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

DOMANDA NUMERO	**102006901381149**
Data Deposito	**01/02/2006**
Data Pubblicazione	**01/08/2007**

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	J		

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI DISPERSIONI ACQUOSE DI TI02 IN FORMA DI NANOPARTICELLE, E DISPERSIONI OTTENIBILI CON QUESTO PROCESSO

Domanda di brevetto per Invenzione Industriale dal titolo:

"Processo per la preparazione di dispersioni acquose di TiO_2 in forma di nanoparticelle, e dispersioni ottenibili con questo processo"

Titolare: COLOROBBIA ITALIA S.p.A.

Con sede in: SOVIGLIANA-VINCI

Inventori designati: Giovanni BALDI, Marco BITOSSI, Andrea BARZANTI

depositata il con il n°

CAMPO DELL'INVENZIONE

La presente invenzione si riferisce al campo dei processi per la preparazione di composti in forma di particelle nanometriche, ed in particolare riguarda un processo per preparare dispersioni di TiO_2 in forma di nanoparticelle.

STATO DELLA TECNICA

Il biossido di Titanio è usato come pigmento bianco ad alto potere coprente, in particolare nelle vernici, e nella produzione di carta e gomma sintetica. Applicazioni più recenti del biossido di Titanio sono quelle che ne sfruttano l'attività fotocatalitica, ossia la capacità di generare, per azione della luce ultravioletta, specie radicaliche in grado di catalizzare la degradazione ossidativa di sostanze nocive o tossiche, come ad esempio benzene, diossine ed altri inquinanti organici, ma anche di sostanze sgradite e ammorbanti, come muffe e batteri. Tali applicazioni vanno perciò dal campo ambientale della lotta agli inquinanti a quello della detergenza e sterilizzazione.

Per tali applicazioni il biossido di Titanio viene usato come rivestimento delle superfici da trattare, in modo da massimizzare l'effetto fotocatalitico. La forma cristallina del biossido di Titanio detta "anatasio" è la preferita per questo tipo di applicazioni perché, oltre ad essere chimicamente stabile e facilmente disponibile, ha anche una attività fotocatalitica più elevata delle altre due forme cristalline, rutilo e brookite.

D'altra parte, la sovrapposizione dello spettro di assorbimento del biossido di Titanio, anche in forma anatasio, con lo spettro solare non è molto grande, e ciò si traduce in una bassa efficienza della fotocatalisi. Pertanto sono stati fatti vari tentativi di modificare TiO_2, ad esempio drogandolo con altri metalli, oppure di preparare il composto in questione in forma di nanoparticelle; in questo modo, infatti, aumenta enormemente l'area superficiale e quindi l'efficienza della fotocatalisi.

Sono noti diversi processi di preparazione di TiO_2 anatasio, anche in forma nanoparticellare, che portano all'ottenimento del TiO_2 in polvere. Questo materiale in polvere, per poter essere utilizzato nella preparazione di rivestimenti fotocatalitici, deve essere disperso in un adatto solvente e formulato con eventuali additivi per migliorare l'adesione del rivestimento, ma ciò causa la coagulazione delle particelle di biossido di Titanio, rendendo così impossibile mantenere l'attività e l'efficienza fotocatalitica del materiale particellare. Inoltre, con il passare del tempo, le particelle di TiO_2 in tali dispersioni tendono ad adagiarsi sul fondo dei contenitori dove sono conservate, dando così luogo a problemi di stabilità nell'immagazzinamento.

Inoltre nella domanda di brevetto FI2004A252 (a nome della stessa richiedente) è descritto un processo che consente di preparare dispersioni nanoparticellari stabili di biossido di Titanio in forma anatasio in cui si utilizzano come solventi acqua e opportuni solventi complessanti.

SOMMARIO DELL'INVENZIONE

Ora la Richiedente ha messo a punto un processo con il quale si ottiene TiO_2 nanoparticellare in forma anatasio già disperso in sola acqua e direttamente utilizzabile per la preparazione di rivestimenti fotocatalitici. Le dispersioni ottenute con il processo dell'invenzione non hanno dato luogo a fenomeni di coagulazione delle particelle, neppure dopo prolungato stoccaggio, consentendo di preparare rivestimenti che, grazie all'omogeneità della dispersione, mantengono l'attività fotocatalitica del materiale particellare.

Rappresenta pertanto oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di dispersioni nanoparticellari di TiO_2 anatasio in acqua comprendente in cui un alcossido di Titanio è fatto reagire a caldo in acqua in presenza di acido minerale e di un surfattante non ionico e, eventualmente, la soluzione è infine ridotta a piccolo volume.

Ulteriore oggetto dell'invenzione sono le dispersioni nanoparticellari di TiO_2 anatasio in acqua, ottenibili con il suddetto processo, ed il loro uso per la preparazione di rivestimenti fotocatalitici superficiali, per la decontaminazione fotocatalitica di gas e liquidi, e per la preparazione di formulazioni cosmetiche ad azione protettiva dell'epidermide dai raggi solari.

Caratteristiche e vantaggi dell'invenzione saranno illustrati in dettaglio nella seguente descrizione.

BREVE DESCRIZIONE DELLE FIGURE

La Figura 1 mostra il diffrattogramma della polvere del prodotto essiccato, in cui in ordinate è riportata l'intensità della radiazione mentre in ascisse è riportata l'ampiezza dell'angolo di incidenza della radiazione. Tale analisi evidenzia come dal processo si ottenga biossido di titanio cristallino nella forma di anatase.

DESCRIZIONE DETTAGLIATA DELL'INVENZIONE

Con il processo dell'invenzione si ha la formazione del TiO_2 in forma anatasio direttamente in acqua ottenendo al termine del processo una dispersione di particelle di TiO_2 aventi dimensioni comprese tra 30-50 nm. La misura delle dimensioni delle particelle è stata effettuata con tecniche diverse e ben note a qualsiasi esperto del settore, come XRD (X-Ray Diffraction), FEG-SEM (Field Emission Gun - Scanning Electron Microscopy), TEM (Transmission Electron Microscopy) e DLS (Dynamic Light Scattering). Tali dispersioni, contrariamente a quelle preparate disperdendo polveri nanometriche nelle miscele solventi o in acqua non mostrano alcuna formazione di agglomerati né fenomeni di coagulazione e precipitazione del solido, neppure dopo prolungato stoccaggio della dispersione.

I vantaggi di disporre di dispersioni di questo tipo sono evidenti, e legati alla uniformità ed efficacia fotocatalitica dei rivestimenti che con esse possono essere preparati. L'indice di dispersione delle dispersioni ottenibili con il processo dell'invenzione, misurato con tecnica DLS

(Dynamic Light Scattering), è inferiore a 0,3, e differenzia le dispersioni dell'invenzione da quelle ottenibili con il metodo tradizionale consistente nel preparare la polvere nanoparticellare e disperderla poi nel solvente.

L'alcossido di Titanio usato come prodotto di partenza del presente processo può essere ad esempio scelto nel gruppo consistente di metossido, etossido, normal-propossido, iso-propossido, normal-butossido, e isobutossido di Titanio.

Particolarmente preferito è l'isopropossido di Titanio in quanto ha minor costo e miglior reattività nelle condizioni del presente processo.

I surfattanti non ionici utilizzati sono tensioattivi costituiti da una parte apolare ed una funzione polare, eteri, esteri, eteri-esteri, non ionizzabile, particolarmente preferito è il Triton X-100 (TX-100)

Come acido minerale, secondo l'invenzione, si intende ad esempio un acido scelto nel gruppo costituito da: acido cloridrico, acido nitrico, acido solforico, acido perclorico, acido bromidrico e acido iodidrico; sono preferiti gli acidi alogenidrici ed in particolare l'acido cloridrico.

Il rapporto molare alcossido di titanio/acido minerale è compreso fra 0.005 e 15, preferibilmente fra 5 e 6.

La temperatura di reazione è compresa fra 15°C e 95°C, preferibilmente fra 45°C e 55°C.

I tempi di reazione vanno da 12 h a 72 h, preferibilmente 24 h.

Quando utilizzate per la preparazione di rivestimenti, le presenti dispersioni possono essere eventualmente formulate con additivi e diluenti comunemente utilizzati nel campo dei rivestimenti superficiali,

come ad esempio agenti miglioratori dell'adesione o solventi come acqua o etanolo per ottenere la diluizione voluta.

Quando invece utilizzate per la decontaminazione di prodotti liquidi o gassosi, le presenti dispersioni sono rispettivamente adsorbite su un supporto di gel di silice, o su un altro adatto supporto inorganico con caratteristiche adsorbenti, che viene poi immerso nel liquido o poste, tal quali o diluite, in contenitori dove viene fatto gorgogliare il gas da depurare.

I supporti sui quali può essere applicato un rivestimento superficiale preparato con le presenti dispersioni sono i più svariati, dai tessuti in fibra, in pezza o manufatti, ai prodotti ceramici, ai supporti in vetro, metallo, specchio, e simili.

L'attività fotocatalitica del rivestimento superficiale secondo l'invenzione si esplica in seguito all'esposizione del rivestimento stesso a luce di lunghezza d'onda opportuna, tipicamente inferiore a 388 nm, e produce una superficie dalle proprietà antibatteriche, batteriostatiche e superidrofiliche dopo esposizione alla luce UV. I supporti rivestiti con TiO_2 mostrano infatti una totale mancanza di repellenza per l'acqua, detta superidrofilicità, che rende le superfici trattate con TiO_2 autopulenti.

Inoltre, date le piccolissime dimensioni delle particelle di TiO_2, le presenti dispersioni sono pressoché trasparenti, lasciando così inalterata nell'aspetto la superficie su cui vengono deposte. La loro trasparenza le rende inoltre adatte all'uso in campo cosmetico per la preparazione di filtri solari ad alta protezione dai raggi UV.

Un ulteriore vantaggio delle presenti dispersioni è il loro comportamento alle alte temperature. Infatti, l'applicazione del rivestimento superficiale su supporti ceramici richiede il trattamento ad alta temperatura del supporto su cui è stata applicata la dispersione, e le presenti dispersioni mantengono l'aspetto, la forma cristallina di anatasio e la natura nanoparticellare del rivestimento prima del riscaldamento.

Secondo una particolare forma di realizzazione del presente processo, può essere effettuato un drogaggio del Ti con un metallo scelto nella serie dei metalli di transizione ed in particolare tra Ag, Cu e Ce mediante aggiunta di un loro sale nella soluzione di partenza. In questo modo, il processo porterà alla formazione di una dispersione di TiO_2 drogato con Ag, Cu o Ce, in grado di esplicare la propria attività catalitica anche senza irraggiamento con luce UV.

Qui di seguito sono riportati alcuni esempi a scopo illustrativo e non limitativo dell'invenzione.

Esempio 1

In un reattore da 2L con riscaldamento mediante olio diatermico circolante in camicia esterna, vengono posti 5g di HCl conc, 75g di TX-100 e acqua fino al peso di 750g. Si porta la temperatura a 50°C. Successivamente si aggiungono molto velocemente 50g di $Ti[OCH(CH_3)_2]_4$ (TIP) e si nota immediatamente la formazione di un precipitato bianco fioccoso.

Dopo 7 ore si ha la formazione di un sol trasparente molto stabile.

Caratterizzazione

La caratterizzazione avviene mediante la determinazione della concentrazione di biossido di titanio presente in soluzione (tecnica ICP) e attraverso la determinazione delle dimensioni delle particelle (tecnica DLS).

Concentrazione: 1.5 % in peso di TiO_2

Dimensioni: 36.67 nm con indice di polidispersività =0.282

Esempio 2

In un reattore da 2L con riscaldamento mediante olio diatermico circolante in camicia esterna, vengono posti 5g di HCl conc, 7,5g di TX-100 e acqua fino al peso di 750g. Si porta la temperatura a 50°C. Successivamente si aggiungono molto velocemente 50g di TIP e si nota immediatamente la formazione di un precipitato bianco fioccoso.

Dopo 24 ore si ha la formazione di un sol trasparente molto stabile.

Caratterizzazione

Concentrazione: 1.45 % in peso di TiO_2

Dimensioni: 30.26 nm con indice di polidispersività =0.216

Esempio 3

Si prendono 500 cc del prodotto ottenuto con la sintesi idrolisi02 . Si introducono nel rotavapor e si concentra. Il bagno viene scaldato a 40°C, mentre il vuoto viene fatto mediante pompa a vuoto ad olio.

Si recuperano 110 cc di soluzione.

Caratterizzazione:

CONCENTRAZIONE: 6.69 % IN PESO DI TIO_2

DIMENSIONI: 26.72 nm con indice di polidispersività =0.269

Esempio 4

In un reattore da 2L con riscaldamento mediante olio diatermico circolante in camicia esterna, vengono posti 5g di HCl conc, 1.0g di TX-100 e acqua fino al peso di 936g. Si porta la temperatura a 50°C. Successivamente si aggiungono molto velocemente 64g di TIP e si nota immediatamente la formazione di un precipitato bianco fioccoso.

Dopo 24 ore si ha la formazione di un sol trasparente molto stabile.

Caratterizzazione

Concentrazione: 1.8 % in peso di TiO_2

Dimensioni: 49.62 nm con indice di polidispersività =0.246

Esempio 5

In un reattore da 2L con riscaldamento mediante olio diatermico circolante in camicia esterna, vengono posti 5g di HCl conc e acqua fino al peso di 936g. Si porta la temperatura a 50°C. Successivamente si aggiungono molto velocemente 64g di TIP e si nota immediatamente la formazione di un precipitato bianco fioccoso.

Dopo 24 ore si ha la formazione di un sol trasparente molto stabile.

Caratterizzazione

Concentrazione: 1.8 % in peso di TiO_2

Dimensioni: 52.71 nm con indice di polidispersività =0.286

Esempio 6

Applicazione di dispersione nanoparticellare di TiO_2 in acqua su tessuto

La sospensione ottenuta come dagli esempi 1-5, può essere utilizzata per trattare dei tessuti e renderli assorbitori della radiazione ultravioletta

nociva per la pelle, riducendo la possibilità di sviluppare tumori della pelle.

A 13Kg del prodotto preparato in acqua e concentrato al 6% vengono addizionati 15Kg di soluzione 0.5M di acetato di sodio e 0.5 Kg di Pimasil (resina silossanica). Il formulato ottenuto viene applicato sul tessuto attraverso la tecnica di foulardaggio e asciugatura in ramosa. Il tessuto ottenuto possiede un valore di UPF paragonabile a 20 volte il valore del tessuto non trattato.

Esempio 7

Applicazione di dispersione nanoparticellare di TiO_2 in acqua su superfici ceramiche o vetro

La sospensione ottenuta come dagli esempi 1-5 può essere applicata (mediante aerografo o tecnica dip-coating) tal quale o diluita (con acqua o alcoli) su superfici ceramiche o vetro. La superficie ottenuta mantiene le caratteristiche di partenza poiché lo strato applicato è completamente trasparente. La superficie diviene funzionalizzata con caratteristiche fotocatalitiche: autopulenza, antibattericità, capacità di degradare inquinanti organici.

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di dispersioni nanoparticellari di TiO_2 anatasio in cui un alcossido di Titanio è fatto reagire a caldo in acqua in presenza di acidi minerali e di un surfattante non ionico la soluzione così ottenuta è eventualmente ridotta poi a piccolo volume.

2. Processo secondo la rivendicazione 1, in cui detto alcossido di Titanio è scelto nel gruppo consistente di metossido, etossido, normal-propossido, iso-propossido, normal-butossido, e isobutossido di Titanio.

3. Processo secondo la rivendicazione 2, in cui detto alcossido di Titanio è iso-propossido di Titanio.

4. Processo secondo le rivendicazioni 1 – 3 in cui detto acido minerale è un acido alogenidrico.

5. Processo secondo la rivendicazione 4 in cui detto acido alogenidrico è HCl.

6. Processo secondo le rivendicazioni 1 - 5 in cui detti surfattanti non ionici possiedono la funzione polare di tipo etere o esteri.

7. Processo secondo la rivendicazione 6 in cui detto surfattante non ionico è Triton X-100 (TX-100).

8. Processo secondo le rivendicazioni 1 - 7 in cui il rapporto molare alcossido di titanio/acido alogenidrico è compreso fra 0.005 e 15.

9. Processo secondo la rivendicazione 8 in cui il rapporto alcossido di titanio/acido alogenidrico è compreso fra 5 e 6.

10. Processo secondo le rivendicazioni 1 – 9 in cui la temperatura di reazione è compresa fra 15°C e 95°C, ed i tempi di reazione sono compresi tra 12 e 72 ore.

11. Processo secondo la rivendicazione 10 in cui la temperatura di reazione è compresa fra 45°C e 55°C, ed il tempo di reazione è 24 ore.

12. Processo secondo le rivendicazioni 1 – 11 in cui alla soluzione contenete l'alcossido di Titanio l'acido minerale ed il surfattante è aggiunto un sale di un metallo Ag o Cu o Ce.

13. Dispersioni nanoparticellari di TiO_2 anatasio in acqua, ottenibili con il processo come definito nelle rivendicazioni 1-11.

14. Dispersioni nanoparticellari di TiO_2 in acqua in cui il Ti è dopato con un metallo scelto nella serie dei metalli di transizione ottenibile con il processo secondo la rivendicazione 12.

15. Dispersioni secondo la rivendicazione 14 in cui detto metallo di transizione è scelto nel gruppo costituito da: Ag, Cu e Ce.

16. Uso delle dispersioni nanoparticellari di TiO_2 secondo le rivendicazioni 13 - 15, per la preparazione di rivestimenti fotocatalitici su superfici che richiedono tale trattamento.

17. Uso secondo la rivendicazione 16, in cui dette superfici sono scelte tra superfici di prodotti tessili, metallici, ceramici, e di smalti.

18. Uso delle dispersioni nanoparticellari di TiO_2 secondo le rivendicazioni 13 - 15, per la decontaminazione fotocatalitica di gas e liquidi.

19. Uso delle dispersioni nanoparticellari di TiO_2 secondo le rivendicazioni 13 - 15, per la preparazione di formulazioni cosmetiche ad azione protettiva dell'epidermide dai raggi solari.

Firenze, 01 Febbraio 2006

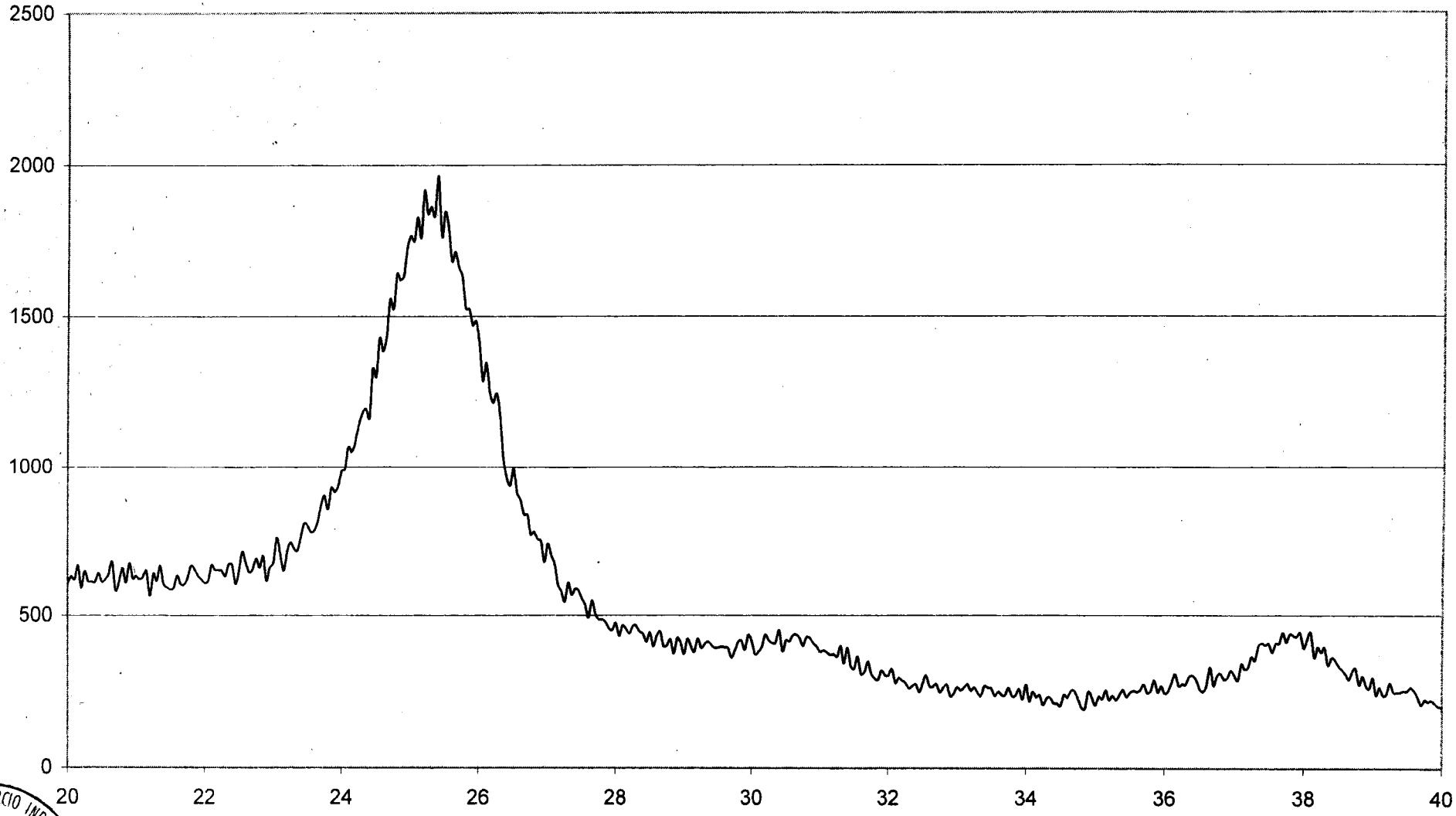
p. COLOROBBIA ITALIA S.p.A.

il Mandatario

Dr. Livio Brighenti

della NOTARBARTOLO & GERVASI SpA

Figura 1



FI 2006A 000030 NOTARBARTOLO & GERVASI spa

CAMERA DI COMMERCIO INDUSTRIA ARTIGIANATO