



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102009901758864
Data Deposito	12/08/2009
Data Pubblicazione	12/02/2011

Classifiche IPC

Titolo

ASSORBITORE DI OSSIGENO

“ASSORBITORE DI OSSIGENO”

La presente invenzione si riferisce ad un nuovo tipo di assorbitori di ossigeno, ad un metodo per la loro attivazione, ed all'utilizzo di tali assorbitori all'interno di ambienti anaerobici.

Gli assorbitori di ossigeno comunemente identificati nel settore con il termine inglese di “oxygen scavengers” trovano svariate applicazioni. Tra le più comuni vi sono la conservazione di cibi e medicinali, mentre a livello industriale vi è un ampio spettro di possibili applicazioni, dall'utilizzo in condutture metalliche, quali quelle destinate al trasporto del petrolio, per prevenire la corrosione, all'impiego in sistemi elettronici, siano essi a stato solido o di natura organica, per prevenire fenomeni di ossidazione e degrado di componentistica in essi presente. I dispositivi maggiormente importanti appartenenti a quest'ultima categoria sono gli schermi OLED (dall'inglese Organic Light Emitting Display) e le celle solari organiche OSC (Organic Solar Cells). Un altro ambito applicativo di particolare rilievo è dato da sintesi o preparazioni chimiche, che in fasi intermedie di processo possono prevedere la generazione di indesiderate quantità di ossigeno, da cui la necessità della sua rimozione.

Come assorbitore di ossigeno, nel settore, è noto l'utilizzo di zeoliti scambiate con un elemento metallico come descritto nel brevetto US 5,798,055 che descrive un processo produttivo per zeoliti scambiate con vari tipi di metalli portati allo stato di valenza 0 (zero, zerovalente) mediante una fase di riduzione in idrogeno.

In questo caso l'assorbitore di ossigeno rimane essenzialmente inerte nei suoi confronti sino a quando non viene esposto ad una concentrazione significativa di umidità, che attiva la sua capacità di assorbitore di O_2 . In particolare in US 5,798,055 viene descritta una modalità di impiego preferita che prevede il riscaldamento dell'assorbitore una volta installato nel dispositivo, per favorire la generazione di H_2O nell'ambiente anaerobico e quindi attivare la sua funzionalità. Questo tipo di soluzione presenta due differenti problemi, il primo relativo alla conservazione dell'assorbitore, che deve avvenire in atmosfera anidra per evitare la sua prematura attivazione con conseguente perdita di capacità; il secondo inconveniente è relativo alla modalità di attivazione più efficace, che in alcuni casi può non essere compatibile con

l'applicazione finale. Un tipico esempio è fornito in questo caso dai dispositivi organo elettrici, dove la generazione di H_2O è una fonte di degrado per le caratteristiche del dispositivo.

5 Scopo della presente invenzione è fornire un nuovo ed efficiente assorbitore di ossigeno, in grado di superare gli inconvenienti della tecnica nota, che in un suo primo aspetto consiste in un assorbitore di ossigeno comprendente aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti, caratterizzato dal fatto che detti aluminosilicati presentano un rapporto molare tra silice ed allumina compreso tra 1,5 e 5.

10 Zeoliti con rapporto molare tra silice ed allumina minore di 2, pur essendo utilizzabili per la realizzazione dell'invenzione, richiedono particolari accorgimenti per poter essere prodotte. Per tale motivo in una realizzazione preferita tale rapporto molare è compreso tra 2 e 2,5.

In una realizzazione preferita gli aluminosilicati sono scambiati con ioni bivalenti di cromo, manganese o combinazioni di ioni bivalenti di cromo e manganese.

15 Nella presente descrizione con la definizione di aluminosilicati si intendono anche strutture che possono opzionalmente comprendere altri metalli/sostituenti quali ad esempio germanio come sostituito nella struttura reticolare di alcuni atomi di silicio o gallio come sostituito di alcuni atomi di alluminio.

20 Tra gli aluminosilicati utili per la realizzazione della presente invenzione vi sono le zeoliti, ossia aluminosilicati che comprendono cationi di sodio, potassio, calcio, stronzio, bario. A tale scopo risultano particolarmente atte alla realizzazione dell'invenzione le zeoliti nel settore note come Faujasite X, Faujasite Y e LTA, note nel settore anche con il termine di Linde tipo X, Y, A.

25 L'utilizzo di aluminosilicati scambiati con cromo o rame e cromo come catalizzatori è descritto nel brevetto US 5,234,876, che mostra l'impiego di aluminosilicati scambiati con ioni trivalenti di cromo con un rapporto molare tra silice ed allumina compreso tra 3 e 200. Differentemente dall'oggetto della presente invenzione US 5,234,876 descrive materiali atti alla realizzazione di sistemi catalitici a nido d'ape, che presentano anche diverse proprietà, con particolare riferimento alla
30 stabilità termica a temperature molto elevate, che possono raggiungere anche i 1000°C.

Gli inventori invece hanno focalizzato i loro studi su una diversa applicazione e

problema tecnico, la rimozione di ossigeno, per la quale hanno determinato che risulta particolarmente vantaggioso l'impiego di aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti, in cui gli aluminosilicati hanno un rapporto molare tra silice (SiO_2) ed allumina (Al_2O_3) compreso tra 1,5 e 5.

5 Gli aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti, oggetto della presente invenzione, sono tipicamente utilizzati in forma di polveri micrometriche disperse in una opportuna matrice polimerica. In una realizzazione preferita gli aluminosilicati sono utilizzati in forma di polveri nanometriche, anche in questo caso disperse in opportune matrici polimeriche, con dimensioni del singolo elemento inferiori a 400 nm. Con
10 singolo elemento si intende la singola cella o cristallo dell'aluminosilicato.

Come matrice polimerica possono venire utilizzati polimeri con caratteristiche termoplastiche o termoindurenti, e più in generale polimeri e loro precursori che non interferiscono con la funzionalità di assorbimento di ossigeno da parte del materiale disperso.

15 Materiali polimerici atti alla realizzazione dell'invenzione sono, a titolo di esempio non limitante, polimeri vinilici, poliesteri, polieteri, poliammidi, polimeri derivanti dalla condensazione di fenolformaldeide, polisilossani, polimeri ionici, poliuretani, resine epossidiche, acrilati in generale e polimeri naturali quali la cellulosa. Particolarmente interessanti sono anche i polimeri scelti nella famiglia delle poliolefine,
20 comprendenti anche copolimeri a blocchi delle stesse, tra questi quelli maggiormente rilevanti sono, la gomma butilica e copolimeri di etil-vinil acetato.

Per avere una azione particolarmente efficace di rimozione dell'ossigeno è necessario che la concentrazione in peso degli ioni metallici bivalenti negli aluminosilicati scambiati sia preferibilmente almeno il 5%.

25 In un suo secondo aspetto l'invenzione si riferisce ad un trattamento termico per l'attivazione di un assorbitore per ossigeno comprendente aluminosilicati con rapporto molare tra silice ed allumina compreso tra 1,5 e 5, detti aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti, in cui detto assorbitore di ossigeno perde tra il 5% ed il 20% in peso rispetto alla quantità di aluminosilicato presente nell'assorbitore.

30 Tra i vantaggi derivanti dall'impiego dell'assorbitore dell'invenzione, vi è la possibilità di poterli immagazzinare e spedire senza particolari cautele nei confronti

dell'esposizione all'aria. Questi assorbitori risultano inertizzati nei confronti della stessa in quanto, essendo pre-saturati con H_2O in conseguenza del processo produttivo degli aluminosilicati scambiati, tale H_2O occupa essenzialmente tutti i siti attivi per l'assorbimento di O_2 .

5 Questo meccanismo competitivo viene poi sfruttato per una veloce e semplice riattivazione in situ, in quanto la rimozione di H_2O ripristina l'attività dell'assorbitore nei confronti di O_2 . In questo caso è molto importante individuare le corrette caratteristiche del processo di attivazione. Infatti se si rimuove poca H_2O , il meccanismo di competizione sui siti attivi tra H_2O ed ossigeno porta ad avere un
10 assorbitore con capacità ridotta, mentre un meccanismo di attivazione che porti ad una rimozione eccessiva di H_2O pregiudica la capacità di rimozione di O_2 , per via dell'azione catalitica svolta dall'acqua nel suo meccanismo di assorbimento.

 In particolare con gli aluminosilicati oggetto della presente invenzione, si è riscontrato che un efficiente processo di attivazione, dopo che si sono saturati con H_2O ,
15 porta alla loro perdita in peso compresa tra il 5 ed il 20%.

 Ovviamente nel caso di sistemi compositi, che comprendono gli aluminosilicati della presente invenzione, il calcolo della perdita in peso percentuale deve essere effettuato rispetto alla quantità totale di aluminosilicati.

 Tale perdita in peso può essere ottenuta tramite un opportuno riscaldamento,
20 anche in aria, ad esempio scaldando per tempi variabili tra 5 e 30 minuti a temperature comprese tra $120^{\circ}C$ e $300^{\circ}C$. Ovviamente quando si utilizzano basse temperature di attivazione i corrispondenti tempi sono quelli più lunghi; un tipico processo di attivazione, con perdita in peso del 7%, si ottiene scaldando a $200^{\circ}C$ per 10 minuti.

 In un suo terzo aspetto l'invenzione si riferisce all'utilizzo di aluminosilicati
25 scambiati con ioni metallici bivalenti per la rimozione di O_2 da ambienti anaerobici, caratterizzato dal fatto che detti aluminosilicati hanno un rapporto molare tra silice ed allumina compreso tra 1,5 e 5.

 In una realizzazione preferita il metodo prevede l'impiego di aluminosilicati scambiati con ioni bivalenti di cromo, manganese o combinazioni di ioni bivalenti di
30 cromo e manganese.

 In un'altra realizzazione preferita gli aluminosilicati sono utilizzati in forma di

polvere dispersa in un'opportuna matrice polimerica, anche se eventualmente tali aluminosilicati possono essere utilizzati entro opportuni contenitori permeabili.

Il metodo può essere vantaggiosamente applicato nel caso di confezionamento di cibi, medicinali, utilizzato per la rimozione di ossigeno dall'atmosfera interna di
5 dispositivi elettronici od organo elettronici quali schermi OLED e celle solari organiche.

Il metodo trova anche un vantaggioso impiego nella rimozione di ossigeno in sintesi o preparazioni chimiche.

RIVENDICAZIONI

1. Assorbitore di ossigeno comprendente aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti, caratterizzato dal fatto che detti aluminosilicati presentano un rapporto
5 molare tra silice ed allumina compreso tra 1,5 e 5.
2. Assorbitore secondo la rivendicazione 1, in cui detto rapporto molare tra silice ed allumina è compreso tra 2 e 2,5.
3. Assorbitore secondo la rivendicazione 1, in cui detti ioni metallici bivalenti sono ioni Cr^{2+} , Mn^{2+} , o loro combinazioni.
- 10 4. Assorbitore secondo la rivendicazione 1, in cui detti aluminosilicati sono zeoliti.
5. Assorbitore secondo la rivendicazione 4, in cui dette zeoliti sono scelte tra Faujasite X, Faujasite Y, LTA.
6. Assorbitore secondo la rivendicazione 1, in cui detti aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti sono utilizzati in forma di polveri micrometriche disperse
15 in una matrice polimerica.
7. Assorbitore secondo la rivendicazione 1, in cui detti aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti sono utilizzati in forma di polveri nanometriche con dimensioni della singola cella inferiori a 400 nm disperse in una matrice polimerica.
- 20 8. Assorbitore secondo la rivendicazione 1, in cui la percentuale in peso degli ioni metallici bivalenti scambiati è superiore al 5% rispetto al peso totale degli aluminosilicati presenti.
9. Processo per l'attivazione di un assorbitore per ossigeno comprendente aluminosilicati con rapporto molare tra silice ed allumina compreso tra 1,5 e 5,
25 detti aluminosilicati essendo scambiati con ioni metallici bivalenti, mediante un trattamento termico, in cui detto assorbitore di ossigeno perde tra il 5% ed il 20% in peso rispetto alla quantità di aluminosilicato presente nell'assorbitore.
10. Processo secondo la rivendicazione 9, in cui detto trattamento termico avviene ad una temperatura compresa tra 120°C e 300°C per tempi compresi tra 5 e 30
30 minuti.
11. Uso di aluminosilicati scambiati con ioni metallici bivalenti per la rimozione di O_2

da ambienti anaerobici, caratterizzato dal fatto che detti aluminosilicati hanno un rapporto molare tra silice ed allumina compreso tra 1,5 e 5.

12. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui detti ioni metallici bivalenti sono ioni Cr^{2+} , Mn^{2+} , o loro combinazioni.
- 5 13. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui detti ambienti anaerobici sono contenitori di cibi o medicinali.
14. Uso secondo la rivendicazione 11, in cui detti ambienti anaerobici sono dispositivi elettronici od organo elettronici.
15. Uso secondo la rivendicazione 14, in cui detti dispositivi organo elettronici sono
10 schermi OLED.
16. Uso secondo la rivendicazione 14, in cui detti dispositivi organo elettronici sono celle solari organiche.