

ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901700519A1

Publication Date

20100804

Applicant

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SALERNO

Title

MANUFATTI SEMICRISTALLINI A BASE DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO
CON FASE AMORFA SOLFONATA E PROCESSI PER IL LORO OTTENIMENTO.

PROSPETTO MODULO A

DOMANDA DI BREVETTO PER INVENZIONE INDUSTRIALE

NUMERO DI DOMANDA:

SA2009A000002

DATA DI DEPOSITO:

04 FEB. 2009

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI SALERNO-VIA PONTE DON MELILLO 84084 FISCIANO-SALERNO

MANUFATTI SEMICRISTALLINI A BASE DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO CON FASE AMORFA SOLFONATA E PROCESSI PER IL LORO OTTENIMENTO

Sezione

Classe

Sottoclasse

Gruppo

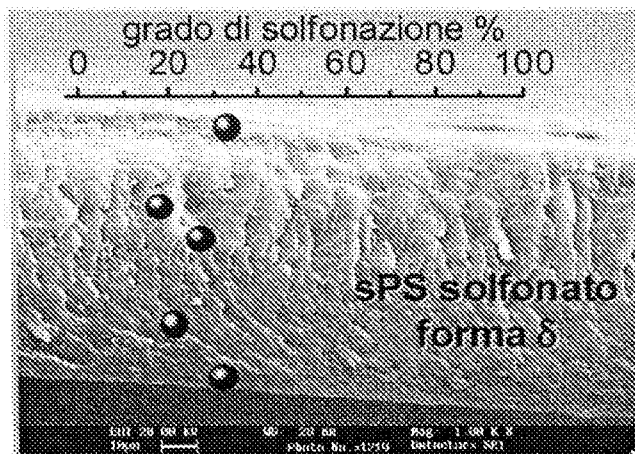
Sottogruppo

E. CLASSE PROPOSTA

Riassunto

Sono descritti materiali semicristallini a base di polistirene sindiotattico caratterizzati dalla presenza di una fase amorfa solfonata e da una fase cristallina non solfonata nonché i metodi per ottenerli. In particolare, manufatti in polistirene sindiotattico semicristallino con fase amorfa solfonata e con fase cristallina δ , sono idonei alla rapida rimozione di composti organici volatili dall'acqua e da aria umida mentre manufatti con fase cristallina β , sono utilizzabili per membrane con elevata conducibilità protonica e buone proprietà termo-meccaniche e di resistenza ai solventi e all'invecchiamento.

P. DISEGNO PRINCIPALE



FIRMA DEL / DEI
RICHIEDENTE / I



Handwritten signature

22-gennaio-2009**DESCRIZIONE**

a corredo di una domanda di brevetto per invenzione industriale dal titolo:

5 MANUFATTI SEMICRISTALLINI A BASE DI POLISTIRENE
SINDIOTATTICO CON FASE AMORFA SOLFONATA E
PROCESSI PER IL LORO OTTENIMENTO
A nome di UNIVERSITÀ DI SALERNO

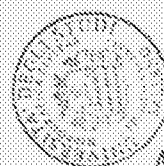
Inventori: BORRIELLO, Anna

10 AMBROSIO, Luigi
VENDITTO, Vincenzo
GUERRA, Gaetano

15 L'invenzione presentata riguarda la realizzazione di manufatti
semicristallini a base di polistirene sindiotattico, caratterizzati da un
grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione
superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di
solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al
40%. Tali manufatti quando esibiscono una forma cristallina
20 nanoporosa (δ oppure ϵ) sono idonei alla rapida rimozione di
composti organici volatili dall'acqua e da aria umida mentre quando
esibiscono la forma cristallina densa e termodinamicamente stabile
 β , sono utilizzabili per membrane con elevata conducibilità
protonica e buone proprietà termomeccaniche e di resistenza ai
25 solventi e all'invecchiamento.

L'invenzione si colloca nei campi tecnico-scientifici della
chimica industriale e dell'ingegneria, e più in particolare, nel caso di
manufatti in forma cristallina nanoporosa, nel settore dell'analisi e
separazione molecolare e controllo dell'inquinamento ambientale

30 mentre nel caso di manufatti in forma β nel settore delle membrane



Il Rettore

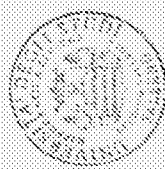
[Handwritten signature]

polielettrolitiche, ad esempio per celle a combustibile e per altre applicazioni elettrochimiche.

E' noto che il polistirene sindiotattico (sPS) è un materiale polimerico termoplastico semicristallino che presenta un polimorfismo estremamente complesso. In particolare, da processi di lavorazione da fuso si ottengono due forme cristalline (α e β) che sono caratterizzate da conformazioni di catena zig-zag planari, mentre altre tre forme cristalline (γ , δ ed ϵ) che si ottengono da processi di lavorazione da soluzione, sono caratterizzate da catene con conformazioni ad elica di tipo $s(2/1)2$.

E' ben noto che le forme cristalline δ ed ϵ sono nanoporose e si ottengono per rimozione delle molecole ospiti di bassa massa molecolare da forme co-cristalline (clatrate o intercalate). La forma δ è caratterizzata da spettri di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) presentanti riflessioni di maggiore intensità a $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ circa uguali a 8.4° , 10.6° , 13.6° , 17.2° , 20.8° , 23.6° e con il rapporto tra le intensità dei due picchi $I(8.4^\circ)/I(10.6^\circ)$ superiore a 5. La forma ϵ è caratterizzata da uno spettro di diffrazione dei raggi X presentante riflessioni di maggiore intensità a 2θ ($\text{CuK}\alpha$) circa uguali a 6.9° , 8.2° , 13.8° , 16.4° , 20.5° , 23° . Campioni che includono fasi cristalline nanoporose (δ ed ϵ) sono in grado di assorbire, da miscele liquide o gassose, nella loro fase cristallina (cioè di formare co-cristalli con) composti organici volatili, anche in condizioni di basse concentrazioni degli stessi.

E', inoltre, ben noto che le cinetiche di diffusione (assorbimento e desorbimento) dei composti organici volatili sono fortemente dipendenti dalla morfologia dei manufatti semicristallini. In particolare, polveri fini presentano cinetiche di diffusione veloci, ma presentano l'inconveniente di una scarsa maneggevolezza. D'altra parte, morfologie a bassa superficie specifica (granuli, film, lastre) sono molto più maneggevoli per processi di separazione molecolare, tuttavia presentano cinetiche di diffusione molto più lente. Recentemente sono stati descritti dei manufatti microporosi e nanoporosi a base di polistirene sindiotattico, caratterizzati da una



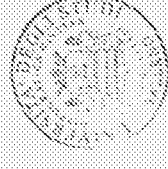
Il Rettore
[Signature]

morfologia fibrillare che presentano cinetiche di diffusione di composti organici volatili comparabili a quelle di polveri fini e nel contempo una buona maneggevolezza (PCT Int. Appl. (2005), WO 2005012402, EP1646687, US2006/0229373A1). Tuttavia tali
5 manufatti presentano lo svantaggio di densità troppo basse, tipicamente inferiori a 0.3 g/cm^3 , e pertanto presentano degli assorbimenti non soddisfacenti di molecole-ospiti per unità di volume.

E' peraltro noto che la forma β è la forma cristallina più
10 densa del polistirene sindiotattico ($d \approx 1.08 \text{ g/cm}^3$) e che, come descritto dal brevetto EP 0387608 e U.S.Pat. 5183853, presenta il vantaggio rispetto a tutte le altre forme cristalline dello stesso polimero di una più elevata resistenza ai solventi. Tale forma β è caratterizzata da spettri di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) che
15 presentano riflessioni di maggiore intensità a $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ circa uguali a 6.1° , 10.4° , 12.3° , 13.6° , 18.6° , 20.2° , 21.3° , 23.9° , 24.9° e 35° e presenta una temperatura di fusione generalmente superiore a 250°C , che per cristalli ben formati può anche superare 270°C .

Sono stati peraltro descritti (U.S.Pat.Appl. 2005/ 0031927)
20 dei processi di solfonazione di polimeri e copolimeri sindiotattici dello stirene, che prevedono il trattamento del polimero allo stato solido semicristallino e più precisamente in una forma clatrata, cioè in cui la fase cristallina sia un co-cristallo del polimero con molecole-ospiti di bassa massa molecolare. Tali processi, tuttavia,
25 presentano lo svantaggio di ridurre drasticamente ed irreversibilmente il grado di cristallinità del polimero. Infatti, il grado di cristallinità è generalmente inferiore al 15% quando il grado di solfonazione è superiore al 7% in moli e scende al di sotto di 5% per gradi di solfonazione maggiori del 10%.

30 La presente invenzione riguarda manufatti semicristallini a base di polistirene sindiotattico, caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore



Il Rettore
[Signature]

al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al 40%, nonché processi per il loro ottenimento. Tali manufatti sono ottenuti nella presente invenzione mediante processi che comprendono un

5 processo di solfonazione di manufatti solidi che presentano una fase cristallina nanoporosa oppure una fase co-cristallina clatrata e che utilizzano agenti solfonanti che non sono in grado di formare co-

cristalli con il polistirene sindiotattico, caratterizzati da volume molare superiore a 150 cm^3 e preferibilmente superiore a 180 cm^3 .

10 La presente invenzione riguarda inoltre manufatti semicristallini a base di polistirene sindiotattico, caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al

15 40%, che esibiscano una fase cristallina nanoporosa (δ oppure ε) oppure la fase cristallina di massima densità, e termodinamicamente più stabile, β , ed i processi per il loro ottenimento.

In particolare, manufatti in polistirene sindiotattico semicristallino, con fase amorfa solfonata e fase cristallina δ oppure

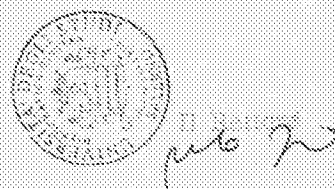
20 ε , sono idonei alla rapida rimozione di composti organici volatili dall'acqua e da aria umida, anche mantenendo densità superiori ad 1 g/cm^3 , e pertanto presentano degli elevati assorbimenti di molecole-ospiti per unità di volume. D'altro canto, manufatti in polistirene sindiotattico semicristallino, con fase amorfa solfonata e fase

25 cristallina β , sono utilizzabili per membrane con elevata conducibilità protonica e buone proprietà termomeccaniche e di resistenza ai solventi e all'invecchiamento.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA

La presente invenzione riguarda manufatti semicristallini a base di

30 polistirene sindiotattico, caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore

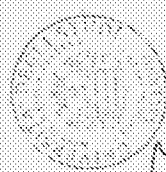


al 30% e preferibilmente superiore al 40%, nonché processi per il loro ottenimento.

Per polistirene sindiotattico (sPS) si intende il polimero in cui la struttura sindiotattica sia presente per almeno lunghi tratti di catena, in modo tale da consentire cristallizzazione nella forma nanoporosa. Tale polimero si ottiene, ad esempio secondo il metodo descritto nella domanda di brevetto **Europeo N° 0271875-** Himont Italia. Sono inoltre compresi nella definizione copolimeri dello stirene, dotati di microstruttura prevalentemente sindiotattica e cristallizzabili nella forma cristallina nanoporosa, con olefine $\text{CH}_2=\text{CH-R}$, in cui R è un alchil-arile o un arile sostituito contenenti 6-20 atomi di carbonio, o con altri monomeri etilenicamente insaturi copolimerizzabili.

Il grado di cristallinità è espresso in percento in peso di fase cristallina e può essere determinato mediante metodi basati sulla spettroscopia infrarossa, così come descritto ad esempio nel lavoro, P.Musto, S.Tavone, G.Guerra, C.De Rosa *J.Polym.Sci., Polym.Phys.Ed.*, 1997, 35, 1055, per campioni che presentano fasi cristalline trans-planari (α e β) e nel lavoro A.R. Albunia, P. Musto, G. Guerra *Polymer* **2006**, 47, 234-242, per campioni che presentano fasi cristalline elicoidali (γ , δ , ϵ). Per campioni che non presentino orientazione molecolare, il grado di cristallinità può essere facilmente valutato anche dai profili di diffrazione dei raggi X, mediante il classico metodo di Hermans e Weidinger. Secondo tale metodo il grado di cristallinità è dato dal rapporto tra le aree dei picchi dovuti alla diffrazione della fase cristallina e l'area della diffrazione totale.

Il grado di solfonazione è espresso come moli di gruppi solfonici per mole di unità monomerica e può essere determinato, ad esempio, mediante analisi elementare effettuata su manufatti che abbiano subito il processo di solfonazione, seguito da lavaggio per la



Il Rettore

[Signature]

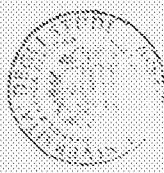
rimozione di sottoprodotti e di eventuali agenti solfonanti non reagiti.

Il principale vantaggio dei nuovi manufatti è che presentano una fase amorfa altamente idrofila ed una fase cristallina essenzialmente inalterata ed idrofoba, anche a seguito di assorbimento di acqua fino a saturazione della fase amorfa. Nel caso in cui la fase cristallina sia una fase cristallina nanoporosa (δ oppure ϵ), ciò consente di ottenere delle cinetiche di assorbimento di composti organici volatili nella fase cristallina, comparabili a quelle di polveri fini e nel contempo una buona maneggevolezza ed una densità anche superiore ad 1g/cm^3 . Nel caso in cui la fase cristallina sia la fase densa β , ciò consente di ottenere membrane con elevata conducibilità protonica e buone proprietà termomeccaniche e di resistenza ai solventi e all'invecchiamento.

Tali manufatti sono ottenuti nella presente invenzione mediante processi che comprendono i seguenti stadi:

A) preparazione di un manufatto semicristallino a base di polistirene sindiotattico della morfologia desiderata, che contenga la forma cristallina nanoporosa δ oppure una forma co-cristallina, preferibilmente clatrata, tra il polistirene sindiotattico ed un composto di bassa massa molecolare;

B) solfonazione di tale manufatto semicristallino, mediante un agente solfonante che non sia in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, cioè caratterizzato da volume molare superiore a 150 cm^3 e preferibilmente superiore a 180 cm^3 . Tale processo di solfonazione può essere effettuato mediante trattamenti con agente solfonante puro o con sue soluzioni in solventi in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, quali ad esempio il cloroformio, il cloruro di metilene, il toluene o xilene, nell'intervallo di temperatura compreso tra 0°C e 100°C e preferibilmente tra temperatura ambiente e 80°C , per un tempo compreso tra 1min e 24 ore.



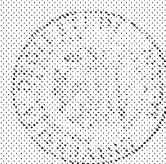
Handwritten signature

Manufatti semicristallini solfonati nella sola fase amorfa ϵ che esibiscono le fasi cristalline nanoporose (δ oppure ϵ) si possono ottenere facendo seguire agli stadi A e B un terzo stadio C', che comprende un processo di estrazione con molecole capaci di essere degli ospiti temporanei e volatili delle forme cristalline nanoporose del polistirene, quali ad esempio, l'acetone, l'acetonitrile o l'anidride carbonica. Tale stadio C' consente la rimozione di composti di bassa massa molecolare dal polimero e soprattutto di molecole-ospiti della fase co-cristallina.

Manufatti semicristallini solfonati nella sola fase amorfa ϵ che esibiscono la fase cristallina β si possono ottenere facendo seguire agli stadi A e B un terzo stadio C'', che comprende trattamenti termici a temperature nell'intervallo 180-270°C e preferibilmente nell'intervallo 200-250°C, purché la temperatura di ricottura sia raggiunta bruscamente.

La forma cristallina nanoporosa δ dell'sPS, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto **italiano N. RM94A000030**, è caratterizzata da uno spettro di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) presentante riflessioni di maggiore intensità a $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ circa uguali a 8.4°, 10.6°, 13.3°, 16.8°, 20.7°, 23.5° e con il rapporto tra le intensità dei due picchi $I(8.4^\circ)/I(10.6^\circ)$ superiore a 5. Manufatti in forma δ si ottengono preferibilmente per lavaggio con opportuni solventi, o in flusso di gas, di manufatti in forma co-cristallina e solventi utilizzabili per il lavaggio sono, ad esempio, l'acetone l'acetonitrile ed il biossido di carbonio in condizioni supercritiche.

La forma cristallina nanoporosa ϵ dell'sPS, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto **italiano N.SA2006A000022** e nel brevetto **internazionale PCT/IB2007/053332**, è caratterizzata da uno spettro di diffrazione dei raggi X presentante riflessioni di maggiore intensità a 2θ ($\text{CuK}\alpha$) circa uguali a 6.9°, 8.2°, 13.8°, 16.4°, 20.5°, 23°. Manufatti in forma ϵ si ottengono preferibilmente per lavaggio con opportuni solventi, o in flusso di gas, di manufatti



Il Rettore

[Handwritten signature]

in forma co-cristallina con cloroformio, ottenuti per trattamento con cloroformio di manufatti a base di s-PS contenenti la fase cristallina γ .

5 Con riferimento allo stadio B, agenti solfonanti con volume molare superiore a 150 cm^3 sono ad esempio i solfati di acidi carbossilici saturi ed insaturi, quali ad esempio gli acidi a catena idrocarburica con almeno otto atomi di carbonio e preferibilmente con almeno dodici atomi di carbonio, come nel caso degli acidi ottanoico, decanoico, laurico, miristico, palmitico, stearico.

10 Con riferimento allo stadio C", la forma cristallina β dell'sPS, come descritto ad esempio nel lavoro a stampa De Rosa, Rapacciuolo, Guerra, Petraccone, Corradini *Polymer*, 1992, 33, 1423, è caratterizzata da uno spettro di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) presentante riflessioni di maggiore intensità a $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ circa
15 uguali a 6.1° , 10.4° , 12.3° , 13.6° , 18.6° , 20.2° , 21.3° , 23.9° , 24.9° , 35° .

A scopo illustrativo e non limitativo, sono descritti di seguito alcuni esempi di manufatti e processi scopo dell'invenzione.

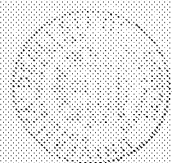
20 **Esempio 1:**

Si utilizza polistirene sindiotattico (sPS) prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101.

25 Circa 0.35 g di granuli di sPS sono stati immersi in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.3 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 48 ore a 20°C e per ulteriori 10 ore a 40°C .

I granuli solfonati, così come ottenuti dal processo di solfonazione, vengono trattati con acetonitrile puro per otto ore. A seguito del trattamento di estrazione con acetonitrile il contenuto di molecole di
30 bassa massa molecolare presente nei granuli è inferiore all'1% in peso.

Il grado di solfonazione di tali granuli, valutato attraverso le tecniche di microanalisi chimica (EDS, Energy dispersive X-ray



Il giorno
no 17

spectroscopy) associate alla microscopia elettronica a scansione (SEM), varia all'interno del materiale così come mostrato in Figura 1. Nella figura è riportata l'immagine SEM della sezione di un granulo solfonato, sovrapposta all'immagine è riportato il valore del grado di solfonazione, valutato con le tecniche EDS, che diminuisce lungo la sezione del granulo per distanze via via crescenti dalla superficie. In particolare il grado di solfonazione è superiore al 5% nel guscio esterno per uno spessore di circa 100 μm .

I granuli solfonati ottenuti dal processo di estrazione includono la fase cristallina nanoporosa, così come indicato dal profilo di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) mostrato in Figura 2. In tale profilo infatti sono presenti riflessioni di maggiore intensità a $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ circa uguali a 8.4° , 10.6° , 13.3° , 16.8° , 20.7° , 23.5° e un rapporto tra le intensità dei due picchi $I(8.4^\circ)/I(10.6^\circ)$ superiore a 15, tipici della forma nanoporosa del sPS.

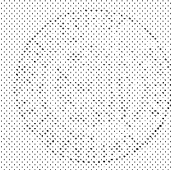
Il grado di cristallinità, valutato dal rapporto tra le aree dei picchi cristallini e l'area della diffrazione totale, è circa uguale al 35%.

Esempio 2:

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Un film dello spessore di circa 80 μm è ottenuto mediante processo di colata da una soluzione in cloroformio contenente lo 0.5% in peso di polimero.

Circa 0.055g di tale film è stato immerso in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.14 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 4 ore a 40°C .

Il film così come ottenuto dal processo di solfonazione è sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche a $T = 45^\circ\text{C}$ e $P = 200$ bar per un tempo complessivo di 300 minuti. A seguito del trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche il film presenta un contenuto di molecole di bassa massa molecolare inferiore all'1% in peso.



Il Rettore
[Signature]

Il film solfonato così come ottenuto dal processo di estrazione presenta un grado di solfonazione, valutato attraverso le tecniche di microanalisi chimica (EDS), circa costante per l'intero spessore, e circa uguale al 26% (Figura 3A). In figura è riportata un'immagine SEM della sezione del film, sovrapposta all'immagine è riportato il valore del grado di solfonazione, valutato con le tecniche EDS, lungo tutta la sezione del film.

Il film solfonato, così come ottenuto dal processo di estrazione, include la fase cristallina nanoporosa, come verificabile dall'analisi della relativa figura di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$), non riportata, in cui sono presenti riflessioni di maggiore intensità a $2\theta_{\text{CuK}\alpha}$ circa uguali a 8.4° , 10.6° , 13.3° , 16.8° , 20.7° , 23.5° e un rapporto tra le intensità dei due picchi $I(8.4^\circ)/I(10.6^\circ)$ superiore a 15, entrambe caratteristiche tipiche della forma nanoporosa del sPS.

Il grado di cristallinità di tale film, determinato mediante metodi basati sulla spettroscopia infrarossa, è di circa il 30%.

Esempio comparativo:

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Un film dello spessore di circa $150\ \mu\text{m}$ è ottenuto mediante processo di colata da una soluzione in cloroformio contenente lo 0.5% in peso di polimero.

Tale film è sottoposto a un processo di ricottura, ottenuto mediante il trattamento in forno, preventivamente riscaldato a 230°C , per 30 minuti, a seguito del quale esibisce la fase cristallina β .

Circa 0.123 g di tale film in forma β è immerso in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.32 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 18 ore a 40°C .

Il film così come ottenuto dal processo di solfonazione è sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche a $T = 45^\circ\text{C}$ e $P = 200\ \text{bar}$ per un tempo complessivo di 300 minuti.



Il film dopo la procedura di estrazione si presenta ancora in fase cristallina β . In figura 3B, viene mostrata l'immagine SEM della sezione di tale film, sovrapposta all'immagine è riportato il valore del grado di solfonazione valutato con le tecniche EDS, per tutta la sezione del film. Il grado di solfonazione di tale film in forma β risulta elevato solo sulla superficie, mentre è trascurabile all'interno del film in ogni punto a profondità maggiore di 30 μm .

Esempio 3:

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Un film di spessore di 50 μm , è ottenuto mediante processo di colata da una soluzione in cloroformio contenente lo 0.5% in peso di polimero.

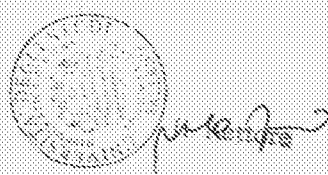
Circa 0.055g di tale film è stato immerso in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.14 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 4 ore a 40°C.

Il film così come ottenuto dal processo di solfonazione è sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche a $T = 45^\circ\text{C}$ e $P = 200$ bar per un tempo complessivo di 300 minuti.

Il grado solfonazione di tale film, determinato mediante analisi elementare, risulta del 30%.

Lo spettro di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) di tale film solfonato (figura 4A) mostra chiaramente un intenso picco a $2\theta_{\text{CuK}\alpha} \approx 8.4^\circ$ che indica chiaramente la presenza della fase cristallina nanoporosa δ . Il grado di cristallinità, determinato mediante il metodo basato sulla spettroscopia infrarossa, è circa pari al 23%.

Tale film è immerso in acqua distillata fino a che l'assorbimento d'acqua all'interno del film non raggiunga il valore d'equilibrio (circa il 50% in peso). Lo spettro di diffrazione dei raggi X, relativo al film solfonato, dopo l'assorbimento di acqua, mostra, oltre ad un largo alone amorfo dovuto all'assorbimento di acqua, ancora ben



riconoscibile il picco della forma cristallina nanoporosa a $2\theta_{CuK\alpha} \approx 8.4^\circ$.

In figura 4C è mostrato lo spettro di diffrazione dei raggi X dello stesso film solfonato in forma nanoporosa dopo aver subito la procedura di assorbimento/desorbimento di acqua. Tale profilo di diffrazione risulta del tutto simile a quello di figura 4A, relativo allo stesso film prima della procedura di assorbimento di acqua. Si osserva quindi che procedure di assorbimento/desorbimento di acqua non riducono la cristallinità dei film solfonati nella fase amorfa.

Esempio 4:

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Tre differenti film sono ottenuti mediante processo di colata da soluzioni in cloroformio contenenti lo 0.5% in peso di polimero.

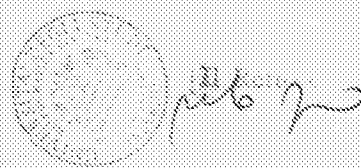
Il *film a* è solfonato con la seguente procedura: circa 0.055 g di film, di spessore di $\approx 50 \mu\text{m}$, sono immersi in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.14 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 4 ore a 40°C .

Il *film b* è solfonato con la seguente procedura: circa 0.073 g di film, di spessore di $\approx 50 \mu\text{m}$, sono immersi in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.19 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 1 ora a 40°C .

I *film a* e *b* mostrano un grado solfonazione, determinato mediante analisi elementare, rispettivamente del 15% e del 5.3%.

Il *film c*, con un peso di circa 0.063 g e uno spessore di $\approx 50 \mu\text{m}$, non viene solfonato.

Sia i *film a* e *b*, ottenuti dal processo di solfonazione, sia il *film c* non solfonato, sono sottoposti a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche a $T = 45^\circ\text{C}$ e $P = 200 \text{ bar}$ per un tempo complessivo di 300 minuti.



Tutti i film sottoposti al processo di estrazione, includono la fase cristallina nanoporosa δ . Le figure di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) di tali film risultano analoghe a quelle osservate per i granuli solfonati dell'esempio 1. Il grado di cristallinità, determinato
 5 mediante metodi basati sulla spettroscopia infrarossa, è pari al 30% e 40% per i *film a* e *b* con gradi di solfonazione rispettivamente del 15% e del 5.3%, mentre per il *film c* non solfonato è pari al 43%.

Tali film vengono immersi in una soluzione acquosa contenente 1,2-dicloroetano (DCE) in concentrazione diluita (50 ppm) e
 10 l'assorbimento di DCE viene monitorato, attraverso la spettroscopia infrarossa così come descritto ad esempio nel lavoro: Musto, P.; Manzari, M.; Guerra, G. *Macromolecules* **1999**, *32*, 2770, fino a che l'assorbimento di DCE all'interno dei film non raggiunga il valore di equilibrio.

15 L'assorbimento di DCE all'equilibrio per i tre film con grado di solfonazione di 0, 5.3% e 15% è rispettivamente di 5%, 4.8%, 4.6% in peso.

In figura 5 sono confrontate le cinetiche di assorbimento di DCE, da soluzione acquosa contenente 50 ppm di DCE, dei *film a* e *b*
 20 solfonati con quella del *film c* non solfonato. I dati di assorbimento di DCE sono riportati, in figura 5, per ogni film analizzato, in funzione della radice quadrata del tempo normalizzata rispetto allo spessore del film. Riportando in questo modo i dati cinetici, le curve cinetiche di assorbimento di DCE nella fase nanoporosa δ risultano
 25 assumere un andamento che rispetta il modello cinetico di Fick. Applicando tale modello, la diffusività apparente del DCE all'interno dei film solfonati può essere ricavata direttamente dalla pendenza del primo tratto della curva cinetica. Le diffusività
 30 apparenti misurate nei film solfonati risultano essere di 10 (nel caso del *film b* con grado di solfonazione 5.3%) e di 70 (nel caso del *film a* con grado di solfonazione 15%) volte più elevate che nel *film c* non solfonato.



Esempio 5:

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Un film di spessore di circa 150 μm , è
 5 ottenuto mediante un processo di colata da una soluzione in cloroformio contenente lo 0.5% in peso di polimero.

Circa 0.100 g di tale film è immerso in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.26 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 4 ore a 40 °C.

10 Il film così come ottenuto dal processo di solfonazione è sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche a $T= 45\text{ °C}$ e $P= 200\text{ bar}$ per un tempo complessivo di 300 minuti.

15 Il grado solfonazione di tale film, determinato mediante analisi elementare, è del 30%.

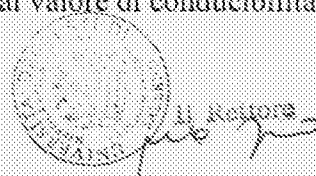
Il film solfonato, così come ottenuto dal processo d'estrazione, è sottoposto a ricottura in forno, preventivamente riscaldato a 230 °C, per 30 minuti.

20 Il film solfonato, a seguito del trattamento di ricottura, esibisce la fase cristallina β , così come verificabile dall'analisi delle relative figure di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$). Il grado di cristallinità valutato da spettri FTIR è superiore al 30%.

Tale film solfonato in forma β viene suddiviso in due differenti frazioni.

25 Su di una frazione è stata valutata, mediante test di Fenton, la resistenza all'ossidazione. Per l'esecuzione di tale test il film è immerso per 30 minuti in una soluzione acquosa al 3% di acqua ossigenata, contenente 20 ppm di solfato ferrico, riscaldata a 80°C.

30 Il film così trattato è lavato in acqua distillata e la sua conducibilità protonica testata a 31.5 °C in acqua liquida. Il valore di conducibilità osservato ($42 \pm 1\text{ mS/cm}$) per tale frazione del film solfonato in forma β non si discosta di molto dal valore di conducibilità osservato



per la frazione del film non sottoposta a test di Fenton (43 ± 1 mS/cm). Inoltre, la frazione film solfonato in forma β che è stato sottoposto a test di Fenton non presenta perdite in peso a seguito del test.

5

Esempio 6

Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Un film dello spessore di circa 70 μm , è ottenuto mediante un processo di colata da una soluzione in
10 cloroformio contenente lo 0.5% in peso di polimero.

Circa 0.134 g di film sono immersi in una soluzione di 40 ml di cloroformio contenente 0.69 ml di lauroyl solfato come agente solfonante per 8 ore a 50 °C.

15

Il film così come ottenuto dal processo di solfonazione è sottoposto a trattamento di estrazione con anidride carbonica in condizioni supercritiche a $T = 45$ °C e $P = 200$ bar per un tempo complessivo di 300 minuti. Il grado solfonazione di tale film, determinato mediante analisi elementare, risulta essere di $\approx 50\%$.

20

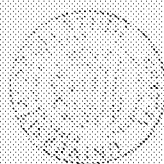
Il film solfonato, così come ottenuto dal processo di estrazione include la fase cristallina nanoporosa δ e presenta un grado di cristallinità, determinato mediante il metodo basato sulla spettroscopia infrarossa, superiore al 30%.

25

Tale film solfonato in forma nanoporosa δ , è sottoposto a test indiretto di citotossicità mediante un saggio di proliferazione cellulare (Alamar Blue Assay, Biosource) attraverso cui viene osservata la variazione della vitalità delle cellule nel tempo.

30

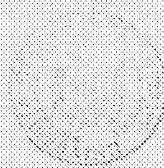
In figura 6 è riportato il grafico di confronto tra la vitalità delle colture cellulari su di un terreno nel quale è stato precedentemente immerso per tre giorni il film solfonato ed il controllo. Il monitoraggio della vitalità cellulare è stato eseguito a 24, 48 e 72 ore dalla semina, con test di Alamar blue.



Il Rettore

[Handwritten signature]

L'equivalenza dei risultati fra il terreno trattato con il film di sPS solfonato ed il controllo sta ad indicare la completa non citotossicità del materiale solfonato.

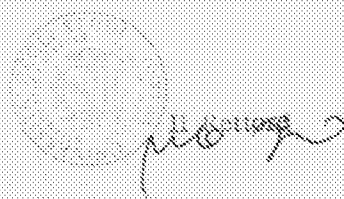


Il Rettore

pro no

RIVENDICAZIONI

1. Produzione di manufatti semicristallini a base di polistirene sindiotattico, caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al 40%.
2. Produzione di manufatti, come dalla rivendicazione 1, in cui il polistirene sindiotattico è nella forma cristallina nanoporosa δ .
3. Produzione di manufatti, come dalla rivendicazione 1, in cui il polistirene sindiotattico è nella forma cristallina nanoporosa ϵ .
4. Produzione di manufatti, come dalla rivendicazione 1, in cui il polistirene sindiotattico è nella forma cristallina β .
5. Processo per l'ottenimento di manufatti, come dalla rivendicazione 2, che comprenda i seguenti stadi: A) preparazione di un manufatto semicristallino a base di polistirene sindiotattico della morfologia desiderata, che contenga la forma cristallina nanoporosa δ oppure una delle corrispondenti forme co-cristalline con composti di bassa massa molecolare; B) solfonazione di tale manufatto semicristallino, mediante trattamenti con un agente solfonante che non sia in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, cioè caratterizzato da volume molare superiore a 150 cm³ e preferibilmente superiore a 180 cm³, dove tale agente solforante sia puro o disciolto in solventi in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, quali ad esempio il cloroformio, il cloruro di metilene, il toluene o xilene, e dove tali trattamenti siano condotti nell'intervallo di temperatura compreso tra 0°C e 100°C e preferibilmente tra temperatura ambiente e 80°C, per un tempo compreso tra 1 min e 24 ore; C) un processo di estrazione con molecole capaci di essere degli ospiti temporanei e volatili della forma δ del polistirene, quali ad esempio, l'acetone, l'acetonitrile o



l'anidride carbonica, che consente la rimozione di composti di bassa massa molecolare e di molecole-ospiti della fase co-cristallina.

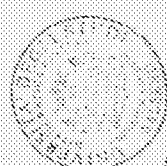
5 6. Processo per l'ottenimento di manufatti, come dalla rivendicazione 3, che comprenda i seguenti stadi: A) preparazione di un manufatto semicristallino a base di polistirene sindiotattico della morfologia desiderata, che contenga la forma cristallina nanoporosa e oppure una delle corrispondenti forme co-cristalline con un composto di bassa massa molecolare; B) solfonazione di tale manufatto semicristallino, mediante trattamenti con un agente solfonante che non sia in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, cioè caratterizzato da volume molare superiore a 150 cm^3 e preferibilmente superiore a 180 cm^3 , dove tale agente solforante sia puro o disciolto in solventi in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, quali ad esempio il cloroformio, il cloruro di metilene, il toluene o xilene, e dove tali trattamenti siano condotti nell'intervallo di temperatura compreso tra 0°C e 100°C e preferibilmente tra temperatura ambiente e 80°C , per un tempo compreso tra 1min e 24 ore; C) un processo di estrazione con molecole capaci di essere degli ospiti temporanei e volatili della forma δ del polistirene, quali ad esempio, l'acetone, l'acetonitrile o l'anidride carbonica, che consente la rimozione di composti di bassa massa molecolare e di molecole-ospiti della fase co-cristallina.

10

15

20

25 7. Processo per l'ottenimento di manufatti, come dalla rivendicazione 4, che faccia seguire agli stadi A e B, indicati nelle rivendicazioni 5 e 6, uno stadio C'' che comprende trattamenti termici a temperature nell'intervallo $180\text{-}270^\circ\text{C}$ e preferibilmente nell'intervallo $200\text{-}250^\circ\text{C}$, purché la temperatura di ricottura sia raggiunta bruscamente.



Il Rettore
[Signature]

NUOVE RIVENDICAZIONI

- 1.** Processo per l'ottenimento di manufatti, a base di polistirene sindiotattico caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al 40%, in cui il polistirene sindiotattico è nella forma cristallina nanoporosa δ , che comprenda i seguenti stadi: **A)** preparazione di un manufatto semicristallino a base di polistirene sindiotattico della morfologia desiderata, che contenga la forma cristallina nanoporosa δ oppure una delle corrispondenti forme co-cristalline con composti di bassa massa molecolare; **B)** solfonazione di tale manufatto semicristallino, mediante trattamenti con un agente solfonante che non sia in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, cioè caratterizzato da volume molare superiore a 150 cm^3 e preferibilmente superiore a 180 cm^3 , dove tale agente solforante sia puro o disciolto in solventi in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, quali ad esempio il cloroformio, il cloruro di metilene, il toluene o xilene, e dove tali trattamenti siano condotti nell'intervallo di temperatura compreso tra 0°C e 100°C e preferibilmente tra temperatura ambiente e 80°C , per un tempo compreso tra 1min e 24 ore; **C)** un processo di estrazione con molecole capaci di essere degli ospiti temporanei e volatili della forma δ del polistirene, quali ad esempio, l'acetone, l'acetonitrile o l'anidride carbonica, che consente la rimozione di composti di bassa massa molecolare e di molecole-ospiti della fase co-cristallina.
- 2.** Processo per l'ottenimento di manufatti, a base di polistirene sindiotattico caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al 40%, in cui il polistirene sindiotattico è nella forma cristallina nanoporosa ϵ , che comprenda i seguenti stadi: **A)** preparazione di un manufatto semicristallino a base di polistirene sindiotattico della morfologia desiderata, che contenga la forma cristallina nanoporosa ϵ oppure una delle corrispondenti forme co-cristalline con un composto di bassa massa molecolare; **B)** solfonazione di tale manufatto semicristallino, mediante trattamenti con un agente solfonante che non sia in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico, cioè caratterizzato da volume molare superiore a 150 cm^3 e preferibilmente superiore a 180 cm^3 , dove tale agente solforante sia puro o disciolto in solventi in grado di formare co-cristalli con il polistirene sindiotattico,



quali ad esempio il cloroformio, il cloruro di metilene, il toluene o xilene, e dove tali trattamenti siano condotti nell'intervallo di temperatura compreso tra 0°C e 100°C e preferibilmente tra temperatura ambiente e 80°C, per un tempo compreso tra 1min e 24 ore; **C)** un processo di estrazione con molecole capaci di essere degli ospiti temporanei e volatili della forma δ del polistirene, quali ad esempio, l'acetone, l'acetonitrile o l'anidride carbonica, che consente la rimozione di composti di bassa massa molecolare e di molecole-ospiti della fase co-cristallina.

3. Processo per l'ottenimento di manufatti, a base di polistirene sindiotattico caratterizzati da un grado di cristallinità superiore al 10% e da un grado di solfonazione superiore al 5% e tali che la somma dei gradi di cristallinità e di solfonazione sia superiore al 30% e preferibilmente superiore al 40%, in cui il polistirene sindiotattico è nella forma cristallina β , che faccia seguire agli stadi A e B, indicati nelle rivendicazioni 5 e 6, uno stadio **C"** che comprende trattamenti termici a temperature nell'intervallo 180-270°C e preferibilmente nell'intervallo 200-250°C, purché la temperatura di ricottura sia raggiunta bruscamente.

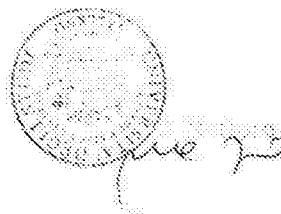


IL RETTORE

A handwritten signature in black ink, appearing to be "M. R. Rector", written over the printed text "IL RETTORE".

CLAIMS

1. Production of semicrystalline materials based on syndiotactic polystyrene, characterized by a degree of crystallinity higher than 10% and by a degree of sulfonation higher than 5% and such as the summation of the degrees of crystallinity and sulfonation is higher than 30% and preferably higher than 40%.
5
2. Production of materials according to claim 1, in which syndiotactic polystyrene is in the nanoporous δ crystalline form.
3. Production of materials according to claim 1, in which syndiotactic polystyrene is in the nanoporous ϵ crystalline form.
10
4. Production of materials according to claim 1, in which syndiotactic polystyrene is in the β crystalline form.
5. A process for the manufacture of materials according to claim 2, comprising the following steps: **A)** preparation of a semicrystalline material based on syndiotactic polystyrene having the desired morphology and exhibiting the nanoporous δ crystalline form or a corresponding co-crystalline form with a low molecular mass compound; **B)** sulfonation of such semicrystalline material, by treatments with a sulfonating agent that is unsuitable to form co-crystals with syndiotactic polystyrene, that is characterized by a molar volume higher than 150 cm³ and preferably higher than 180 cm³, such sulfonating agent being pure or dissolved in solvents suitable to form co-crystals with syndiotactic polystyrene, such as for instance chloroform, methylene chloride, toluene or xylene, such treatments being in the temperature range 0°-100°C and preferably in the range 20°- 80°C and for a time in the range between 1min e 24 hours; **C)** an extraction process with molecules suitable temporary guests of the δ form of syndiotactic polystyrene, such as for instance acetone, acetonitrile or carbon dioxide, which allow the removal of low molecular mass compounds and of guest molecules from the co-crystalline phase.
15
20
25
30

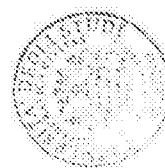


6. A process for the manufacture of materials according to claim 3, comprising the following steps: **A)** preparation of a semicrystalline material based on syndiotactic polystyrene having the desired morphology and exhibiting the nanoporous α crystalline form or a corresponding co-crystalline form with a low molecular mass compound; **B)** sulfonation of such semicrystalline material, by treatments with a sulfonating agent that is unsuitable to form co-crystals with syndiotactic polystyrene, that is characterized by a molar volume higher than 150 cm^3 and preferably higher than 180 cm^3 , such sulfonating agent being pure or dissolved in solvents suitable to form co-crystals with syndiotactic polystyrene, such as for instance chloroform, methylene chloride, toluene or xylene, such treatments being in the temperature range $0^\circ\text{--}100^\circ\text{C}$ and preferably in the range $20^\circ\text{--}80^\circ\text{C}$ and for a time in the range between 1 min e 24 hours; **C)** an extraction process with molecules suitable temporary guests of the δ form of syndiotactic polystyrene, such as for instance acetone, acetonitrile or carbon dioxide, which allow the removal of low molecular mass compounds and of guest molecules from the co-crystalline phase.
7. A process for the manufacture of materials according to claim 4, where after the A e B steps, as indicated in claims 5 and 6, follows a step **C''** comprising thermal treatments in the temperature range $180\text{--}270^\circ\text{C}$ and preferably in the range $200\text{--}250^\circ\text{C}$, provide that this annealing temperature is reached suddenly.





Figura 1



Il Rettore
mo

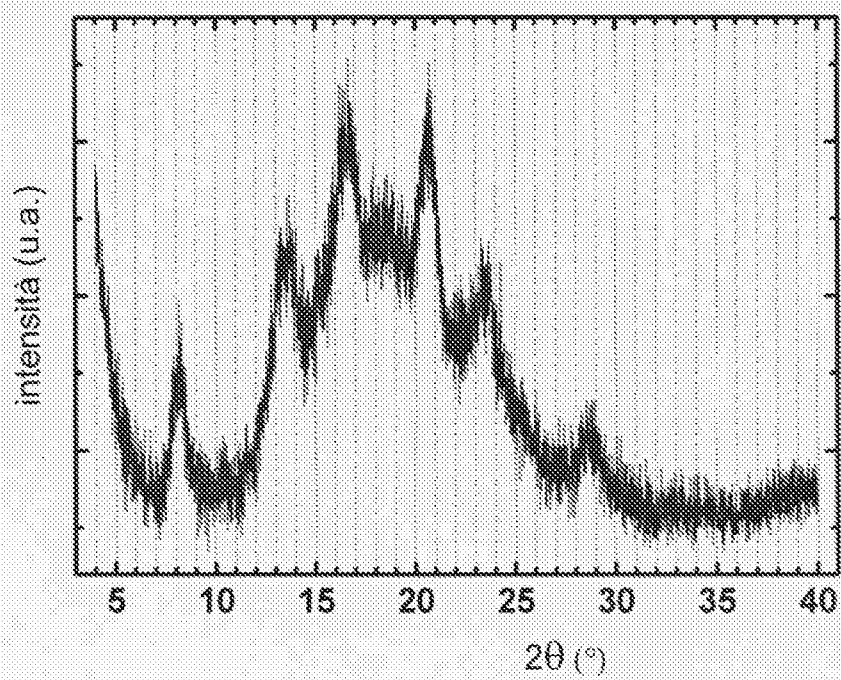
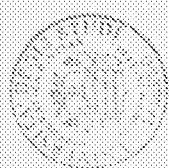


Figura 2



11/10/2008
M. R.

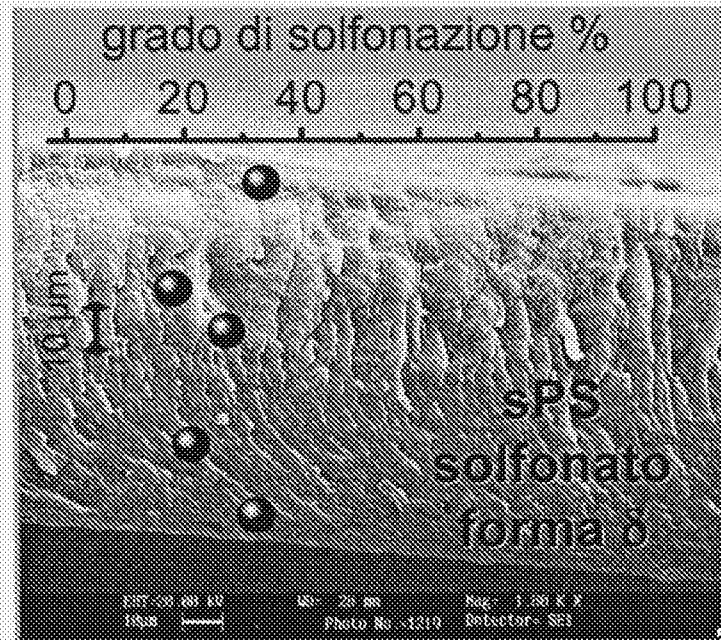
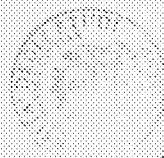


Figura 3A



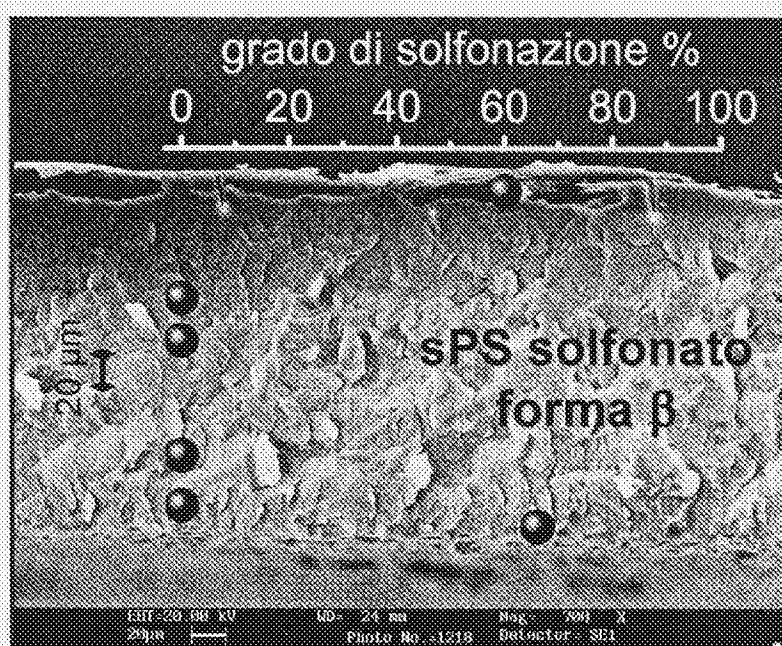
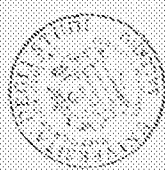


Figura 3B



file 70

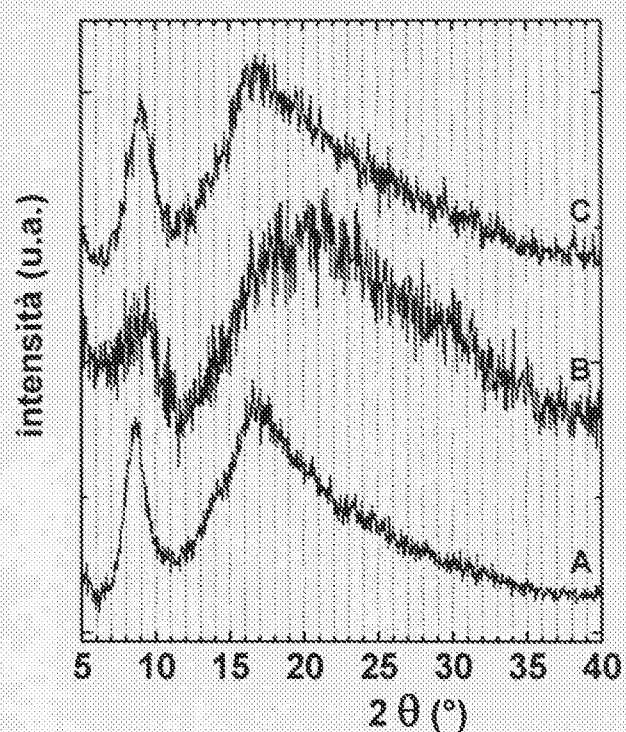
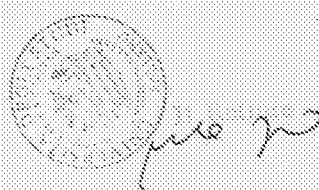


Figura 4



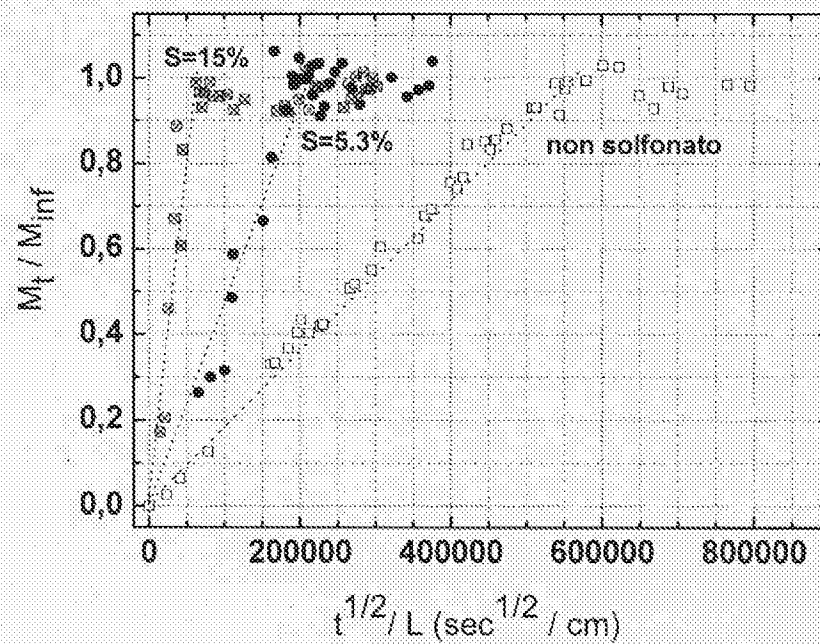
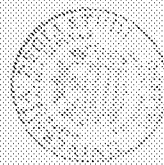


Figura 5



file 70

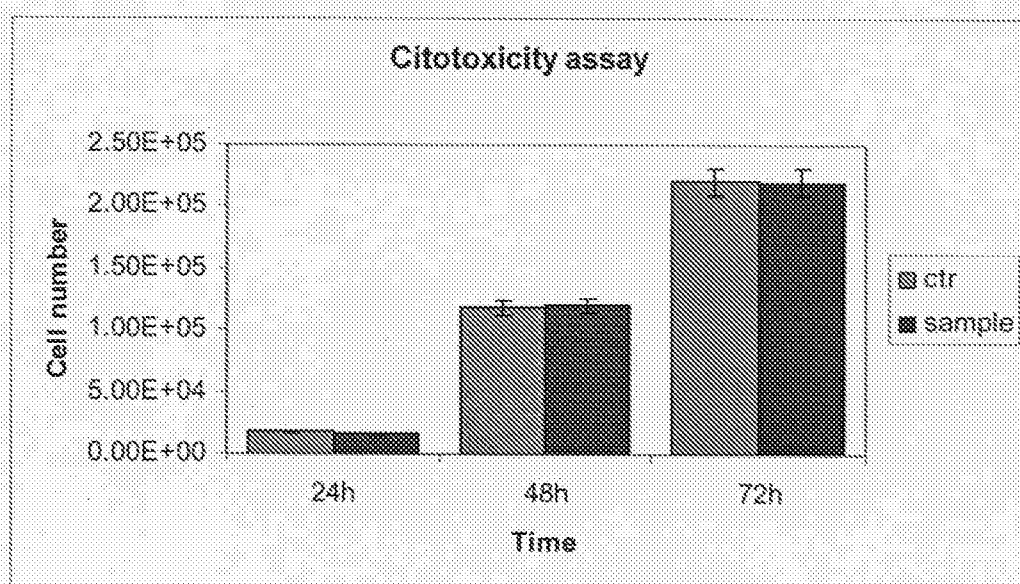


Figura 6

ms 72