllo	66,87	34,41	46,41	41,19	33,84	49,62
S2	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB, (contenuto di RhB 0,24%p)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
S3	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB (contenuto di RhB 0,5%p)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
S4	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con RhB (contenuto di RhB 0,45%p)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
S5	RhB-exchanged FAUY 5.1 zeolites with SAES antimicrobial silane (contenuto di RhB 0,2-0,5%p)	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.	< D.L.
C1	zeolite LTA scambiata con RhB, (contenuto di RhB 0,02% p)	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.	n.a.
C2	Miscela meccanica di zeoliti FAUY 5.1 con RhB (contenuto di RhB 4,76%p)	70,50	11,91	2,67	6,98	10,22	11,98
C3	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con ioni con marcatore alternativo, (contenuto di NR 0,2-0,5%p)	N.A. per limiti di solubilità	1,51	1,40	2,32	< D.L.	1,10
C4	Zeoliti FAUY 5.1 scambiate con ioni con marcatore alternativo, (contenuto di FITC 0,2-0,5%p)	107,29	N.A. per limiti di solubilità	0,58	N.A. per limiti di solubilità	N.A. per limiti di solubilità	4,97

Per confermare la maggiore stabilità del marcatore preparato secondo la presente invenzione, i campioni C2 e S2 sono stati ulteriormente esposti ad un trattamento di riscaldamento che simula un processo polimerico caratterizzato da una rampa veloce a 250°C (50°C/min) e da un'isoterma di 5 minuti, in uno strumento di spettrometria di massa gravimetrica termica (TG-MS) per identificare tracce di masse organiche derivanti dalla decomposizione della Rodamina B. Come riportato nel grafico 1, quando il campione C2 è stato sottoposto al trattamento sopra descritto, alcune masse organiche sono state chiaramente identificate, mentre per il campione S2 le masse organiche sono rimaste a livello zero per tutto il tempo.

Metodo di preparazione per disperdere il marcatore di zeolite scambiato con colorante in una matrice polimerica per ottenere una composizione otticamente attiva.

Per la preparazione di compositi polimero/zeoliti si possono utilizzare diversi metodi, ad esempio la polimerizzazione in situ, la dissoluzione e la miscelazione dei polimeri o il melt-blending.

La preparazione mediante polimerizzazione in situ si basa su una prima fase relativa alla formulazione dei precursori polimerici e quindi all'introduzione del colorante utilizzando una tecnica efficiente per ottenere una dispersione fine. Dopo aver ottenuto una dispersione omogenea, la formulazione liquida viene applicata su un supporto dove il processo di polimerizzazione viene promosso attraverso l'attivazione dell'iniziatore. Si possono adottare diversi campi di attivazione, a seconda delle caratteristiche dell'iniziatore e della composizione chimica della formulazione. Gli approcci tipici si basano sul trattamento termico o sull'irradiazione UV.

Il metodo di miscelazione in soluzione prevede quattro fasi: solubilizzazione della matrice polimerica in un opportuno solvente a temperatura ambiente o elevata, dispersione delle zeoliti nel solvente, miscelazione delle due soluzioni mediante agitazione meccanica o sonicazione tip/bath e infine precipitazione o colata della miscela, ottenendo un film dopo l'evaporazione del solvente.

Il melt blending è una tecnica comunemente utilizzata per produrre compositi termoplastici/zeoliti. Utilizza un'alta temperatura e un'elevata forza di taglio per

disperdere le zeoliti ed è compatibile con i processi industriali. A seconda della morfologia/forma finale desiderata dei compositi, i materiali sfusi possono essere lavorati con diverse tecniche di post-estrusione, quali filmatura, stampaggio a iniezione, stampaggio a compressione, melt-spinning.

- 5 Di seguito sono riportati diversi esempi di metodi di preparazione secondo la presente invenzione:

Esempio	Metodo di preparazione
AC 1-5	Polimerizzazione in-situ
AC 6-14	Dissoluzione e miscelazione del polimero
AC 15-17	melt-blending

- Campione AC 1.** Un film di composizione attiva è stato preparato mescolando 1,5 grammi di polietilenglicole dimetacrilato (PEGDMA) con 0,07 grammi di ESACURE ONE da IGM resins (alfa-idrossichetone difunzionale oligomerico) come fotoiniziatore che genera radicali liberi. Dopo la completa dissoluzione del fotoiniziatore, alla formulazione sono stati aggiunti 0,015 g del campione S2 di rodamina-zeoliti a temperatura ambiente e la miscelazione meccanica è stata eseguita per 30 minuti. La formulazione ottenuta è stata stesa con una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e il processo di polimerizzazione è stato promosso utilizzando una lampada UV con un'irradianza di 100 mW/cm² focalizzata a 365 nm per 15 s (dose di radiazione di 1,5 J/cm²). Il processo di polimerizzazione è stato eseguito in una camera stagna sotto un flusso di gas inerte. Anche il film di riferimento di PEGDMA (polimerizzato con UV) senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

- Campione AC 2.** Un film di composizione attiva è stato preparato mescolando 1,5 grammi di polietilenglicole dimetacrilato con 0,07 grammi di azobisisobutirronitrile (AIBN) di Sigma Aldrich come iniziatore termico che genera radicali liberi. Dopo la completa dissoluzione dell'iniziatore, 0,015 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla formulazione a temperatura ambiente e la miscelazione meccanica è stata eseguita per 30 minuti. La formulazione ottenuta è stata stesa con una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e il processo di polimerizzazione è stato

promosso riscaldando il campione a 80°C per 30 minuti. Il processo di polimerizzazione è stato eseguito in una camera stagna sotto un flusso di gas inerte.

Anche il film di riferimento di PEGDMA (polimerizzato termicamente) senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

5 **Campione AC 3.** Un film di composizione attiva è stato preparato mescolando 0,9 grammi di Epikote™ 862 di Hexion (resina di bisfenolo F) con 0,15 grammi di Epon 8111 di Hexion (resina epossiacrilata) e 0,38 grammi di Epikote™ 03161 (resina di bisfenolo A modificata con gomma). La formulazione ottenuta è stata agitata vigorosamente mediante miscelazione meccanica per 1 ora al fine di ottenere una
10 soluzione omogenea. Quindi sono stati aggiunti 0,08 grammi di sale di triaril solfonio esafluoroantimoniato come iniziatore cationico, che è stato sciolto mediante agitazione meccanica per 30 minuti. Dopo la completa dissoluzione dell'iniziatore, alla formulazione sono stati aggiunti 0,015 g del campione S2 di rodamina-zeoliti a temperatura ambiente e la miscelazione meccanica è stata adottata per altri 30 minuti. La formulazione ottenuta
15 è stata stesa con una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e il processo di polimerizzazione è stato promosso applicando un trattamento UV con un'irradiazione di 100m mW/cm² per 120 s con $\lambda = 365\text{nm}$.

Anche il film di riferimento a base di diglicidil etere di bisfenolo F (DGEBF) senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

20 **Campione AC 4.** Un film di composizione attiva è stato preparato mescolando 1,35 grammi di Sylgard™ 184 parte A di DOW (polidimetilsilossano, PDMS) con 0,15 grammi di 184 parte B (copolimero di dimetil-metilidrosilossano) di DOW come agente reticolante per 10 minuti. Quindi, 0,015 g di campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla formulazione a temperatura ambiente e la miscelazione meccanica è stata
25 adottata per altri 10 minuti. Dopo aver ottenuto una dispersione omogenea, è stato adottato un processo di disaerazione sottovuoto per 15 minuti. La formulazione ottenuta è stata stesa con una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e il processo di polimerizzazione è stato promosso riscaldando il campione a 100°C per 30 minuti.

30 Anche il film di PDMS di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 5. Un film di composizione attiva è stato preparato mescolando 1,45 grammi di COMPOST LAM ADH (poliuretano alifatico a base di poliisocianato, PU) di SunChemical con 0,05 grammi di catalizzatore alcol deidrogenasi. Quindi sono stati aggiunti 0,015 grammi del campione S2 di rodamina-zeoliti a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata meccanicamente per 15 minuti. La formulazione ottenuta è stata stesa con una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e la reazione di reticolazione è stata promossa a temperatura ambiente.

Anche il film PU di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 6. 1,5 g di polietilene a bassa densità (LDPE), grado LUPOLEN® 2420 di LyondellBasell, sono stati sciolti in 8,5 g di toluene a 110°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,015 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora.

La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un foglio di teflon e l'evaporazione del solvente è stata promossa a 50°C. È stato ottenuto un film composito contenente l'1% in peso di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film di riferimento in LDPE senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 7. 1,5 g di polistirene atattico (PS), grado EDISTIR® N1910 di Versalis (ENI), sono stati sciolti in 8,5 g di toluene a 110°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,015 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un foglio di teflon e l'evaporazione del solvente è stata favorita a 50°C. È stato ottenuto un film composito contenente l'1% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film PS di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 8. 1,0 g di acido polilattico (PLA) di GoodFellow (MFR=8) è stato sciolto in 9,0 g di cloroformio a 61°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,01 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un foglio di teflon e l'evaporazione del solvente è stata promossa a 40°C. È stato ottenuto un film composito contenente l'1% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film di riferimento di PLA senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 9. 1,0 g di poliidrossibutirrato (PHB) di GoodFellow è stato sciolto in 20,0 g di cloroformio a 61°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,03 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un foglio di teflon e l'evaporazione del solvente è stata promossa a 40°C. È stato ottenuto un film composito contenente il 3% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film PHB di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 10. 1,0 g di poliidrossibutirrato/poliidrossivalerato 2% (PHBV) di GoodFellow è stato sciolto in 20,0 g di cloroformio a 61°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,03 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un foglio di Teflon e l'evaporazione del solvente è stata promossa a 40°C. È stato ottenuto un film composito contenente il 3% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film PHBV di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 11. 1,0 g di alcol polivinilico (PVOH): grado Exceval® AQ-4104 di Kuraray, è stato sciolto in 9,0 g di acqua distillata a 100°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,01 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e l'evaporazione dell'acqua è stata promossa a 50°C. È stato ottenuto un film composito contenente l'1% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film PVOH di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Campione AC 12. 1,0 g di amido etere idrossipropilato (STARCH): grado SOLCOAT P85 di SOLAM, è stato sciolto in 9,0 g di acqua distillata a 100°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,01 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e l'evaporazione dell'acqua è stata promossa a 40°C. È stato ottenuto un film composito contenente l'1% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film STARCH di riferimento senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Esempio AC 13 (miscela 1). 0,7 g di acido polilattico (PLA) di GoodFellow (MFR=8) e 0,3 g di poliidrossibutirrato/poliidrossivalerato 2% (PHBV) di GoodFellow sono stati sciolti in 18,0 g di cloroformio a 61°C, temperatura di ebollizione. Dopo la dissoluzione del polimero, 0,05 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a temperatura ambiente e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora. Dopo la colata della soluzione, sono stati ottenuti film compositi contenenti il 3% p di marcatore nella matrice polimerica. Anche il film di riferimento in PLA/PHBV senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Esempio AC 14 (miscela 2). 0,7 g di alcool polivinilico (PVOH): grado Exceval® AQ-4104 di Kuraray e 0,3 g di etere di amido idrossipropilato (STARCH): grado SOLCOAT P85 di SOLAM sono stati sciolti in 9,0 g di acqua distillata a 90°C sotto vigorosa agitazione. Dopo la completa dissoluzione dei polimeri, 0,01 g del campione S2 di rodamina-zeoliti sono stati aggiunti alla soluzione polimerica a temperatura ambiente (RT) e la dispersione è stata mescolata per 30 minuti con un bagno di sonicazione a RT e agitata vigorosamente con miscelazione meccanica per 1 ora a RT. La formulazione ottenuta è stata stesa per mezzo di una racla con uno spessore di 50 micron su un substrato di vetro e l'evaporazione dell'acqua è stata promossa a 50°C. Anche il film di riferimento PVOH/amido senza marcatore è stato preparato adottando lo stesso protocollo sperimentale.

Esempio AC 15 49 g di polveri di polietilene a bassa densità ≤ 400 micron acquistate da Alfa Aesar sono state composte per fusione con 1 g di rodamina-zeoliti (campione S2) utilizzando un mulino a due rulli aperto (Battaggion) per 5 minuti. Le condizioni del processo di laminazione sono state: Temperatura rullo anteriore=130°C; Temperatura rullo posteriore=80°C; Velocità di laminazione=33 rpm. Il materiale così ottenuto è stato stampato a compressione con una pressa da laboratorio (Gibitre Instruments) a P=230 bar e T=175°C per 5 minuti, ottenendo un foglio (spessore ≈ 200 μm) con il 2% p di marcatore. Anche il foglio di polietilene di riferimento senza marcatore è stato prodotto seguendo lo stesso protocollo sperimentale.

Esempio AC 16 49 g di acido polilattico (grado NatureWorks 2003D) sono stati composti tramite melt-blending con 1 g di rodamina-zeoliti (campione S2) utilizzando un Lab Two Roll Open Mixing Mill (Battaggion) per 5 minuti. Le condizioni del processo di laminazione sono state: Temperatura rullo anteriore=155°C; Temperatura rullo posteriore=125°C; Velocità di laminazione=33 rpm. Il materiale così ottenuto è stato stampato a compressione con una pressa da laboratorio (Gibitre Instruments) a P=230 bar e T=190°C per 5 minuti, ottenendo una lastra (spessore ≈ 200 μm) con il 2% p di marcatore. Anche il foglio di acido polilattico di riferimento senza marcatore è stato prodotto seguendo lo stesso protocollo sperimentale.

Esempio AC 17 48,5 g di poliidrossibutirrato/poliidrossivalerato 2% (PHBV) di GoodFellow sono stati composti tramite melt-blending con 1,5 g di rodamina-zeoliti

(campione S2) utilizzando un Lab Two Roll Open Mixing Mill (Battaggion) per 5 minuti.

Le condizioni del processo di laminazione sono state: Temperatura rullo anteriore=170°C; Temperatura rullo posteriore=145°C; Velocità di laminazione=33 rpm.

Il materiale così composto è stato stampato a compressione con una pressa da laboratorio

- 5 (Gibitre Instruments) a P=230 bar e T=190°C per 5 minuti, ottenendo una lastra (spessore≈200 μm) con il 3% p di marcatore. Anche il foglio PHBV di riferimento senza marcatore è stato prodotto seguendo lo stesso protocollo sperimentale.

Gli esempi preparati sono riassunti nella seguente Tabella 4:

Nome campione	Matrice polimerica		Contenuto S2 (%p-secco composizione)	Solvente	
	Tipo	g		Tipo	g
Esempio AC1 - rif	PEGDMA	1,5	0	-	-
Esempio AC1	PEGDMA	1,5	1	-	-
Esempio AC2 - rif	PEGDMA	1,5	0	-	-
Esempio AC2	PEGDMA	1,5	1	-	-
Esempio AC3 - rif	DGEBF	1,5	0	-	-
Esempio AC3	DGEBF	1,5	1	-	-
Esempio AC4 - rif	PDMS	1,5	0	-	-
Esempio AC4	PDMS	1,5	1	-	-
Esempio AC5 - rif	PU	1,5	0	-	-
Esempio AC5	PU	1,5	1	-	-
Esempio AC6 - rif	LDPE	1,5	0	Toluene	8,5
Esempio AC6	LDPE	1,5	1	Toluene	8,5
Esempio AC7 - rif	PS	1,5	0	Toluene	8,5
Esempio AC7	PS	1,5	1	Toluene	8,5
Esempio AC8 - rif	PLA	1,0	0	Cloroformio	9
Esempio AC8	PLA	1,0	1	Cloroformio	9
Esempio AC9 - rif	PHB	1,0	0	Cloroformio	20
Esempio AC9	PHB	1,0	3	Cloroformio	20
Esempio AC10 - rif	PHBV	1,0	0	Cloroformio	20
Esempio AC10	PHBV	1,0	3	Cloroformio	20
Esempio AC11 - rif	PVOH	1,0	0	Acqua	9
Esempio AC11	PVOH	1	1	Acqua	9
Esempio AC12 - rif	STARCH	1	0	Acqua	9
Esempio AC12	STARCH	1	1	Acqua	9
Esempio AC13 (miscela 1)-rif	PLA	0,7	0	Cloroformio	18
	PHBV	0,3			
Esempio AC13 (miscela 1)	PLA	0,7	3	Cloroformio	18
	PHBV	0,3			
Esempio AC14 (miscela 2)-rif	PVOH	0,7	0	Acqua	9
	STARCH	0,3			
Esempio AC14 (miscela 2)	PVOH	0,7	1	Acqua	9
	STARCH	0,3			
Esempio AC15 - rif	LDPE	50	0	-	-
Esempio AC15	LDPE	49	2	-	-
Esempio AC16 - rif	PLA	50	0	-	-
Esempio AC16	PLA	49	2	-	-
Esempio AC17-rif	PHBV	50	0	-	-
Esempio AC17	PHBV	48,5	3	-	-

Caratterizzazione dei marcatori e della matrice ottica.

Descrizione dell'apparecchiatura. Per la misurazione è stato utilizzato uno spettrofluorimetro Horiba FluoroMax® Plus. È stata adottata una sorgente di luce continua $P_0=150$ W lampada ad arco di xeno priva di ozono, focalizzata sulla fenditura d'ingresso del monocromatore di eccitazione. Lo strumento era basato su due monocromatori Czerny-Turner che disperdevano la luce incidente per mezzo del reticolo di riflessione. Gli spettri ottici sono stati ottenuti ruotando i reticoli e registrando i valori di intensità a ciascuna lunghezza d'onda. Le porte di ingresso e di uscita di ciascun monocromatore includevano fenditure regolabili in continuo per controllare la risoluzione spettrale e l'intensità del segnale di fluorescenza registrato da un tubo fotomoltiplicatore. Per testare i prodotti polimerici sotto forma di pellicole o placche addizionate con il marcatore è stato utilizzato un solido portacampioni montato su un goniometro regolabile. Il campione è stato impostato con un angolo di 60° tra il fascio incidente e quello riflesso specularmente, impedendo al fascio di eccitazione di entrare nella fenditura di emissione, evitando così l'interferenza della luce parassita. Per l'acquisizione e l'elaborazione dei dati è stato utilizzato il software di gestione dell'analisi FluorEssence™.

Descrizione del protocollo di caratterizzazione dei campioni.

I picchi di eccitazione ed emissione del marcatore nelle matrici polimeriche sono stati confrontati con il campione di riferimento (matrice polimerica senza marcatore) e con i picchi di eccitazione ed emissione del marcatore puro, al fine di rilevare la presenza del colorante all'interno delle matrici polimeriche. Considerando la fluorescenza del colorante, le prestazioni dei campioni sono state studiate come rapporto tra l'intensità di fluorescenza I della composizione attiva e l'intensità di fluorescenza I_0 della matrice polimerica pura senza colorante, sottoposta a eccitazione a 540 nm. Secondo il protocollo adottato, la presenza del marcatore è stata considerata rilevabile quando è stato determinato un valore superiore a 2 per il rapporto I/I_0 . Nella seguente tabella 5 sono riportati i valori registrati per tutti i campioni testati.

Tabella 5

Matrice polimerica	Picco di Emissione rilevato (nm)	Intensità di Emissione I al picco (cps/μ A)	Intensità di matrice pura I₀ (cps/ μ A)	Rapporto I/I₀
Esempio AC1	580	1,62x10 ⁵	0,11x10 ⁵	> 2
Esempio AC2	570	0,65x10 ⁵	0,11x10 ⁵	> 2
Esempio AC3	577	8,44x10 ⁵	3,00x10 ⁵	> 2
Esempio AC4	580	1,12x10 ⁵	0,033x10 ⁵	> 2
Esempio AC5	570	1,73x10 ⁵	0,22x10 ⁵	> 2
Esempio AC6	581	0,29x10 ⁵	0,057x10 ⁵	> 2
Esempio AC7	580	0,55x10 ⁵	0,041x10 ⁵	> 2
Esempio AC8	574	1,75x10 ⁵	0,26x10 ⁵	> 2
Esempio AC9	573	0,22x10 ⁵	0,051 x10 ⁵	> 2
Esempio AC10	573	1,10x10 ⁵	0,32x10 ⁵	> 2
Esempio AC11	569	1,95x10 ⁵	0,16x10 ⁵	> 2
Esempio AC12	574	1,67x10 ⁵	0,026 x10 ⁵	> 2
Esempio AC13	572	0,77x10 ⁵	0,068x10 ⁵	> 2
Esempio AC14	569	0,65x10 ⁵	0,014 x10 ⁵	> 2
Esempio AC15	567	2,57x10 ⁵	0,24x10 ⁵	> 2
Esempio AC16	577	4,42x10 ⁵	0,40x10 ⁵	> 2
Esempio AC17	577	3,23x10 ⁵	0,19x10 ⁵	> 2

RIVENDICAZIONI

1. Marcatore di zeolite scambiata con colorante che comprende una zeolite e un colorante, in cui:
 - 5 a) la zeolite è caratterizzata da una dimensione dei pori compresa tra 4 Å e 12 Å,
 - b) il colorante è una molecola organica cationica, e
 - c) la quantità del colorante è compresa tra 0,05 %p e 1 %p rispetto al peso della zeolite.
- 10 2. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo la rivendicazione 1, in cui la zeolite è una zeolite di tipo Faujasite (FAU).
3. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui il colorante è scelto nel gruppo costituito da Rodamina B, Tetrametil rodamina isotiocianato – Destrano, Rodamina 6G, Rodamina B isotiocianato,
- 15 Rodamina 19 perclorato, e altri derivati di Rodamina.
4. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la quantità di colorante è compresa tra 0,1%p e 0,5%p rispetto al peso della zeolite.
5. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui le zeoliti sono in forma di polvere con una
- 20 distribuzione granulometrica caratterizzata da un valore X_{90} compreso tra 0,5 e 50 µm.
6. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo la rivendicazione 5, in cui la distribuzione granulometrica è caratterizzata da un valore X_{90} compreso
- 25 tra 0,5 e 20 µm.
7. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, in cui la zeolite comprende una superficie modificata o funzionalizzata con derivati alcossisilanici.
8. Marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo la rivendicazione 7, in
- 30 cui la porzione di derivati alcossisilanici è presente in quantità compresa tra 1 e 40%p rispetto al peso della zeolite.

- 5 9. Una composizione comprendente un marcatore di zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti, disperso in una matrice polimerica, in cui la matrice polimerica è scelta tra polietilene (PE), polipropilene (PP), polistirene (PS), polietilene tereftalato (PET) e loro
10 copolimeri e polimeri funzionalizzati, acrilici, acrilico-stirene, copolimero acrilico-vinilico e alchilico, uretano-acrilico, alifatico-uretani, uretani, poliuretani, epossidici, silossani e polisilossani, resina fenolica, poli[etene-co-(vinil alcol)] (EVOH), poli(vinil alcol) (PVAL), poli(acido lattico-co-glicolico) (PLGA), polietilenglicole (PEG), poli(acetato di vinile) (PVAC), lattice a base
15 d'acqua o riducibile ad acqua, acido polilattico (PLA), co-poliesteri alifatici/aromatici, preferibilmente polibutilene adipato tereftalato (PBAT) e poli(butilene sebacato-co-tereftalato) (PBSeT), poli(butilene succinato-co-butilene tereftalato) (PBST), co-poliesteri alifatici da 1,4 Butandiolo e acido carbossilico, preferibilmente poli(butilene succinato) (PBS) e polibutilene
20 succinato adipato (PBSA), poliidrossialcanoati, preferibilmente poliidrossialcanoati (PHA), poliidrossibutirrato (PHB), poli(idrossibutirrato-co-idrossivalerato) (PHBV), poliidrossibutirrato-esanoato (PHBH), polimeri naturali, preferibilmente polimeri polisaccaridici come chitosano, alginato di sodio e amido o amido modificato, e loro miscele preferibilmente una miscela
25 di acido polilattico (PLA) e poliidrossibutirrato/poliidrossivalerato (PHBV) o una miscela di alcool polivinilico (PVOH) ed etere di amido idrossipropilato (STARCH).
10. La composizione secondo la rivendicazione 9, in cui il marcatore di zeolite scambiata con colorante è presente in una quantità compresa tra 0,1 e 10% in
30 peso rispetto al peso della matrice polimerica.
11. La composizione secondo le rivendicazioni da 9 a 10, che comprende ulteriormente un riempitivo in una quantità tra 0,1 e 20% in peso rispetto al peso della matrice polimerica.
12. La composizione secondo la rivendicazione 11, in cui il riempitivo è scelto nel
30 gruppo costituito da idrotalciti, fosfato di zirconio, porfirine, grafene e altri cristalli bidimensionali, zeoliti, halloysiti, ossido di grafene, strutture

metallorganiche (MOF), perline organiche, capsule di cellulosa e antiossidanti, proteine autoassemblate, poliammide con terminazione estere, poliammide con terminazione ammidica terziaria, poliammide polietere, poliammide con terminazione polialchilenosi e loro miscele.

- 5 13. La composizione secondo le rivendicazioni da 9 a 12, in cui la matrice polimerica è processata in forma di un rivestimento, un film, una lacca, una cornice, un elemento tridimensionale, un pellet o un foglio.
- 10 14. Uso della zeolite scambiata con colorante secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 1 a 8 o della composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni da 9 a 13 come marcatore rilevabile.

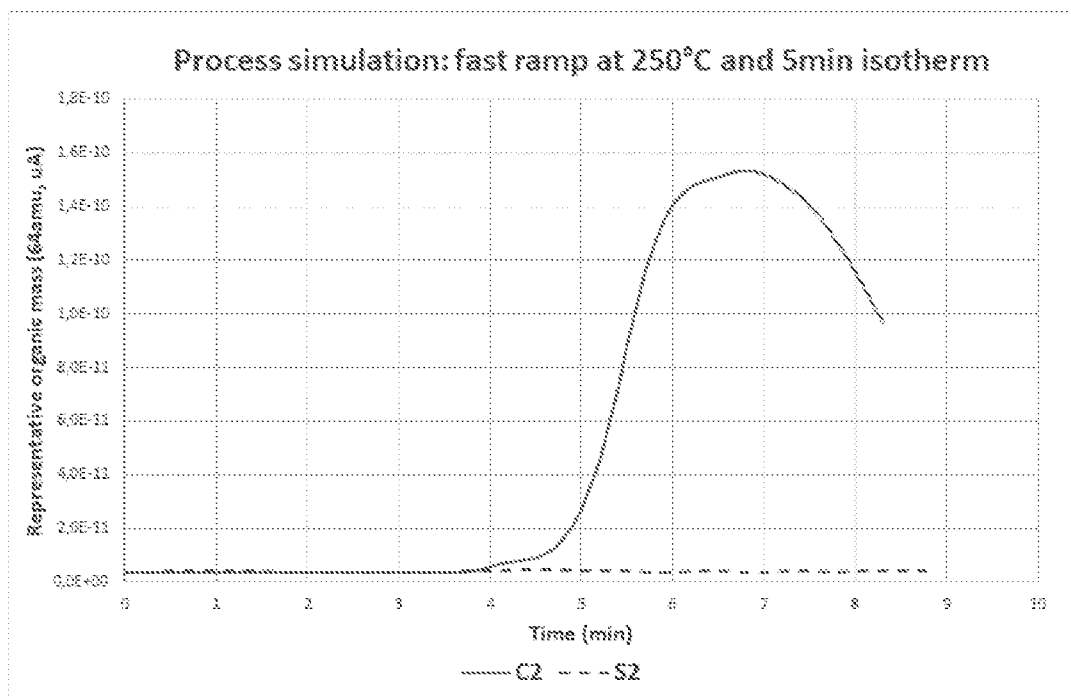


Figure 1. Organic mass trend during process simulation for samples C2 and S2