

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 813 104**

51 Int. Cl.:

C09D 5/29	(2006.01)
C09D 7/65	(2008.01)
C08F 257/02	(2006.01)
G01N 21/47	(2006.01)
C08F 285/00	(2006.01)
C09D 151/00	(2006.01)
C09D 7/40	(2008.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2010 PCT/US2010/058677**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11068942**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2010 E 10788199 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 2507326**

54 Título: **Disposición coloidal cristalina de partículas que portan tensioactivo reactivo**

30 Prioridad:

04.12.2009 US 631085

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.03.2021

73 Titular/es:

**PPG INDUSTRIES OHIO, INC. (100.0%)
3800 West 143rd Street
Cleveland, OH 44111, US**

72 Inventor/es:

**XU, XIANGLING y
VANIER, NOEL R.**

74 Agente/Representante:

FERNÁNDEZ POU, Felipe

ES 2 813 104 T3

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

DESCRIPCIÓN

Disposición coloidal cristalina de partículas que portan tensioactivo reactivo

5 Campo de la invención

Esta invención se refiere a disposiciones coloidales cristalinas, más particularmente, a disposiciones periódicas de partículas en donde las partículas tienen tensioactivo reactivo unido covalentemente a las mismas.

10 Antecedentes de la invención

Los materiales difractivos de radiación basados en disposiciones coloidales cristalinas se han usado para una variedad de propósitos. Una disposición coloidal cristalina (CCA) es una disposición tridimensional ordenada de partículas coloidales monodispersadas. Las partículas están compuestas típicamente de un polímero, tal como poliestireno. Estas dispersiones coloidales de partículas pueden autoensamblarse en disposiciones ordenadas (estructuras cristalinas) que tienen separaciones reticulares que son comparables a la longitud de onda de la radiación ultravioleta, visible o infrarroja. Las estructuras cristalinas se han usado para filtrar bandas estrechas de longitudes de onda selectivas de un amplio espectro de radiación incidente, al tiempo que permiten la transmisión de longitudes de onda adyacentes de radiación. Alternativamente, los CCA se fabrican para difractar la radiación para su uso como colorantes, marcadores, interruptores ópticos, limitadores ópticos y sensores.

Muchos de estos dispositivos se han creado por dispersión de partículas en un medio líquido, de manera que las partículas se autoensamblan en una disposición ordenada. Las posiciones de las partículas en la disposición se pueden fijar mediante la polimerización mutua de las partículas o mediante la introducción de un solvente que hinche y bloquee las partículas.

Otros CCA se producen a partir de una dispersión de partículas monodispersadas con carga similar en un portador que contiene un tensioactivo no reactivo. La dispersión se aplica a un sustrato y el portador se evapora para producir una disposición periódica ordenada de partículas. La disposición se fija en su lugar mediante el recubrimiento de la disposición con un polímero curable, tal como un polímero acrílico, poliuretano, polímero alquídico, poliéster, polímero que contiene siloxano, polisulfuro o polímero que contiene epoxi. Los métodos para producir tales CCA se describen en la Patente de Estados Unidos Núm. 6,894,086, US 2008/188381 y WO 01/40872 A1.

Alternativamente, las partículas pueden tener una estructura de núcleo-envoltura donde el núcleo se produce a partir de materiales como los descritos anteriormente para partículas unitarias y la envoltura se produce a partir de los mismos polímeros que el material del núcleo con el polímero de la envoltura de partículas diferente del material del núcleo para una disposición particular de partículas núcleo-envoltura. Tales partículas núcleo-envoltura y los métodos de su producción se describen, por ejemplo, en la Publicación de Solicitud de Patente de Estados Unidos Núm. 2007/0100026.

En estas disposiciones de partículas unitarias o partículas núcleo-envoltura, las estructuras difractan la radiación de acuerdo con la ley de Bragg, en donde la radiación que cumple con las condiciones de Bragg se refleja mientras que las regiones espectrales adyacentes que no cumplen con las condiciones de Bragg se transmiten a través del dispositivo. La longitud de onda de la radiación reflejada está determinada en parte por el índice de refracción efectivo de la disposición y la separación entre las partículas dentro de la disposición.

45 Resumen de la invención

La presente invención incluye un método para preparar una disposición coloidal cristalina que comprende dispersar un monómero en una emulsión que comprende un tensioactivo reactivo; polimerizar el monómero para producir partículas poliméricas monodispersadas, en donde el tensioactivo reactivo está unido covalentemente a las partículas poliméricas; y aplicar la dispersión a un sustrato, de manera que las partículas se autoalinean en una disposición periódica ordenada, en donde el tensioactivo reactivo se selecciona de

55 a) un tensioactivo reactivo que tiene un grupo reactivo en el segmento hidrófobo seleccionado de cadenas de C10 -20 alquilo, segmentos de alquilo arilo y unidades de polipropiloxi;

b) tensioactivos polimerizables que tienen una porción hidrófila seleccionada de un resto de sulfonato de alilamina, un resto de sulfato de alilamina y un resto de fosfato de alilamina, y una porción hidrófoba seleccionada de -R y un grupo que tiene la fórmula $R_0-(CH_2CH_2O)_n-$; en donde R es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en el donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100; y

65 c) monometacrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monometacrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monometacrilato de polietilenglicol, sulfato de monoacrilato de polietilenglicol, sulfato de aliloxipolietoxi, y fosfato de aliloxipolietoxi.

También se incluye en la presente invención una disposición coloidal cristalina que comprende una disposición periódica ordenada de partículas poliméricas, dichas partículas tienen cada una, una superficie que comprende un material polimérico y un tensioactivo reactivo unido covalentemente a las superficies de las partículas y una matriz que rodea la disposición de partículas poliméricas, en donde el tensioactivo reactivo se selecciona de

5 a) un tensioactivo reactivo que tiene un grupo reactivo en el segmento hidrófobo seleccionado de cadenas de C10-20 alquilo, segmentos de alquilarilo y unidades de polipropiloxi;

10 b) tensioactivos polimerizables que tienen una porción hidrófila seleccionada de un resto de sulfonato de alilamina, un resto de sulfonato de alilamina y un resto de fosfato de alilamina, y una porción hidrófoba seleccionada de -R y un grupo que tiene la fórmula $R_0-(CH_2CH_2O)_n$ en donde R es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100; y

15 c) monometacrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monometacrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monometacrilato de polietilenglicol, sulfato de monoacrilato de polietilenglicol, sulfato de aliloxipolietoxi, y fosfato de aliloxipolietoxi.

20 Descripción detallada de la invención

Para los fines de la siguiente descripción detallada, debe entenderse que la invención puede asumir diversas variaciones alternativas y secuencias de etapas, excepto donde se especifique expresamente lo contrario. Además de en los ejemplos operativos, o donde se indique de cualquier otra manera, todos los números que expresan, por ejemplo, cantidades de ingredientes usados en la descripción y en las reivindicaciones deben entenderse como modificados en todos los casos por el término "aproximadamente". En consecuencia, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos expuestos en la siguiente descripción y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas a obtener por la presente invención. Por lo menos, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de los equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe al menos interpretarse a la luz del número de dígitos significativos informados y aplicando técnicas de redondeo habituales. A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que exponen el alcance más amplio de la invención son aproximaciones, los valores numéricos que se exponen en los ejemplos específicos se informan tan precisos como sea posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene ciertos errores inherentes que resultan de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de prueba.

35 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico enumerado en la presente descripción pretende incluir todos los subintervalos incluidos en la misma. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (y que incluyen) el valor mínimo enumerado de 1 y el valor máximo enumerado de 10, o sea, tener un valor mínimo igual a o mayor que 1 y un valor máximo de igual a o menor que 10.

40 En esta solicitud, el uso del singular incluye el plural y el plural abarca el singular, a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera. Además, en esta solicitud, el uso del "o" significa "y/o" a menos que se indique específicamente de cualquier otra manera, a pesar de que "y/o" pueden usarse explícitamente en ciertos casos.

45 El término "polímero" significa que incluye homopolímeros, copolímeros, y oligómeros. El término "metal" incluye metales, óxidos metálicos y metaloides. El término "infundir" y los términos relacionados (tal como infusión) se refieren a la penetración de una fase líquida.

50 La presente invención incluye disposiciones coloidales cristalinas (CCA), donde las CCA difractan radiación en el espectro electromagnético visible y/o no visible y los métodos para hacer las mismas. La CCA incluye una disposición periódica ordenada de partículas recibidas en una matriz polimérica. La disposición incluye una pluralidad de capas de partículas y satisface la ley de Bragg de:

$$m\lambda = 2nd\sin \theta$$

55 donde m es un número entero, n es el índice de refracción efectivo de la disposición, d es la distancia entre las capas de partículas, y λ es la longitud de onda de la radiación reflejada desde un plano de una capa de partículas en el ángulo θ . El CCA se produce en un sustrato como se describió más abajo. Como se usa en la presente descripción, "una" longitud de onda de radiación difractada incluye una banda del espectro electromagnético alrededor de esa longitud de onda. Por ejemplo, la referencia a una longitud de onda de 600 nanómetros (nm) puede incluir de 595 a 605 nm. La radiación reflejada puede estar en el espectro visible o en el espectro invisible (radiación infrarroja o ultravioleta). Como se usa en la presente descripción, cuando se dice que una disposición periódica de partículas difunde la radiación de Bragg o refleja la radiación de acuerdo con la ley de Bragg, quiere decir que al menos algo de radiación incidente es difractada por la estructura cristalina de la disposición, que produce de esta manera algo de radiación reflejada de acuerdo con la ley de Bragg.

65 En la presente invención, al menos algunas de las partículas tienen una cantidad efectiva de un tensioactivo reactivo

5 unido covalentemente al mismo. Por "cantidad efectiva", quiere decir que existe al menos la cantidad mínima de material que es suficiente para lograr un efecto deseado, al menos que incluye la presencia de defectos mínimos en el CCA debido a la falta de uniformidad en la ubicación del tensioactivo como detallado más abajo. La frase "tensioactivo reactivo" generalmente significa cualquier tensioactivo (por ejemplo, surfmer (tensioactivo no reactivo), tensioactivo no migratorio, etc.) que tiene la capacidad de fijarse a la superficie de una partícula, por ejemplo, mediante la formación de un enlace covalente.

10 Típicamente, los enlaces entre el(los) tensioactivo(s) reactivo(s) y la(s) superficie(s) de la partícula son lo suficientemente fuertes como para evitar la separación y migración entre ellos. Por el contrario, un "tensioactivo no reactivo" significa un tensioactivo que se adsorbe (en lugar de fijarse, reaccionar o unirse) sobre la superficie de la partícula. Por "superficie de la partícula" se entiende la superficie más exterior, que incluye una superficie exterior de una partícula que tiene una estructura unitaria o una superficie más exterior de una partícula que tiene una estructura núcleo-envoltura, ambas descritas más abajo.

15 Como se usa en la presente descripción, una partícula que tiene una "estructura unitaria" se refiere a la partícula que tiene una estructura generalmente uniforme sin estructura de componente (por ejemplo, no una estructura núcleo-envoltura), aunque su composición puede variar a través de la partícula unitaria, tal como puede ocurrir tras la difusión del solvente o matriz en el mismo. Los materiales adecuados para las partículas unitarias incluyen polímeros tales como poliestireno, poliuretano, polímeros acrílicos, polímeros alquídicos, poliéster, polímeros que contienen siloxano, polisulfuros, polímeros que contienen epoxi, y polímeros derivados de polímeros que contienen epoxi, así como también materiales inorgánicos, tales como óxidos metálicos (por ejemplo, alúmina, sílice, o dióxido de titanio) o semiconductores (por ejemplo, seleniuro de cadmio) o compuestos de estos materiales. Por "estructura núcleo-envoltura" quiere decir que el núcleo se produce a partir de una composición diferente de la composición de la envoltura. Las composiciones adecuadas para el núcleo de las partículas incluyen los materiales enumerados anteriormente para partículas unitarias. Las composiciones adecuadas para la envoltura incluyen polímeros orgánicos que pueden estar reticulados (por ejemplo, poliestireno, poliuretano, polímeros acrílicos, polímeros alquídicos, poliéster, polímeros que contienen siloxano, polisulfuros, polímeros que contienen epoxi o polímeros derivados de polímeros que contienen epoxi), con la composición de la envoltura de partículas diferente del material del núcleo. El material de la envoltura puede no formar película (por ejemplo, reticulado), lo que significa que el material de la envoltura permanece en posición alrededor de cada núcleo de partículas sin formar una película del material de la envoltura, de modo que las partículas del núcleo-envoltura permanecen como partículas discretas dentro de la matriz polimérica. Como tal, un CCA de partículas núcleo-envoltura puede incluir al menos tres regiones generales, que incluyen la matriz, la envoltura de la partícula y el núcleo de la partícula. Alternativamente, el material de la envoltura puede formar una película, de manera que el material de la envoltura forme una película alrededor de los núcleos. El material del núcleo y el material de la envoltura pueden tener diferentes índices de refracción. Además, el índice de refracción de la envoltura puede variar en función del grosor de la envoltura en forma de un gradiente de índice de refracción a través del grosor de la envoltura. El gradiente de índice de refracción puede ser el resultado de un gradiente en la composición del material de la envoltura a través del grosor de la envoltura. Para partículas que son generalmente esféricas, el diámetro del núcleo puede constituir del 85 al 95 % del diámetro total de la partícula o del 90 % del diámetro total de la partícula, con la envoltura que constituye el equilibrio del diámetro de la partícula y que tiene una dimensión de grosor radial.

45 En una modalidad de la presente invención, las partículas unitarias se producen por polimerización en emulsión. Los monómeros (por ejemplo, estireno, acrilato) y los iniciadores opcionales (por ejemplo, persulfato de sodio) se dispersan en una emulsión que contiene un tensioactivo reactivo para producir partículas unitarias. Los monómeros dispersos en la emulsión pueden incluir un único compuesto o una pluralidad de compuestos, y pueden incluir monómeros de reticulación tales como divinilbenceno. Las partículas unitarias se purifican de la dispersión por técnicas tales como ultrafiltración, diálisis o intercambio iónico para eliminar materiales no deseados, tales como monómero no reaccionado, polímeros pequeños, agua, iniciador, tensioactivo no unido, sal no unida y grano (partículas aglomeradas) para producir una monodispersión de partículas cargadas. La ultrafiltración es particularmente adecuada para purificar partículas cargadas. Cuando las partículas están en dispersión con otros materiales, tales como sales o subproductos, se pueden mitigar las fuerzas repelentes de las partículas cargadas; por lo tanto, la dispersión de partículas se purifica para contener esencialmente solo las partículas cargadas, que luego se repelen entre sí fácilmente y forman una disposición ordenada en un sustrato como se describió más abajo.

55 En otra modalidad, las partículas núcleo-envoltura se producen mediante polimerización en emulsión en dos etapas. En una primera etapa, los monómeros precursores del núcleo (con iniciadores opcionales) y el tensioactivo se dispersan en una emulsión que contiene tensioactivo. Los monómeros precursores del núcleo se polimerizan produciendo una dispersión de núcleos de partículas.

60 Los monómeros de la envoltura se agregan a la dispersión de las partículas del núcleo que contiene el tensioactivo reactivo, de manera que los monómeros de la envoltura se polimerizan sobre las partículas del núcleo con el agente tensioactivo reactivo unido a la envoltura. Los núcleos de las partículas pueden producirse en una emulsión que contiene el tensioactivo no reactivo o el tensioactivo tanto reactivo como no reactivo. Sin embargo, la polimerización de los monómeros de la envoltura sobre las partículas del núcleo se realiza en una emulsión que contiene tensioactivo reactivo. Las partículas del núcleo-envoltura se purifican como se describió anteriormente con respecto a la purificación de las partículas unitarias para producir una dispersión de las partículas cargadas del núcleo-envoltura, que luego forman una

disposición ordenada en un sustrato como se describió más abajo.

Al producir partículas unitarias o de núcleo-envoltura, al menos una porción de la superficie externa (exterior) de cualquier tipo de partícula tiene tensioactivo reactivo unido a la misma. A diferencia de las partículas tradicionales que tienen tensioactivos no reactivos adsorbidos en la superficie, las partículas de la presente invención incluyen tensioactivos reactivos que están unidos covalentemente al menos a una porción de las superficies de partículas y que permanecen en las superficies de partículas durante y después de la formación de la disposición. Una disposición que se produce a partir de las partículas sintetizadas con el tensioactivo reactivo como se describió anteriormente muestra una reducción dramática en los defectos en comparación con las disposiciones producidas a partir de las partículas que se estabilizan con tensioactivos absorbentes (no reactivos). Los beneficios del uso de tensioactivos reactivos en la polimerización en emulsión de monómeros para producir partículas nacen como se detalla más abajo cuando las partículas se procesan en el CCA.

Ciertos tensioactivos reactivos son moléculas que tienen un segmento hidrófobo largo y un grupo ionizable y/o polar corto. El segmento hidrófobo absorbe preferentemente sobre la superficie de la partícula durante y después de la polimerización de las partículas. Una porción hidrófila se extiende hacia la fase de solución acuosa de la dispersión. Los tensioactivos reactivos contienen adicionalmente un grupo reactivo en el segmento hidrófobo que es capaz de unirse covalentemente a la superficie de la partícula. Por ejemplo, el grupo reactivo en el segmento hidrófobo puede incluir un doble enlace de carbono. Alternativamente, el grupo reactivo puede estar presente en la porción hidrófila. Un ejemplo de un grupo reactivo en la porción hidrófila es una amina. En ciertas modalidades de la presente invención, el grupo reactivo en el tensioactivo reactivo también está presente en el(los) monómero(s) de modo que el tensioactivo reactivo se una más fácilmente a la superficie de la partícula durante la reacción de polimerización.

Los tensioactivos reactivos adecuados para usar con la presente invención incluyen cualquier tensioactivo que tenga un grupo reactivo en el segmento hidrófobo que sea capaz de unirse covalentemente a la superficie de la partícula. La longitud y composición del segmento hidrófobo del tensioactivo reactivo se puede seleccionar para que se corresponda sustancialmente con la superficie química de la partícula. Los ejemplos no limitantes de segmentos hidrófobos incluyen cadenas de C10-20 alquilo, segmentos de alquilo arilo y unidades de polipropiloxi. El grupo hidrófilo puede ser aniónico, catiónico, o no iónico. Los grupos funcionales aniónicos adecuados incluyen, por ejemplo, iones sulfonato, fosfonato y carboxilato. Los grupos funcionales catiónicos adecuados incluyen, por ejemplo, iones amonio. Los tensioactivos no iónicos adecuados incluyen típicamente tensioactivos que exhiben hidrofiliidad del grupo etoxi.

El grupo reactivo puede seleccionarse en base a las especies reactivas del monómero de las partículas. Por ejemplo, los grupos reactivos del acrilato podrían seleccionarse para usar con partículas compuestas de vinilo polimerizado, acrílico y/o monómeros estirénicos. Los tensioactivos reactivos representativos incluyen el monometacrilato de polietilenglicol, el acrilato de polietilenglicol, los ésteres fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, los ésteres fosfato de monoacrilato de polipropilenglicol, los ésteres fosfato de monometacrilato de polipropilenglicol, los ésteres fosfato de monoacrilato de polipropilenglicol, el sulfato de monometacrilato de polipropilenglicol, el sulfato de monoacrilato de polipropilenglicol, el sulfato de monometacrilato de polipropilenglicol, el sulfato de monoacrilato de polipropilenglicol, el sulfato de aliloxipolietoxi, el fosfato de aliloxipolietoxi, el sulfato de aliloxipolipropiloxi y el fosfato de aliloxipolipropiloxi. En modalidades particulares de la invención, el tensioactivo reactivo puede incluir de 1 a 40 unidades de etilenoxi o propiloxi. Otros tensioactivos reactivos adecuados incluyen tensioactivos polimerizables que tienen una porción hidrófila que incluye un resto de sulfonato de alilamina, un resto de sulfato de alilamina, o un resto de fosfato de alilamina, y una porción hidrófoba seleccionada de -R, o un grupo que tiene la fórmula $RO-(CH_2CH_2O)_n-$; en donde R es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100, tal como de 2 a 15, como se describe en la Publicación de patente de Estados Unidos Núm. 2009/0163619.

La porción hidrófila y la porción hidrófoba pueden estar conectadas por medio de un enlace covalente. Pueden usarse combinaciones de tales tensioactivos reactivos para preparar las partículas.

Disposición de las partículas

En una modalidad de la presente invención, el exceso de materia prima, subproductos, solvente y similares se eliminan de la dispersión, tal como se describió anteriormente. La dispersión de partículas se aplica a un sustrato y la repulsión electrostática de las partículas cargadas hace que las partículas se autoensamblen en una disposición ordenada. La dispersión de las partículas aplicadas al sustrato puede contener de 10-70 % en vol. de partículas cargadas, tal como de 30-65 % en vol. de partículas cargadas. La dispersión se puede aplicar al sustrato mediante inmersión, pulverización, cepillado, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por cortina, recubrimiento con flujo o recubrimiento con matriz hasta un grosor deseado. El recubrimiento húmedo puede tener un grosor de 4-50 micras, tal como de 20 micras. La dispersión aplicada sobre el sustrato se seca, después de lo cual el material puede contener esencialmente solo las partículas que se han autoensamblado en una disposición de Bragg y en consecuencia difractan la radiación.

Se ha encontrado que los tensioactivos no reactivos tienden a permanecer adsorbidos en las superficies de las partículas, incluso después de la ultrafiltración o diálisis de la dispersión de partículas. Después de secarse para producir la disposición, el tensioactivo no reactivo puede acumularse en ubicaciones discretas de la disposición, y, como se describe

más abajo, lo que puede provocar defectos en el producto final. Por el contrario, el tensioactivo reactivo usado en la presente invención permanece unido a las superficies de las partículas y no puede migrar ni acumularse en un grado que causará falta de uniformidad en la disposición resultante de las partículas. En una modalidad, al menos el 30 % del tensioactivo reactivo que está presente en la dispersión cuando la dispersión se aplica al sustrato se une a las partículas y permanece unido a las partículas en el CCA.

Matriz

La disposición seca de las partículas (unitario o núcleo-envoltura) en un sustrato puede fijarse en una matriz mediante el recubrimiento de la disposición de partículas con una composición de matriz curable por fluido que incluye monómeros y/u otros materiales precursores de polímeros, tal como se describe en la patente de Estados Unidos núm. 6,894,086 para interpenetrar la disposición de partículas con la composición de matriz curable. La composición de matriz curable puede recubrirse sobre la disposición seca de las partículas mediante la inmersión, pulverización, cepillado, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento por cortina, recubrimiento con flujo, recubrimiento con troquel ranurado o recubrimiento con chorro de tinta. Por recubrimiento, quiere decir que la composición de matriz curable cubre al menos sustancialmente la totalidad de la disposición y al menos en parte llena los espacios intersticiales entre las partículas.

El material matriz puede ser diferente del material de las partículas y puede ser un polímero orgánico tal como poliestireno, poliuretano, polímeros acrílicos, polímeros alquídicos, poliéster, polímeros que contienen siloxano, polímeros que contienen epoxi y/o polímeros derivados de un epoxi. -contenido de polímero. En una modalidad, el material de matriz es un polímero acrílico hidrófilo o soluble en agua. Los monómeros adecuados para producir una matriz hidrófila o soluble en agua incluyen, pero que no se limitan a, triacrilato de trimetilolpropano etoxilado, diacrilato de polietilenglicol (600), diacrilato de polietilenglicol (400), diacrilato de polietilenglicol (200) y ácido acrílico, seguido de curado de la composición de la matriz para producir una matriz orgánica. Otros monómeros adecuados para producir una matriz polimérica hidrófila o soluble en agua pueden incluir el diacrilato de polietilenglicol (1000), el monoacrilato de metoxipolietilenglicol (350), el monometacrilato de metoxipolietilenglicol (350), el monometacrilato de metoxipolietilenglicol (550), el monoacrilato de metoxipolietilenglicol (550), el diacrilato de bisfenol A etoxilado₃₀, el acrilato de 2- (2-etoxietoxi)etilo, la acrilamida, el acrilato de hidroxietilo, el acrilato de hidroxipropilo, el dimetacrilato de polietilenglicol (600), el dimetacrilato de polietilenglicol (400), el dimetacrilato de bisfenol A etoxilado₃₀, el metacrilato de hidroxietilo y el metacrilato de hidroxipropilo.

Como se detalla más abajo, la disposición de partículas recibidas en una matriz se puede producir en un sustrato que funciona como un soporte temporal o en un sustrato que es un uso final deseado para el CCA. Por soporte temporal, quiere decir que el sustrato se usa para soportar la producción del CCA de la presente invención, que subsecuentemente se elimina del mismo en forma autoportante tal como, por ejemplo, una película autoportante o material particulado triturado. El uso final y la forma final del CCA no se limitan a los descritos en la presente descripción.

En una modalidad, el CCA de la presente invención es no gelatinoso y sustancialmente sólido. Por no gelatinoso, quiere decir que el CCA no contiene un material fluidificante, tal como el agua, y no es un hidrogel, ni se produce a partir de un hidrogel. En ciertas modalidades, el CCA de la presente invención incluye sustancialmente solo las partículas y la matriz con algún posible solvente residual y, por lo tanto, es sustancialmente sólido. La relación volumétrica de las partículas a la matriz en el CCA es típicamente de aproximadamente 25:75 a aproximadamente 80:20.

Imaginática

Se puede producir una imagen en el CCA mediante el uso de la radiación actínica como se describe más abajo. En una modalidad, se recibe una disposición de partículas dentro de una matriz curable, tal como un preorganizado de partículas cargadas de manera similar en una disposición periódica en un sustrato y mediante el recubrimiento de la disposición de partículas con una composición de matriz curable. La disposición periódica de partículas puede recubrirse por la aplicación de una composición de matriz curable sobre la disposición mediante la pulverización, cepillado, recubrimiento con rodillo, recubrimiento por huecograbado, recubrimiento por cortina, recubrimiento con flujo, recubrimiento con ranura o recubrimiento con chorro de tinta (como se describió en la patente de Estados Unidos núm. 6,894,086) o al incrustar la disposición de partículas en una composición de recubrimiento sobre un sustrato.

Una primera porción de la disposición recubierta de matriz se expone a la radiación actínica para curar la composición de la matriz en la porción expuesta. La porción restante de la disposición que no estuvo expuesta a la radiación actínica se trata para alterar la separación interpartícula de las partículas en la porción restante de la disposición. Después de la alteración de la separación interpartícula de las partículas, la disposición se expone a la radiación actínica para curar la porción restante de la matriz. La porción del CCA que se expuso por primera vez difracta la radiación en una banda de longitud de onda diferente a la porción restante. Por ejemplo, la primera porción puede exponerse a la radiación actínica mediante el uso de una máscara o mediante radiación láser focalizada. En una modalidad, cuando la composición de la matriz es curable con radiación ultravioleta (UV), tal como una composición basada en acrilato, la radiación actínica usada para curar la composición de la matriz incluye radiación UV.

En otra modalidad, una primera porción de la disposición recubierta de matriz se expone a radiación actínica para curar

la matriz curable en la porción expuesta. La porción no expuesta restante se altera de una manera que perturba la disposición y evita que la porción restante difracte la radiación. una disposición periódica ordenada de partículas puede verse perturbado por varias técnicas que incluyen, por ejemplo, aplicar un solvente a la disposición que disuelve al menos parcialmente las partículas, sobrecalentar la porción no expuesta para destruir las partículas o interrumpir mecánicamente las partículas.

Sustrato

El sustrato puede ser un material flexible, tal como una lámina de metal o de aluminio (por ejemplo, lámina de aluminio), papel o una película (u lámina) de poliéster o tereftalato de polietileno (PET), o un material inflexible, tal como vidrio o plástico. Por "flexible" quiere decir que el sustrato puede sufrir esfuerzos mecánicos, tales como flexión, estiramiento, compresión y similares, sin un cambio irreversible significativo. Un sustrato adecuado es una lámina microporosa. Algunos ejemplos de láminas microporosas se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 4,833,172; 4,861,644; y 6,114,023. Las láminas microporosas disponibles comercialmente se venden bajo la designación Tesli[®] de PPG Industries, Inc. Otros sustratos flexibles adecuados incluyen cuero natural, cuero sintético, cuero natural acabado, cuero sintético acabado, ante, nylon de vinilo, espuma de acetato de etilenvinilo (espuma EVA), uretano termoplástico (TPU), vejigas llenas de líquido, poliolefinas y mezclas de poliolefinas, acetato de polivinilo y copolímeros, cloruro de polivinilo y copolímeros, elastómeros de uretano, textiles sintéticos y textiles naturales.

En ciertas modalidades, los sustratos flexibles son sustratos compresibles. "Sustrato compresible" y términos similares se refieren a sustratos capaces de sufrir una deformación por compresión y volver a tener sustancialmente la misma forma una vez que la deformación por compresión ha cesado. El término "deformación por compresión" significa un esfuerzo mecánico que reduce el volumen al menos temporalmente de un sustrato en al menos una dirección. Como indicó anteriormente, el CCA de la presente invención puede aplicarse a un sustrato compresible. Un sustrato compresible es uno, por ejemplo, que tiene una deformación por compresión del 50 % o más, como del 70 %, 75 % u 80 % o más. Los ejemplos particulares de sustratos compresibles incluyen aquellos que comprenden espuma y vejigas poliméricas rellenas con aire, líquido y/o plasma. La "espuma" puede ser un material polimérico o natural que comprende espuma de celda abierta y/o espuma de celda cerrada. La "espuma de celda abierta" significa que la espuma comprende una pluralidad de cámaras de aire interconectadas; la "espuma de celda cerrada" significa que la espuma comprende poros cerrados discretos. Los ejemplos de espumas incluyen, pero que no se limitan a, espumas de poliestireno, acetato de polivinilo y/o copolímeros, cloruro de polivinilo y/o copolímeros, espumas de poli(met)acrilimida, espumas de cloruro de polivinilo, espumas de poliuretano, espumas de uretano termoplásticas y espumas de poliolefina y mezclas de poliolefinas. Las espumas poliolefinicas incluyen, pero que no se limitan a, espumas de polipropileno, espumas de polietileno y espumas de acetato de etilenvinilo ("EVA"). La "espuma EVA" puede comprender espuma de celda abierta y/o espuma de celda cerrada. La espuma EVA puede incluir láminas o losas planas o espumas de EVA moldeadas, tales como las suelas de zapatos. Los diferentes tipos de espuma EVA pueden tener diferentes tipos de porosidad superficial. La espuma EVA moldeada puede comprender una superficie densa o "piel", mientras que las láminas planas o losas pueden exhibir una superficie porosa.

Los sustratos de poliuretano de acuerdo con la presente invención incluyen compuestos aromáticos, alifáticos e híbridos (ejemplos de híbridos son el poliéter de silicona o el uretano de poliéster y el uretano de carbonato de silicona) poliéster o uretano termoplástico basado en poliéter. Por "plástico" quiere decir cualquiera de los materiales sintéticos termoplásticos o termoendurecibles comunes, incluidas las olefinas termoplásticas ("TPO") tales como el polietileno y el polipropileno y sus mezclas, el uretano termoplástico, el policarbonato, el compuesto de moldeo de láminas, el compuesto de moldeo por inyección de reacción, los materiales basados en acetonitrilo, el nylon y similares. Un plástico particular es el TPO que comprende el polipropileno y el EPDM (monómero de etileno propileno dieno).

El CCA puede aplicarse a un artículo de varias maneras. En una modalidad, el CCA se produce en un sustrato y luego se elimina del sustrato y se tritura en forma de partículas, tal como en forma de escamas. El material triturado puede incorporarse como un aditivo en una composición de recubrimiento para aplicar a un artículo. Puede ser beneficioso minimizar la turbidez en una composición de recubrimiento que contiene el material triturado. Se puede lograr una turbidez reducida al reducir la diferencia en el índice de refracción entre la matriz y las partículas del CCA. Sin embargo, una reducción en la diferencia del índice de refracción generalmente reduce la intensidad de la radiación refractada. Por lo tanto, cuando se desea una turbidez mínima y se reduce la diferencia del índice de refracción, se puede mantener la intensidad aumentando el grosor del material, es decir, aumentando la cantidad de capas de partículas en la disposición, en comparación con el material en el cual los índices de refracción de la matriz y las partículas son más distintas entre sí.

Composición de Recubrimiento

En una modalidad, la composición de recubrimiento comprende un "recubrimiento duro", tal como un alcóxido. El alcóxido se puede mezclar y/o hacer reaccionar adicionalmente con otros compuestos y/o polímeros conocidos en la técnica. Particularmente adecuadas son las composiciones que comprenden siloxanos formados a partir de hidrolizar al menos parcialmente un organoalcóxido silano, tal como uno dentro de la fórmula anterior. Los ejemplos de compuestos que contienen alcóxidos adecuados y métodos para prepararlos se describen en las patentes de Estados Unidos núms. 6,355,189; 6,264,859; 6,469,119; 6,180,248; 5,916,686; 5,401,579; 4,799,963; 5,344,712; 4,731,264; 4,753,827; 4,754,012; 4,814,017; 5,115,023; 5,035,745; 5,231,156; 5,199,979; y 6,106,605

En ciertas modalidades, el alcóxido comprende una combinación de un monómero de glicidoxi[(C₁-C₃)alquil]tri(C₁-C₄)alcoxisilano y un monómero tetra(C₁-C₆)alcoxisilano. Los monómeros de glicidoxi[(C₁-C₃)alquil]tri(C₁-C₄)alcoxisilano adecuados para uso en las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen el glicidoximetiltrióxido de silano, el α-glicidoxietiltrimetoxisilano, el α-glicidoxietiltrióxido de silano, el β-glicidoxietiltrimetoxisilano, el β-glicidoxietiltrióxido de silano, el α-glicidoxipropiltrimetoxisilano, el α-glicidoxipropiltrióxido de silano, el β-glicidoxipropiltrimetoxisilano, el β-glicidoxipropiltrióxido de silano, el γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, los hidrolizados de los mismos y/o las mezclas de tales monómeros de silano. Los tetra(C₁-C₆) alcoxisilanos adecuados que pueden usarse en combinación con el glicidoxi[(C₁-C₃) alquil]tri(C₁-C₄) alcoxisilano en las composiciones de recubrimiento de la presente invención incluyen, por ejemplo, los materiales tales como el tetrametoxisilano, el tetraetoxisilano, el tetrapropoxisilano, el tetrabutoxisilano, el tetrapentiloxisilano, el tetrahexiloxisilano y las mezclas de los mismos.

En ciertas modalidades, los monómeros del glicidoxi[(C₁-C₃)alquil]tri(C₁-C₄)alcoxisilano y del tetra(C₁-C₆)alcoxisilano usados en las composiciones de recubrimiento de la presente invención están presentes en una relación en peso de glicidoxi[(C₁-C₃) alquil]tri(C₁-C₄) alcoxisilano a tetra(C₁-C₆)alcoxisilano de 0,5:1 a 100:1, tal como de 0,75:1 a 50:1 y, en algunos casos, de 1:1 a 5:1. En ciertas modalidades, el alcóxido se hidroliza al menos parcialmente antes de combinarse con otros componentes de la composición de recubrimiento, tales como las partículas que imparten color recubiertas de polímero. Tal reacción de hidrólisis se describe en la Patente de Estados Unidos Núm. 6,355,189 en la columna 3, líneas 7 a 28, cuya porción citada se incorpora en la presente descripción como referencia. En ciertas modalidades, se proporciona agua en una cantidad necesaria para la hidrólisis del(los) alcóxido(s) hidrolizable(s). Por ejemplo, en ciertas modalidades, el agua está presente en una cantidad de al menos 1,5 moles de agua por mol de alcóxido hidrolizable. En ciertas modalidades, la humedad atmosférica, si es suficiente, puede ser adecuada.

En ciertas modalidades, se proporciona un catalizador para catalizar la reacción de hidrólisis y condensación. En ciertas modalidades, el catalizador es un material ácido y/o un material, diferente del material ácido, que genera un ácido tras la exposición a la radiación actínica. En ciertas modalidades, el material ácido se elige entre un ácido orgánico, ácido inorgánico o una mezcla de los mismos. Los ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen el ácido acético, fórmico, glutárico, maleico, nítrico, clorhídrico, fosfórico, fluorhídrico, sulfúrico o las mezclas de los mismos.

Cualquier material que genere un ácido al exponerse a la radiación actínica puede usarse como catalizador de la hidrólisis y la condensación en las composiciones de recubrimiento de la presente invención, tal como un ácido de Lewis y/o un ácido de Bronsted. Los ejemplos no limitantes de los compuestos generadores de ácido incluyen las sales de onio y las sales de yodosilo, las sales aromáticas de diazonio, las sales de metalocenio, el o-nitrobenzaldehído, los polímeros de polioximetileno descritos en la patente de Estados Unidos núm. 3,991,033, los ésteres de o-nitrocarbinol descritos en la patente de Estados Unidos núm. 3,849,137, los acetales o-nitrofenílicos, sus poliésteres y los derivados con tapa terminal descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,086,210, los ésteres de sulfonato o alcoholes aromáticos que contienen un grupo carbonilo en una posición alfa o beta con respecto al grupo éster sulfonato, los derivados de N-sulfoniloxi de un amida o imida aromática, los oxima sulfonatos aromáticos, las quinonas diazidas y las resinas que contienen grupos benzoína en la cadena, tales como los descritos en la patente de Estados Unidos núm. 4,368,253. Los ejemplos de estos catalizadores ácidos activados por radiación también se describen en la patente de Estados Unidos núm. 5,451,345.

En ciertas modalidades, el compuesto generador de ácido es un fotoiniciador catiónico, tal como una sal de onio. Los ejemplos no limitantes de tales materiales incluyen las sales de diarilodonio y las sales de triarilsulfonio, las cuales están disponibles comercialmente como SarCat® CD-1012 y CD-1011 de la Sartomer Company. Otras sales de onio adecuadas se describen en la Patente de Estados Unidos núm. 5,639,802, columna 8, línea 59 a la columna 10, línea 46. Los ejemplos de tales sales de onio incluyen el tetrafluoroborato de 4,4'-dimetildifenilodonio, el hexafluoroantimonato de fenil-4-octiloxifenil fenilodonio, el hexafluoroantimonato de dodecildifenilyodonio, el [4-[(2-tetradecanol)oxi]fenil]fenil iodonimuro hexafluoroantimonato, y sus combinaciones.

La cantidad de catalizador usada en las composiciones del recubrimiento de la presente invención puede variar ampliamente y depender de los materiales particulares usados. Solo se requiere la cantidad requerida para catalizar y/o iniciar la reacción de hidrólisis y condensación, por ejemplo, una cantidad catalizadora. En ciertas modalidades, el material ácido y/o el material generador de ácido pueden usarse en una cantidad de 0,01 a 5 % en peso, basado en el peso total de la composición.

Aplicaciones

El CCA producido de acuerdo con la invención puede usarse en dispositivos de marcado, incluidos documentos de valor, artículos de fabricación y/o de empaque, y documentos de credenciales, particularmente de un dispositivo antifalsificación. Los ejemplos no limitantes de documentos de valor incluyen divisa, tarjetas de crédito, certificados de cumplimiento, artículos de colección y tarjetas comerciales, escrituras, títulos o registros (por ejemplo, automotriz), calcomanías de cumplimiento, boletos (por ejemplo, de viajes, eventos o estacionamiento), impuestos sellos, monedas, sellos postales, cheques y giros postales, papelería, boletos de lotería, fichas y/o piezas, artículos controlados (por ejemplo, evidencia), tarjetas clave, llaves, artículos de rastreo y seguimiento, y como una porción de códigos de barras. Los artículos de fabricación o empaque de los artículos de fabricación pueden incluir piezas de aeronaves, piezas de automóviles, como números de identificación de vehículos, productos farmacéuticos y productos de cuidado personal, medios grabados, ropa

5 y calzado, dispositivos electrónicos, baterías, dispositivos oftálmicos, alcohol, alimentos, tintas de impresión y consumibles de impresión, implementos de escritura, artículos de lujo como equipaje y bolsos, artículos deportivos, paquetes de software y software, sellos de manipulación, obras de arte (incluidas obras de arte originales), materiales de construcción, municiones, juguetes, combustible, equipos industriales, materiales biológicos y artículos vivos, joyas, libros, antigüedades, artículos de seguridad (por ejemplo, extintores de incendios y dispositivos de filtración), alfombras y otros muebles, productos químicos, dispositivos médicos, pinturas y revestimientos, y ventanas y transparencias. Los ejemplos de credenciales que pueden tener los CCA producidos de acuerdo con la presente invención incluyen licencias de conducir, tarjetas de identificación (gubernamentales, corporativas y educativas), pasaportes, visas, certificados de matrimonio, pulseras de hospital y diplomas. No se pretende que estos ejemplos sean limitantes y son solo una muestra de dispositivos que pueden llevar el CCA de la presente invención. Tales usos no están destinados a ser limitantes.

Además, el CCA puede producirse en forma de una película, que luego se aplica a un artículo tal como a través de un adhesivo o similar.

15 Alternativamente, el artículo en sí mismo puede servir como sustrato aplicando la disposición de partículas directamente a la carcasa del artículo (como la carcasa de dispositivos electrónicos o directamente a productos como equipos deportivos, accesorios, lentes ópticos, marcos ópticos, ropa, que incluyen zapatos y similares) y mediante el recubrimiento de la disposición con una composición de matriz que luego se cura para fijar la disposición.

20 El CCA de la presente invención puede usarse para autenticar un artículo, tal como para autenticar un documento o un dispositivo o para identificar la fuente de un producto fabricado. Un documento, como una tarjeta de seguridad, que lleve el CCA de la presente invención se consideraría auténtico si el artículo que porta el CCA exhibe sus propiedades, tal como la difracción de ciertas longitudes de onda de radiación a un nivel de intensidad particular. Una "tarjeta de seguridad" incluye documentos o dispositivos que autentican la identidad del portador del mismo o permiten el acceso a una instalación, como en forma de una insignia. La tarjeta de seguridad puede identificar al portador de la tarjeta (por ejemplo, una tarjeta de identificación con foto o un pasaporte) o puede funcionar como un documento o dispositivo que indica que el portador de la tarjeta debe tener acceso a una instalación segura. Por ejemplo, una tarjeta de seguridad que parece ser auténtica puede ser probada por tener propiedades de radiación difractante. Una tarjeta de seguridad falsificada no exhibiría esa propiedad. Igualmente, los consumidores de un artículo (como un producto farmacéutico) provisto en un empaque que porta un dispositivo antifalsificación ópticamente variable de la presente invención pueden probar la autenticidad del envase probando sus propiedades difractivas. Los empaques que no respondan adecuadamente se considerarán falsos, mientras que los empaques que exhiban la propiedad se considerarán auténticos. Otros bienes de consumo pueden incluir los CCA de la presente invención, como en la carcasa de un producto fabricado (por ejemplo, dispositivos electrónicos) o en la superficie de artículo de vestir (por ejemplo, zapatos).

35 El CCA puede estar además recubierto al menos parcialmente con una composición de recubrimiento en una estructura multicapa. En una modalidad, el CCA está recubierto con la composición de recubrimiento de "recubrimiento duro" descrita anteriormente. En otra modalidad, el CCA está recubierto con un recubrimiento antirreflectante, como en una pila antirreflectante multicapa. El recubrimiento antirreflectante puede estar formado de un material dieléctrico; por ejemplo, óxidos metálicos, como Zn_2SnO_4 , In_2SO_4 , SnO_2 , TiO_2 , In_2O_3 , ZnO , Si_3N_4 y/o Bi_2O_3 depositado por rociado.

Los siguientes ejemplos se presentan para demostrar los principios generales de la invención. La invención no debe considerarse limitada a los ejemplos específicos presentados. Todas las partes son en peso a menos que se indique de otra forma.

45 EJEMPLOS

Ejemplo 1

50 Se preparó una dispersión de partículas de poliestireno en agua mediante el siguiente procedimiento. 3,5 Gramos de bicarbonato de sodio de Aldrich Chemical Company, Inc., 3,5 g de Sipomer PAM 200 de Rhodia y 4,5 g de CD552 (monometacrilato de metoxipolietilenglicol (550)) de Sartomer, 0,1 g de estirenosulfonato de sodio (SSS) de Aldrich Chemical Company, Inc., se mezclaron con 2000 g de agua desionizada y se agregaron a un matraz de 5 litros equipado con un termopar, manto calefactor, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. La mezcla se roció con nitrógeno durante 45 minutos con agitación y luego se cubrió con nitrógeno. Después de eso, se agregó una mezcla de 300 g de monómero de estireno con agitación. La mezcla se calentó luego a 70 °C y se mantuvo constante durante 30 minutos. A continuación, se agregó persulfato de sodio de Aldrich Chemical Company, Inc. (9,6 g en 70 g de agua desionizada) a la mezcla con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 70 °C por aproximadamente 2 horas. Después de eso, se agregó una mezcla preemulsificada de 380 g de agua desionizada, 3,0 g de Reasoap SR-10 de Adeak, 270 g de estireno, 1,2 g de SSS y 0,5 g de persulfato de sodio con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 70 °C por 2 horas. Después de eso, se agregó al matraz una mezcla preemulsificada de 380 g de agua desionizada, 3,0 g de forma Reasoap SR-10 de Adeak, 135 g de estireno, 135 g de metacrilato de metilo, 9 g de dimetacrilato de etileno glicol, 1,2 g de SSS y 0,5 g de persulfato de sodio con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 70 °C por 2 horas adicionales. La dispersión resultante se filtró a través de una bolsa de filtro de una micra.

65 La dispersión polimérica se ultrafiltró adicionalmente mediante el uso de una carcasa de ultrafiltración de 10 cm (4

pulgadas) con una carcasa de ultrafiltración de 6,12 cm (2,41 pulgadas) con una membrana de fluoruro de polivinilidina de 6,12 cm (2,41 pulgadas), ambas de la PTI Advanced Filtration, Inc. Oxnard, CA y bombeado con una bomba peristáltica a un régimen de flujo de aproximadamente 170 ml por segundo. Se agregó agua desionizada (2882 g) a la dispersión después de haber eliminado 2882 g del ultrafiltrado. Este intercambio se repitió varias veces hasta que se reemplazaron 7209 g del ultrafiltrado con 7209 g de agua desionizada. Luego se eliminó el ultrafiltrado adicional hasta que el contenido de sólidos de la mezcla fue del 42,6 por ciento en peso. El material se aplicó mediante una máquina de recubrimiento por ranura de la Frontier Industrial Technology, Inc., Towanda, PA a un sustrato de tereftalato de polietileno (PET) de 0,05 mm (2 mil) de grosor y se secó a 98,9 °C (210 °F) durante 60 segundos para un grosor seco de aproximadamente 6 micras. La radiación CCA resultante difractó a 370 nm con una reflectancia del 95 % medida con un espectrofotómetro Cary 500 de la Varian, Inc. No se observaron defectos visibles para el CCA.

Ejemplo 2

Se repitió el experimento que se muestra en el Ejemplo 1, excepto que CD552 se reemplazó con CD550 (monometacrilato de metoxipolietilenglicol (350)) de la Sartomer.

La radiación del CCA resultante difractó a 423 nm con una reflectancia del 85 %. No se observaron defectos visibles para el CCA.

Ejemplo comparativo

Se preparó una dispersión de partículas de poliestireno (látex) con tensioactivo no reactivo mediante el siguiente procedimiento. El bicarbonato de sodio (2,5 g) se mezcló con 2400 g de agua desionizada, y se agregó a un hervidor de reacción de 5 litros equipado con un termopar, manto calefactor, agitador, condensador de reflujo y entrada de nitrógeno. La mezcla se roció con nitrógeno durante 30 minutos con agitación y luego se cubrió con nitrógeno. Se agregaron Aerosol MA80-I de Cytec Industries, Inc. (20 g) y 4,0 g de Brij 35 (polioxietileno (23) lauril éter), 1,0 g de SSS en 144 g de agua desionizada a la mezcla con agitación. La mezcla se calentó a aproximadamente 50 °C mediante el uso un manto calefactor. Se agregó el monómero de estireno (500 g) al hervidor de reacción con agitación. La mezcla se calentó a 65 °C. Se agregó persulfato de sodio (6 g en 100 g de agua desionizada) a la mezcla con agitación. Bajo agitación, la temperatura se mantuvo a aproximadamente 65 °C por 4 horas. Se agregó una mezcla de agua (300 g), Brij 35 (1 g), estireno (80 g), metacrilato de metilo (115 g), dimetacrilato de etileno glicol (10 g) y SSS (0,5 g) a la mezcla de reacción con agitación. La temperatura de la mezcla se mantuvo a 65 °C por aproximadamente cuatro horas adicionales. La dispersión del polímero resultante se filtró a través de una bolsa de filtro de una micra. La dispersión polimérica se ultrafiltró entonces mediante el uso de una carcasa de ultrafiltración de 10 cm (4 pulgadas) con una membrana de fluoruro de polivinilidina de 6,12 cm (2,41 pulgadas) y se bombeó mediante el uso de una bomba peristáltica a un régimen de flujo de aproximadamente 170 ml por segundo. Se agregó continuamente agua desionizada a la dispersión hasta que se reemplazaron 11,349 g de ultrafiltrado con 11,348 g de agua desionizada. Luego se eliminó el ultrafiltrado adicional hasta que el contenido de sólidos de la mezcla fue del 42,0 % en peso. El material se aplicó mediante una máquina de recubrimiento por ranura de la Frontier Industrial Technology, Inc. a un sustrato de PET de 0,05 mm (2 mil) de espesor y se secó a 82,2 °C (180 °F) por 40 segundos hasta un grosor seco de aproximadamente 10 micras. El material resultante difractó la luz a 396 nm con una reflectancia del 97,0 %. El CCA resultante tenía muchos defectos visibles, con una densidad promedio de 20 defectos por 6,45 cm (pulgada cuadrada) de película.

REIVINDICACIONES

1. Una disposición coloidal cristalina que comprende una disposición periódica ordenada de partículas poliméricas, dichas partículas cada una tiene una superficie que comprende un material polimérico y un tensioactivo reactivo unido covalentemente a las superficies de las partículas y una matriz que rodea la disposición de partículas poliméricas,
5 en donde el tensioactivo reactivo se selecciona de
 - (a) un tensioactivo reactivo que tiene un grupo reactivo en el segmento hidrófobo seleccionado de cadenas de C_{10-20} alquilo, segmentos de alquil arilo y unidades de polipropiloxi;
 - 10 (b) tensioactivos polimerizables que tienen una porción hidrófila seleccionada de un resto de sulfonato de alilamina, un resto de sulfato de alilamina y un resto de fosfato de alilamina, y una porción hidrófoba seleccionada de -R y un grupo que tiene la fórmula $RO-(CH_2CH_2O)_n-$; en donde R es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100; y
 - 15 (c) monometacrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monometacrilato de poli(etilenglicol), ésteres fosfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monometacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de aliloxipolietoxi, y fosfato de aliloxipolietoxi.
2. La disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 en donde las partículas poliméricas comprenden un polímero que consiste en poliestireno, acrílico, poliuretano, alquídico, poliéster, siloxano, polisulfuro y/o epoxi.
3. La disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 en donde las partículas poliméricas tienen una estructura unitaria.
- 25 4. La disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 1, en donde las partículas poliméricas comprenden cada una un núcleo que comprende un primer polímero y una envoltura que comprende un segundo polímero, en donde dichos primer y segundo polímeros no forman película y son diferentes entre sí.
- 30 5. La disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 1 en donde el tensioactivo reactivo comprende un grupo reactivo que se une a las partículas poliméricas en donde el grupo reactivo comprende acrilato, sulfonato de alilo, sulfato de alilo y/o fosfato de alilo.
- 35 6. La disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 5 en donde el tensioactivo reactivo comprende al menos uno de monometacrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monometacrilato de poli(propilenglicol), ésteres fosfato de monoacrilato de poli(propilenglicol), ésteres fosfato de monometacrilato de poli(etilenglicol), ésteres fosfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monometacrilato de poli(propilenglicol), sulfato de monoacrilato de poli(propilenglicol), sulfato de monometacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de aliloxipolietoxi, fosfato de aliloxipolietoxi, sulfato de aliloxipolipropiloxi y fosfato de aliloxipropiloxi.
- 40 7. Un método para preparar una disposición coloidal cristalina que comprende: dispersar un monómero en una emulsión que comprende un tensioactivo reactivo; polimerizar el monómero para producir partículas poliméricas monodispersadas, en donde el tensioactivo reactivo está unido covalentemente a las partículas poliméricas; y aplicar la dispersión a un sustrato, de manera que las partículas se autoalinean en una disposición periódica ordenada,
45 en donde el tensioactivo reactivo se selecciona de
 - (a) un tensioactivo reactivo que tiene un grupo reactivo en el segmento hidrófobo seleccionado de cadenas de C_{10-20} alquilo, segmentos de alquil arilo y unidades de polipropiloxi;
 - 50 (b) tensioactivos polimerizables que tienen una porción hidrófila seleccionada de un resto de sulfonato de alilamina, un resto de sulfato de alilamina y un resto de fosfato de alilamina, y una porción hidrófoba seleccionada de -R y un grupo que tiene la fórmula $RO-(CH_2CH_2O)_n-$; en donde R es un grupo alquilo o un grupo fenilo sustituido con alquilo en donde el grupo alquilo tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como de 10 a 18 átomos de carbono, y n es un número entero de 2 a 100; y
 - 55 (c) monometacrilato de polietilenglicol, acrilato de polietilenglicol, ésteres fosfato de monometacrilato de poli(etilenglicol), ésteres fosfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monometacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de monoacrilato de poli(etilenglicol), sulfato de aliloxipolietoxi, y fosfato de aliloxipolietoxi.
- 60 8. El método de acuerdo con la reivindicación 7 en donde las partículas poliméricas son como se especifica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2 y 3 o el tensioactivo reactivo es como se especifica de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 y 6 o en donde al menos el 30 % del tensioactivo reactivo está unido a las partículas .
- 65 9. El método de acuerdo con la reivindicación 7 que comprende además recubrir la disposición de partículas con una composición de matriz curable y curar la composición de la matriz para fijar la disposición de partículas dentro de la matriz.

- 5 10. El método de acuerdo con la reivindicación 7, en donde los monómeros de la envoltura se agregan a una dispersión de partículas del núcleo que contiene el tensioactivo reactivo, de manera que los monómeros de la envoltura se polimerizan sobre las partículas del núcleo con el agente tensioactivo reactivo unido a la envoltura, produciendo de esta manera partículas con núcleo-envoltura.
11. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde los núcleos de partículas se producen en una emulsión que contiene el tensioactivo no reactivo o el tensioactivo tanto reactivo como no reactivo.
- 10 12. El método de acuerdo con la reivindicación 10, en donde los monómeros polimerizados se reticulan y no forman película.
13. Un artículo que porta la disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 1.
- 15 14. El artículo de acuerdo con la reivindicación 13, en donde dicho artículo comprende divisa o un documento de identificación o dicha disposición coloidal cristalina comprende el empaque de dicho artículo.
15. Una película o recubrimiento que comprende la disposición coloidal cristalina de acuerdo con la reivindicación 1.