



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA' INDUSTRIALE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

UIBM

DOMANDA NUMERO	102000900897660
Data Deposito	21/12/2000
Data Pubblicazione	21/03/2001

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	L		

Titolo

FILM A BASE DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO IN FORMA CRISTALLINA NANOPOROSA
QUALI ELEMENTI SENSIBILI PER LA RILEVAZIONE DI INQUINANTI ORGANICI.

DESCRIZIONE

PA 1000 A 00023

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

FILM A BASE DI POLISTIRENE SINDIOTATTICO IN
5 FORMA CRISTALLINA NANOPOROSA QUALI
ELEMENTI SENSIBILI PER LA RILEVAZIONE DI
INQUINANTI ORGANICI

A nome di UNIVERSITÀ DI SALERNO

Inventori: GUERRA, Gaetano

10GIUSEPPE, Mensitieri

VENDITTO, Vincenzo

L'invenzione presentata riguarda l'utilizzo di film
semicristallini a base di polistirene sindiotattico, nella forma
cristallina nanoporosa, come elementi sensibili per la
15 rilevazione in acqua o aria di composti organici volatili,
specialmente idrocarburi aromatici e/o clorurati.

L'invenzione si colloca nei campi tecnico-scientifici della
chimica industriale e dell'ingegneria, più in particolare nel
settore della sensoristica molecolare e trova applicazioni
20 industriali nel campo del controllo dell'inquinamento
ambientale.

L'analisi automatica di tracce di sostanze tossiche ed inquinanti
è ancora oggi molto difficoltosa e costosa. Infatti, solo pochi



RETTORE
Prof. Giorgio Donati


RA 2000 A00002 3

sensori sono capaci di rilevare molecole neutre in modo specifico e la maggior parte di essi lavorano fuori linea ("off-line"), cioè solo effettuando adeguate procedure di campionamento a cui fanno seguito delle misure di laboratorio.

5 Film polimerici sono frequentemente utilizzati quali elementi sensibili per la rilevazione di sostanze chimiche, in quanto presentano una serie di vantaggi: sono materiali di costi relativamente bassi, le tecniche di lavorazione sono semplici (non coinvolgono ambienti ad elevata purezza né alte
10 temperature) e possono essere depositati su vari tipi di substrati.

Particolarmente utili sono i sensori chimici risonanti, per i quali il film sensibile è depositato sulla superficie di un cristallo di cui viene misurata accuratamente la frequenza di risonanza. Le
15 variazioni nel tempo di tale frequenza sono associate all'assorbimento e desorbimento di sostanze chimiche e quindi consentono di risalire alle variazioni temporali delle loro concentrazioni nell'ambiente.

In particolare, sensori risonanti ricoperti da film sensibili
20 polimerici sono dei dispositivi promettenti per la rilevazione di inquinanti organici dall'acqua e dall'aria, quando presenti in concentrazioni dell'ordine della parte per milione (ppm).


IL RETTORE
(Prof. Giorgio Donisi)



Tuttavia, film sensibili polimerici presentano, in genere, una scarsa selettività nell'assorbimento molecolare in quanto questo avviene sostanzialmente solo in fasi amorfe. Inoltre, i film di polimeri gommosi, vale a dire quelli che presentano una temperatura di transizione vetrosa inferiore alla temperatura ambiente, presentano il problema che effetti di viscoelasticità alterano il comportamento acustico del sensore ricoperto dal polimero. D'altra parte, film di polimeri vetrosi, vale a dire quelli che presentano una temperatura di transizione vetrosa superiore alla temperatura ambiente, che essendo rigidi non presentano tale problema, non forniscono in genere alte sensibilità. Ciononostante, film sensibili a base di polistirene atattico, cioè di un polimero vetroso, sono stati proposti quali elementi sensibili di sensori risonanti di basso costo.

Nel presente brevetto è descritto l'utilizzo di film semicristallini a base di polistirene sindiotattico, nella forma cristallina nanoporosa, come elementi sensibili per la rilevazione in acqua o aria di composti organici volatili, specialmente idrocarburi aromatici e/o clorurati. Tali film hanno il vantaggio di essere rigidi e nel contempo di presentare sensibilità e selettività superiori a quelle degli altri film sensibili polimerici finora utilizzati.

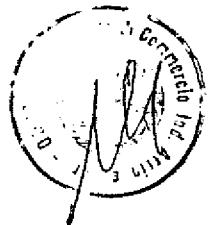
Prof. Giorgio Bregoli
/DE RETTORE



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 $CH_2=CH-R$, in cui R è un alchil-arile o un arile sostituito contenenti 6-20 atomi di carbonio, o con altri monomeri etilenicamente insaturi copolimerizzabili.

La forma cristallina nanoporosa dell'sPS, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto italiano N. RM94A000030, è caratterizzata da uno spettro di diffrazione dei raggi X presentante riflessioni di maggiore intensità a 2θ ($CuK\alpha$) 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. Una tipica figura di diffrazione dei raggi X, ottenuta mediante diffrattometro automatico, di un campione nella forma cristallina nanoporosa, in cui sia assente orientazione preferenziale dei cristalliti, è riportata ad esempio in Figura 1a.

DE RETTORE
(Prof. Giorgio Dorssi)



E' importante tuttavia sottolineare che, nel caso di film si possono ottenere campioni con differenti tipi e gradi di orientazione molecolare, il che comporta che per evidenziare i riflessi cristallini sopracitati non sia sufficiente raccogliere figure di diffrazione con un diffrattometro automatico per campioni disorientati. In particolare, nel caso di film sottili a base di sPS nella forma cristallina nanoporosa, tende a formarsi una orientazione parallela al piano del film dei piani cristallografici di indice (010). Un tipico profilo di diffrazione, ottenuto facendo incidere i raggi X perpendicolarmente alla superficie del film, di un campione nella forma cristallina nanoporosa, in cui sia presente tale tipo di orientazione preferenziale dei cristalliti, è riportata ad esempio in Figura 1b. Nelle figure di diffrazione così raccolte, la forma cristallina nanoporosa dell'sPS è caratterizzata da un rapporto tra le intensità dei due picchi a $2\theta \approx 13.3^\circ$ e a $2\theta \approx 10.6^\circ$ superiore a 2. Film semicristallini a base di polistirene sindiotattico, nella forma cristallina nanoporosa, possono essere ottenuti a partire da film in una forma cristallina clatrata (che include molecole di solvente nel reticolo cristallino), mediante una delle procedure descritte in precedenti brevetti. Ad esempio, secondo quanto descritto nella domanda di brevetto italiano N. RM94A000030, manufatti in forma nanoporosa si possono

IL RETTORE
(Prof. Giorgio Dorst)



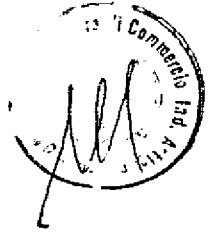
Protocollo
Adesso Anno 13

ottenere per lavaggio con opportuni solventi, o in flusso di gas,
di manufatti in forme cristalline clatrate e solventi utilizzabili
per il lavaggio sono, ad esempio, l'acetone ed il metil-etil-
chetone. Inoltre, come descritto nella domanda di brevetto
5 italiano N. SA98A000008, particolarmente efficienti sono
processi di estrazione con anidride carbonica, liquida o in
condizioni supercritiche.

Film in forme cristalline clatrate si possono ottenere con tipiche
procedure che utilizzano soluzioni polimeriche, quali ad
10 esempio procedure di colata (casting) o di rivestimento
rotazionale (spin-coating) o di spruzzo (spray-coating).

Film in forme cristalline clatrate si possono anche ottenere
mediante esposizione ad opportuni solventi di film ottenuti
mediante tipiche procedure che utilizzano il fuso polimerico,
15 quali ad esempio estrusione o formatura per compressione. I
solventi che possono essere utilizzati sono, ad esempio,
composti alogenati (cloroformio, cloruro di metilene,
tetracloruro di carbonio, dicloroetano, tricloroetilene,
tetracloroetilene, dibromoetano, ioduro di - metile, ecc.)
20 composti aromatici (benzene, toluene, stirene, ecc.) composti
ciclici (cicloesano, tetraidrofurano, ecc.) nonché composti
contenenti lo zolfo quale ad esempio il solfuro di carbonio.

IL RETTORE
(Prof. Giorgio Dorzi)



Film semicristallini a base di polistirene sindiotattico, nella forma cristallina nanoporosa, possono essere utilizzati come elementi sensibili per la rilevazione dei composti organici volatili già citati, che sono in grado di dar luogo a formazione di forme cristalline clatrate. Si segnala, in particolare, che il ritrovato è ad esempio sensibile ai composti organici volatili più frequentemente presenti negli scarichi industriali, quali benzene, toluene, cloroformio, cloruro di metilene, tetracloroetilene, tricloroetilene, clorobenzeni, stirene e xileni.

Le miscele liquide e gassose da cui tali composti possono essere rilevati possono essere a base di acqua e di aria.

I dispositivi in cui tali film possono essere utilizzati possono essere di vario tipo, quali ad esempio sensori risonanti (che misurano variazioni di frequenza di risonanza di cristalli); sensori di impedenza (che misurano variazioni di capacitanza e/o resistenza elettrica); sensori elettrochimici (potenziometrici, amperometrici o conduttimetrici); sensori calorimetrici (che misurano differenze di temperature); sensori a fibre ottiche (basati su variazioni di propagazione, assorbimento o emissione della luce nel film polimerico).

I film sensibili a base di polistirene sindiotattico presentano, per tutti i tipi di sensori, il vantaggio di un elevato assorbimento dell'analita anche quando questo è presente a

IT RETTOR
Prof. Giorgio Donisi



N° 210000 A000023

concentrazioni estremamente basse, il che ovviamente aumenta la sensibilità dei dispositivi sensoristici. I film sensibili a base di sPS presentano, peraltro, il vantaggio di una più elevata selettività molecolare, rispetto ai film polimerici noti.

5 I film sensibili oggetto del presente brevetto sono particolarmente utili nei sensori risonanti che possono essere classificati, sulla base dei tipi di onde, in dispositivi ad onde acustiche di massa ("bulk acoustic wave", BAW), ad onde di superficie ("surface acoustic wave", SAW) e ad onde piane a
10 flessione ("flexural plate wave", FPW). Infatti, per tali sensori risonanti, film sensibili a base di polistirene sindiotattico presentano anche il vantaggio di una elevata rigidità meccanica, che elimina gli effetti viscoelastici che possono alterare le misure di frequenze di risonanza nel caso di film polimerici
15 basati su polimeri gommosi.

A scopo illustrativo e non limitativo, sono descritti di seguito esempi.

Esempio 1:

20 Si utilizza polistirene sindiotattico prodotto dalla DOW Chemical con il marchio Questra 101. Il granulo viene disciolto con cloroformio e viene preparata una soluzione con l'1% in peso di polimero. La soluzione viene utilizzata in un processo

RE RETTORE
(Prof. Giorgio Donati)



LA Doro A000023

di colata e dopo evaporazione viene depositato un film dello spessore di circa $1 \mu\text{m}$, su uno degli elettrodi di un disco in cristallo di quarzo del diametro di circa 2 cm e dello spessore di $270 \mu\text{m}$, con una frequenza fondamentale di risonanza pari a circa 6 MHz. Il film così come ottenuto è in forma clatrata e include cloroformio, in quantità superiore al 10% in peso. A seguito di esposizione a vapori di solfuro di carbonio a temperatura ambiente per 2 ore e successivo trattamento in stufa da vuoto (pressione inferiore ad 1 bar) a 45°C per 5 ore si ottiene un film in cui la quantità residua di composto organico volatile, misurata mediante misure termogravimetriche nell'intervallo $40\text{-}200^\circ\text{C}$, è inferiore all'1% in peso. La presenza della forma cristallina nanoporosa in tale film può essere evidenziata rimuovendolo dal substrato metallico ed effettuando spettri di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$), facendo incidere la radiazione perpendicolarmente alla superficie del film, e registrando la radiazione diffratta. Il profilo di diffrazione ottenuto, mostrato in Figura 1b, mostra un intenso picco a $2\theta \approx 13.3^\circ$ mentre è molto poco intenso il picco a $2\theta \approx 10.6^\circ$ (tipico della forma cristallina clatrata), infatti, il rapporto $I(13.3^\circ)/I(10.6^\circ)$ è superiore a 4. Per il monitoraggio della frequenza di risonanza di un cristallo di quarzo si utilizza un controllore/visualizzatore di deposizione XTC/2 prodotto

RETTORE
(Prof. Giorgio Doyssi)



N.º 9 Ad 000 A 0000 23

dalla Leybold Inficon (East Syracuse, NY, USA) in grado di rilevare variazioni di frequenza di risonanza pari a 0.05 Hz consentendo di rilevare variazioni di massa dell'ordine di 0.5 ng. Tale sistema è in grado di campionare 4 valori di frequenza al secondo, utilizzando per tale misura un oscillatore di riferimento a frequenza costante. Le prove sono condotte in un apparato che consente il controllo accurato della temperatura (± 0.1 °C) e della pressione dell'analita (± 0.005 Torr).

Il sensore così preparato viene utilizzato a 56°C per analizzare la risposta a variazioni a gradino della pressione di cloroformio.

Il sensore viene prima tenuto sotto vuoto sino al raggiungimento di un valore costante della frequenza di risonanza. La pressione viene quindi portata inizialmente (istante $t = 0$) in modo istantaneo da 0 a 5.71 Torr (come evidenziato dall'iniziale riduzione della frequenza di risonanza) e tenuta a tale valore sino a risposta costante del sensore.

Successivamente la pressione viene riportata in modo istantaneo a 0.001 Torr (come evidenziato dall'aumento della frequenza di risonanza). Raggiunta nuovamente la condizione di risposta costante, si procede in sequenza in modo analogo per pressione pari a 9.99 e a 19.89 Torr. I risultati sono riportati in Figura 2. Se si tiene conto della sensibilità del visualizzatore (0.05 Hz), si stima che il sistema nella configurazione illustrata

RETTORE
Prof. Giorgio Donati



LA 2000 A000013

è in grado di determinare la presenza di cloroformio almeno fino a pressioni dell'ordine di 0.005 Torr.

Esempio comparativo 1:

5 Si utilizza, oltre al polistirene sindiotattico descritto nell'esempio 1, del polistirene atattico (PS atattico). Il granulo è disciolto con cloroformio ed è preparata una soluzione al 1% in peso di polimero. I sensori basati sui due polimeri sono preparati da soluzione di cloroformio, mediante tecnica di *spray-coating* sugli stessi cristalli di quarzo descritti nell'esempio 1.

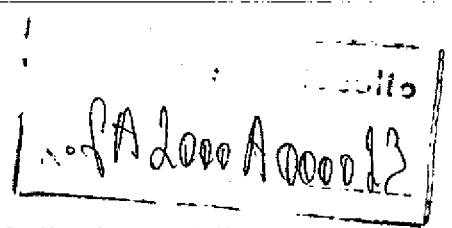
10 La risposta dei sensori è valutata a 35 °C e ad una pressione pari a 2.47 Torr. Analogamente all'esempio precedente, il sistema viene prima portato sotto vuoto sino al raggiungimento di una risposta costante. Successivamente la pressione viene portata istantaneamente al tempo $t = 0$ a 2.47 Torr (come evidenziato dall'iniziale riduzione della frequenza di risonanza). Dopo il raggiungimento di una risposta costante, la pressione viene quindi istantaneamente ridotta a 0.001 Torr

15 (come evidenziato dall'aumento della frequenza di risonanza). Il peso di polimero depositato è simile nei due sensori. I risultati, riportati in Figura 3, evidenziano come la sensibilità del sistema a base di sPS nanoporoso sia notevolmente più

20

RETTORE
(Prof. Giorgio Dorai)





elevata rispetto al caso del PS atattico. Sulla base della termodinamica di miscelazione analita/polimero, è da attendersi che tale differenza nella risposta dei due sistemi aumenti considerevolmente all'ulteriore ridursi della pressione.

5

Esempio comparativo 2:

Si utilizzano i due campioni di polistirene sindiotattico e polistirene atattico utilizzati nell'esempio comparativo 1. La risposta dei sensori è valutata a 56 °C e ad una pressione pari a 5.71 Torr, seguendo la procedura descritta nell'esempio comparativo 1. I risultati, riportati in Figura 4, evidenziano come anche a 56 °C la sensibilità del sistema a base di polistirene sindiotattico nanoporoso sia notevolmente più elevata rispetto al caso del polistirene atattico.

10

PIRELLA GÖTTSCHE LOWE
Prof. Giorgio Donati

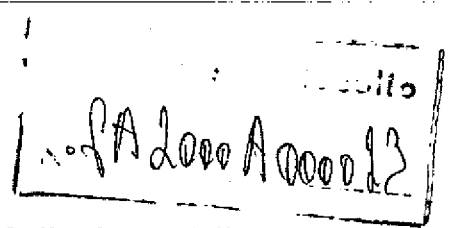
15

RIVENDICAZIONI

1. Film semicristallini, a base di polistirene sindiotattico, nella forma cristallina nanoporosa, caratterizzati da un rapporto di intensità tra i riflessi a $2\theta \approx 13.3^\circ$ e $2\theta \approx 10.6^\circ$ superiore a 2, in spettri di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) ottenuti facendo incidere la radiazione perpendicolarmente alla superficie del film.

20





elevata rispetto al caso del PS atattico. Sulla base della termodinamica di miscelazione analita/polimero, è da attendersi che tale differenza nella risposta dei due sistemi aumenti considerevolmente all'ulteriore ridursi della pressione.

5

Esempio comparativo 2:

Si utilizzano i due campioni di polistirene sindiotattico e polistirene atattico utilizzati nell'esempio comparativo 1. La risposta dei sensori è valutata a 56 °C e ad una pressione pari a 5.71 Torr, seguendo la procedura descritta nell'esempio comparativo 1. I risultati, riportati in Figura 4, evidenziano come anche a 56 °C la sensibilità del sistema a base di polistirene sindiotattico nanoporoso sia notevolmente più elevata rispetto al caso del polistirene atattico.

10

15

IL RETTORE
Prof. Giorgio Donati



RIVENDICAZIONI

1. Film semicristallini, a base di polistirene sindiotattico, nella forma cristallina nanoporosa, caratterizzati da un rapporto di intensità tra i riflessi a $2\theta \approx 13.3^\circ$ e $2\theta \approx 10.6^\circ$ superiore a 2, in spettri di diffrazione dei raggi X ($\text{CuK}\alpha$) ottenuti facendo incidere la radiazione perpendicolarmente alla superficie del film.

20

2. Film semicristallini, come dalla rivendicazione 1, come elementi sensibili di sensori per la rilevazione di composti organici volatili.

5 3. Film semicristallini, come dalla rivendicazione 1, come elementi sensibili di sensori risonanti.

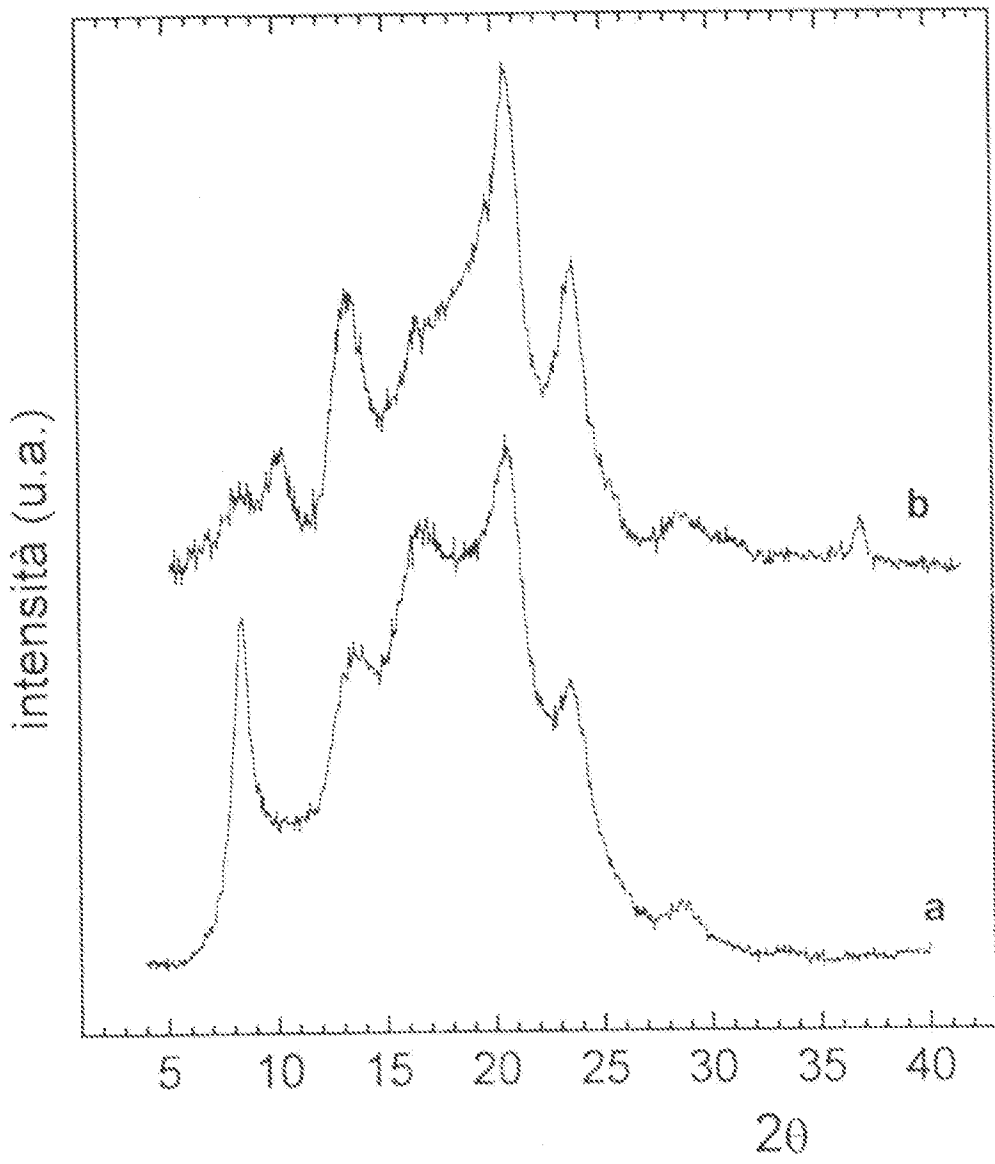
4. Processo per l'ottenimento di film nanoporosi a base di polistirene sindiotattico, secondo le Riv.1, 2 e 3, che comprende un processo di formatura da soluzione, che porti all'ottenimento di un film in forma cristallina clatrata, seguito da un processo di estrazione delle molecole ospiti.

10 5. Processo per l'ottenimento di film nanoporosi a base di polistirene sindiotattico, secondo le Riv.1, 2 e 3, che comprende un processo di formatura da fuso cui segua una esposizione a solventi che siano in grado di trasformare i film in forma cristallina clatrata, seguito da un processo di estrazione delle molecole ospiti.

RETTORE
Prof. Giorgio Donati



Positivo protocollo
N. SA 1000 Accog. B



III RITTORE
Prof. Giorgio Neri

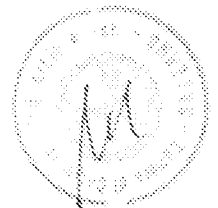
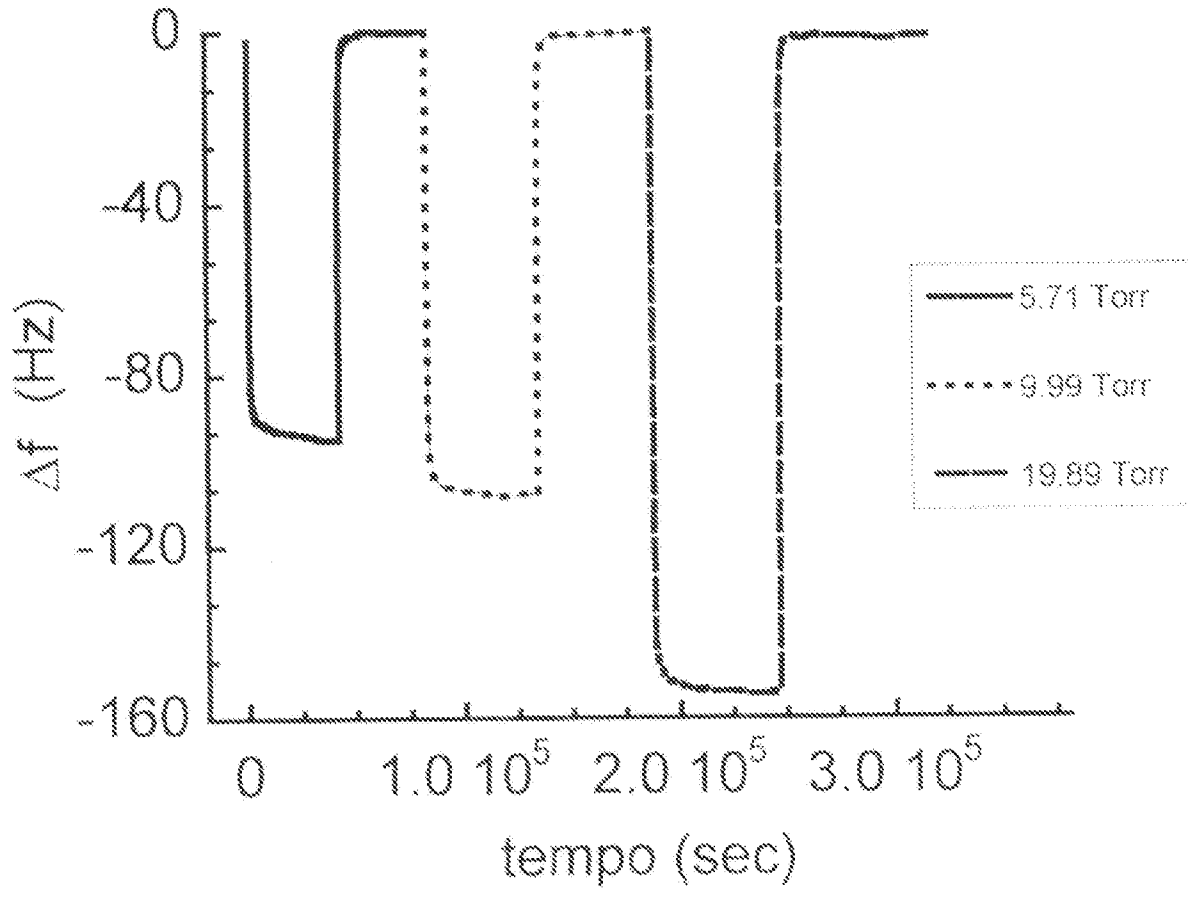


Figura 1

Posizione protocollo
no. 8A2000100013

T = 56 °C



III RETTORI
Prof. Giorgio Bonoli

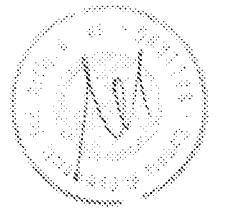
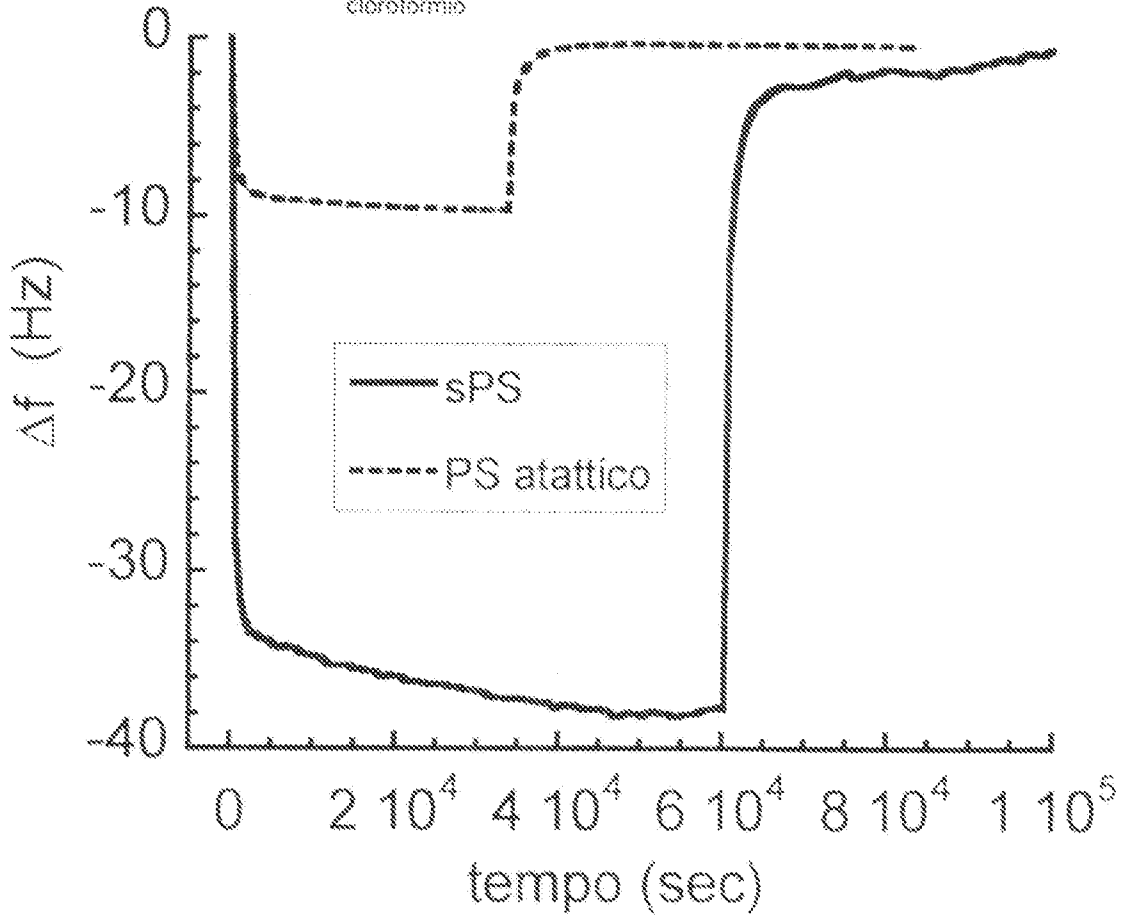


Figura 2

Posizione del campione
N. 8 / 2000 / 1000023

$T = 35\text{ }^{\circ}\text{C}$

$P_{\text{cloroformio}} = 2.47\text{ Torr}$



M. RETTORE
(Prof. Giorgio Dondi)

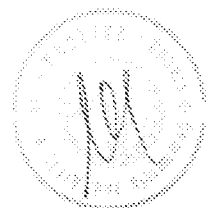
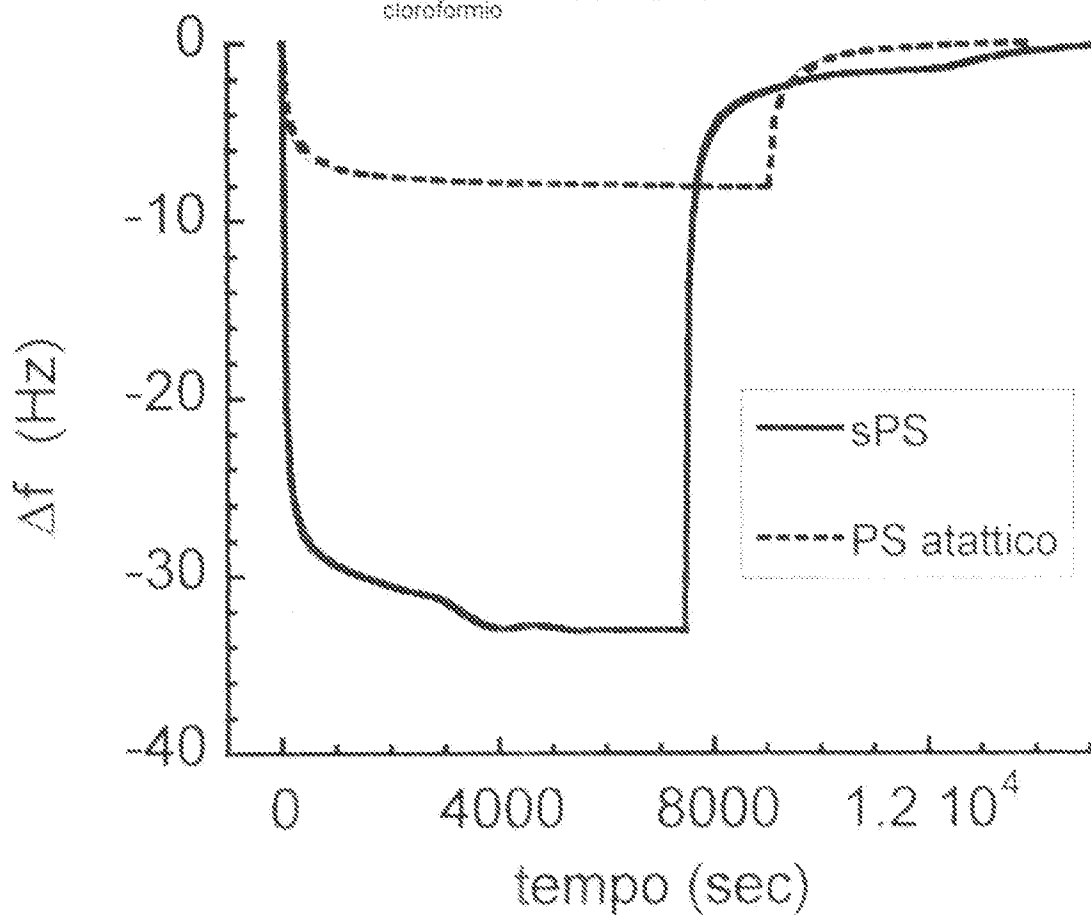


Figura 3

T = 56 °C

P_{cloroformio} = 5.71 Torr



III RETTOR
P. Loco A. 23

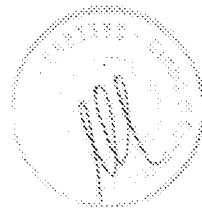


Figura 4