



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101996900498596
Data Deposito	19/02/1996
Data Pubblicazione	19/08/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

PROCESSO PER LA PREPARAZIONE DI PERLE DI POLIMERI A BASE ACRILICA



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

ATOHAAS HOLDING C.V., di nazionalità olandese, con sede in
Schipholpoort 60, 2034 MB Haarlem, Olanda

MI 96 A 0312

* * * * *

La presente invenzione riguarda un processo per la preparazione di microperle di polimeri a base acrilica reticolata e le microperle ottenute.

Più in particolare l'invenzione si riferisce a microperle reticolate di polimeri acrilici utilizzabili per preparare superfici antiriflesso mediante processi di estrusione.

E' noto nell'arte preparare dette superfici antiriflesso utilizzando microperle di polimeri acrilici reticolati aventi dimensioni da 10 a 40 micron, in generale attorno a 20 micron.

I processi industriali per la preparazione di dette microperle sono realizzati ad esempio in sospensione utilizzando come sospendente preferibilmente alcool polivinilico.

Gli svantaggi di questi processi risiedono nel fatto che le particelle di queste dimensioni sono difficilmente centrifugabili, occorre infatti anche operare con un rapporto di diluizione dell'ordine di 3:1 poichè la viscosità della fase acquosa che contiene le microperle è molto elevata.

Occorre operare con velocità di centrifugazione dell'ordine di 1/5 rispetto alla centrifugazione delle perle normali a base di polimeri acrilici, ad esempio PMMA di 200-300 micron di diametro medio, ad esempio ben noti commercialmente come

ALTUGLAS® di ATOHAAS.

Un ulteriore svantaggio dal punto di vista industriale riguarda l'essiccamento di dette microperle dopo centrifugazione.

Data la bassa dimensione delle microperle si è vicini ai limiti di esplosività per cui occorre operare in atmosfera inerte.

Inoltre la resa ottenibile con questi processi è dell'ordine del 70% per cui si hanno problemi ecologici essendo i COD (Chemical Oxygen Demand) delle acque reflue dell'ordine di 50.000 ppm.

C'era quindi l'esigenza di avere a disposizione un processo industriale che permettesse di superare gli svantaggi sopra indicati e soprattutto permettesse di aumentare le rese e abbassare i COD.

Occorre infatti notare che le superfici antiriflesso si possono ottenere solo utilizzando microperle nell'ordine di dimensioni sopra indicate.

Anche prove effettuate dalla Richiedente hanno mostrato che se si utilizzano particelle di dimensioni 10 volte superiori non è possibile ottenere superfici antiriflesso.

E' stato ora inaspettatamente e sorprendentemente trovato che è possibile produrre perle a base di polimeri acrilici che utilizzate in estrusione permettono di ottenere superfici antiriflesso se si utilizza un processo di preparazione come qui

di seguito descritto.

Costituisce oggetto della presente invenzione un processo per la preparazione di perle a base di polimeri acrilici comprendente la preparazione di microperle da 10 a 40 micron mediante un processo di polimerizzazione in sospensione di monomeri acrilici in presenza di almeno un monomero reticolante almeno bifunzionale caratterizzato dal fatto che si effettua una seconda polimerizzazione dei monomeri acrilici in assenza di monomeri reticolanti e utilizzando come fase sospendente una frazione della sospensione ottenuta nella precedente polimerizzazione contenente un agente reticolante, detta frazione contenente una quantità di microperle compresa fra 3 e 40% in peso, preferibilmente da 4,5 a 25, rispetto al polimero finale ottenuto nella seconda polimerizzazione.

E' stato inaspettatamente trovato che operando nelle condizioni sopra indicate si ottengono delle perle di dimensioni di almeno 80 microns, in genere dell'ordine di circa 150-200 microns, che quando vengono utilizzate in estrusione permettono di ottenere superfici antiriflesso.

Questo risulta totalmente sorprendente in quanto perle reticolate normali aventi dimensioni dell'ordine di 150-200 microns, come detto sopra, non permettono di ottenere superfici antiriflesso.

Un ulteriore oggetto dell'invenzione è costituito dal fatto che invece dell'acqua come fase disperdente nella secon-

da polimerizzazione in assenza di reticolante si possono utilizzare le acque di riciclo provenienti dalla polimerizzazione in sospensione di monomeri acrilici che producono perle di dimensioni maggiori di 100 microns.

In questo modo si contribuisce ad abbassare il COD totale prodotto in un impianto di polimerizzazione industriale in quanto come ben noto le acque madri generalmente vengono mandate in un impianto di trattamento per diminuire il COD allo scarico.

Le dimensioni delle perle secondo la presente invenzione sono superiori a quelle delle microperle, in generale da 80 a 300 microns, preferibilmente da 140 a 250 microns, più preferibilmente da 150 a 200 microns.

Come monomeri acrilici che possono essere utilizzati per la preparazione dei polimeri a base acrilica secondo la presente invenzione si possono citare C_1-C_8 alchil(met)acrilati lineari o ramificati quando possibile, quali ad esempio

- a1) uno o più C_1-C_8 alchilacrilati o metacrilati, lineari o ramificati quando possibile quali, ad esempio, metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, butilacrilato, secbutil(met)acrilato, ter-butyl(met)acrilato;
- b1) opzionalmente uno o più monomeri solubili in acqua aventi solubilità in acqua di almeno 5 g per 100 g di acqua a T di 23°C in quantità in genere al massimo del 60% in peso,

preferibilmente 50% come, ad esempio, gli acidi acrilico, metacrilico, l'acrilammide, l'idrossietil(met)acrilato, l'idrossipropil(met)acrilato;

- c1) opzionalmente un altro monomero in quantità al massimo del 50% in peso, come ad esempio, stirene, alfa-metil-stirene, (met)acrilonitrile, n-alchil o aril-maleimmidi con l'alchile da 1 a 10 atomi di carbonio e l'arile da 6 a 12 atomi di carbonio, butadiene, stirenesolfonico, l'N-vinilpirrolidone.

Quali iniziatori radicalici possono essere impiegati perossidi come ad esempio t-butilperossi-2-etilesanoato, dibenzoilperossido, lauroilperossido, t-butilperossi- dietilacetato o azocomposti instabili come, ad esempio, azodiisobutirronitrile.

Come trasferitori di catena possono essere impiegati gli alchiltioli con l'alchile lineare o ramificato da C_3 - C_{20} , preferibilmente C_4 - C_{12} come, ad esempio n-butantiolo, n-ottantiolo, n-dodecantiolo, ter-dodecantiolo, cicloesantiolo, piantiolo.

Quando come fase disperdente si utilizzano le acque madri come sopra descritto si possono utilizzare quelle ottenibili secondo i processi di polimerizzazione indicati nella domanda di brevetto europeo EP 457356.

I processi per l'ottenimento delle microperle da 10 a 40 microns di cui sopra sono ben noti nell'arte e utilizzano so-

spondenti in grado di dare microperle di dette dimensioni.

In genere viene utilizzato come sospendente l'alcool polivinilico in concentrazione in genere di almeno 1,5% peso, e fino a valori di circa il 10% in peso.

Il rapporto fra fase acquosa e monomeri nella polimerizzazione per la preparazione delle microperle è in genere maggiore di 2:1, ad esempio 3:1.

I reticolanti che vengono utilizzati nella prima fase della polimerizzazione sono ben noti e come già detto almeno bifunzionali, essi possono essere anche trifunzionali o polifunzionali in genere. Essi possono essere di tipo acrilico senza tuttavia che questo sia un requisito necessario.

Si possono ad esempio citare allilmetacrilato, divinilbenzene, glicidildimetacrilato, etilenglicoldimetacrilato (EGDM), tetraetilenglicoldimetacrilato (TEGDM).

Nella seconda polimerizzazione in assenza di agente reticolante i rapporti fra fase disperdente e monomeri possono essere quelli indicati per la prima polimerizzazione oppure anche inferiori, ad esempio 1,4:1.

La caratterizzazione delle perle e delle microperle viene effettuata mediante determinazione della granulometria mediante metodi ottici o setacciatura; il COD sulle acque reflue viene determinato secondo il metodo IRSA "domanda di ossigeno chimico"; dopo centrifugazione delle perle viene determinato il residuo secco a 160°C.

I dati di caratterizzazione e i dati di processo più rilevanti sono riportati nelle Tabelle 2 e 1 rispettivamente.

I seguenti esempi vengono dati a titolo illustrativo ma non limitativo della presente invenzione.

Esempio 1 di confronto

Preparazione di microperle reticolate

Si realizza la polimerizzazione in sospensione del metil metacrilato, dell'acrilato di etile e dell'allil metacrilato utilizzando come sospendente l'alcool polivinilico (PVA).

In un reattore agitato, incamiciato e resistente alla pressione si caricano 245 parti in peso di acqua deionizzata a temperatura ambiente e 5 parti in peso di alcool polivinilico. Si scalda lentamente fino a 40°C mantenendo il reattore sotto agitazione e si mantiene la temperatura a 40°C fino alla completa dissoluzione dell'alcool polivinilico. Si elimina l'ossigeno mediante flusso di azoto. Si alimenta quindi una miscela, anch'essa deossigenata, costituita da: metilmetacrilato 94,75 parti in peso, acrilato di etile 4 parti in peso, allil metacrilato 0,25 parti in peso, lauroil perossido 0,6 parti in peso. Si chiude ermeticamente il reattore, si pressurizza a 100 KPa e sotto agitazione continua si riscalda la miscela gradualmente fino a 110°C in 120 minuti. Si ottengono microperle reticolate (chiamate XD nelle tabelle) con diametro medio di 20 microns. Le caratteristiche delle perle e delle acque madri sono riportate in tabella 2.

Esempio 2**Preparazione di un master contenente il 7% di microperle reticolate**

Nello stesso reattore già utilizzato nell'esempio 1, e con le modalità operative generali descritte in detto esempio, si realizza la polimerizzazione in sospensione del metil metacrilato e dell'acrilato di etile utilizzando come soluzione sospendente una frazione della torbida (microperle+fase acquosa) provenienti dalla polimerizzazione descritta nell'esempio 1. Pertanto si caricano nel reattore 188,4 parti in peso di acqua deionizzata e 26,9 parti in peso di torbida proveniente dall'esempio 1. Si scalda la soluzione a 80°C e si alimenta quindi una miscela costituita da metil metacrilato 96 parti in peso, acrilato di etile 4 parti in peso, lauroil perossido 0,6 parti in peso, n-butantiolo 0,12 parti in peso. Si chiude ermeticamente il reattore, si pressurizza a 100 KPa e sotto agitazione continua si riscalda la miscela gradualmente fino a 110°C in 120 minuti. Si lascia stazionare il reattore a 110°C per 15 minuti, quindi si raffredda. Il polimero, sotto forma di perle, viene separato dalle acque madri mediante centrifugazione, lavato con acqua deionizzata ed essiccato in stufa a 80°C. Le caratteristiche delle perle e delle acque madri sono riportate in tabella 2.

Esempi 3-7**Preparazione di masters contenenti varie quantità di microper-**

le reticolate

Nello stesso reattore già utilizzato nell'esempio 2, e con le modalità operative generali descritte in detto esempio, si realizza la polimerizzazione in sospensione del metil metacrilato e dell'acrilato di etile utilizzando le soluzioni sospendenti descritte in tabella 1. Pertanto si caricano nel reattore le quantità di acqua deionizzata e di torbida indicate in tabella 1.

Si scalda la soluzione a 80°C e si alimenta quindi una miscela costituita da metil metacrilato 96 parti in peso, acrilato di etile 4 parti in peso, lauroil perossido 0,6 parti in peso, n-butantiolo 0,12 parti in peso. Si chiude ermeticamente il reattore, si pressurizza a 100 KPa e sotto agitazione continua si riscalda la miscela gradualmente fino a 110°C in 120 minuti.

Si lascia stazionare il reattore a 110°C per 15 minuti, quindi si raffredda. Il polimero, sotto forma di perle, viene separato dalle acque madri mediante centrifugazione, lavato con acqua deionizzata ed essiccato in stufa a 80°C.

Le caratteristiche delle perle e delle acque madri sono riportate in tabella 2.

Esempio 8Preparazione del sospendente

In un reattore si caricano 120 parti in peso di soluzione di NaOH al 40% in peso e 630 parti in peso di acqua deionizzata.

Si alimentano lentamente 250 parti in peso di acido 2-acrilammido-2-metilpropansolfonico (AMPS), quindi si regola il pH nell'intervallo 7-8 con piccole aggiunte di soda o di AMPS. Dopo aver flussato la soluzione con azoto per eliminare l'ossigeno ed averla scaldata a 50°C si aggiungono il persolfato di potassio 0,075 parti in peso, ed il sodio metabisolfito 0,025 parti in peso. La polimerizzazione si completa in circa 60 minuti. Quindi si diluisce con circa 4000 parti in peso di acqua deionizzata ottenendo una soluzione con un residuo secco a 160°C del 5,5% in peso ed una viscosità Brookfield di 4 Pa.s, misurata a 25°C.

Esempio 9

Preparazione acque madri

Si realizza la polimerizzazione in sospensione del metil metacrilato e dell'acrilato di etile utilizzando come sospendente l'omopolimero del sale sodico dell'acido 2-acrilammido-2-metilpropansolfonico ottenuto nell'esempio 8.

In un reattore agitato, incamiciato e resistente alla pressione si caricano 193 parti in peso di acqua deionizzata e 7 parti in peso della soluzione ottenuta nell'esempio 8, corrispondenti a 0,385 parti in peso di prodotto secco. Si elimina l'ossigeno mediante flusso di azoto e si scalda la soluzione a 80°C. Si alimentano quindi 100 parti in peso di una miscela, anch'essa deossigenata, costituita da: metilmetacrilato 96 parti in peso, acrilato di etile 4 parti in peso, t-butil pe-

rossi-2-etilesanoato 0,25 parti in peso, n-butantiolo 0,12 parti in peso. Si chiude ermeticamente il reattore, si pressurizza a 100 KPa e sotto agitazione continua si riscalda la miscela gradualmente fino a 110°C in 120 minuti. Si lascia stazionare il reattore a 110°C per 15 minuti, quindi si raffredda. Il polimero, sotto forma di perle, viene separato dalle acque madri mediante centrifugazione, lavato con acqua deionizzata ed essiccato in stufa a 80°C. Le perle hanno dimensione di 200 microns.

Le acque madri, con un residuo secco a 160°C dello 0,62% in peso circa, in parte costituito dall'agente sospendente (0,2% in peso) e per la frazione restante da altri prodotti ottenuti in polimerizzazione, vengono raccolte per essere utilizzate nelle prove successive di polimerizzazione.

Esempio 10

Preparazione di un master contenente il 7% di microperle reticolate

Nello stesso reattore già utilizzato nell'esempio 2, e con le modalità operative generali descritte in detto esempio, si realizza la polimerizzazione in sospensione del metil metacrilato e dell'acrilato di etile utilizzando come soluzione sospendente una frazione della torbida (microperle + fase acquosa) provenienti dalla polimerizzazione descritta nell'esempio 1 e da acque madri provenienti dall'esempio 9. Pertanto si caricano nel reattore 188,4 parti in peso di acque madri pro-

venienti dall'esempio 9 e 27,2 parti in peso di torbida proveniente dall'esempio 1. Si scalda la soluzione a 80°C e si alimenta quindi una miscela costituita da metil metacrilato 96 parti in peso, acrilato di etile 4 parti in peso, lauroil perossido 0,6 parti in peso, n-butantiolo 0,12 parti in peso. Si chiude ermeticamente il reattore, si pressurizza a 100 KPa e sotto agitazione continua si riscalda la miscela gradualmente fino a 110°C in 120 minuti. Si lascia stazionare il reattore a 110°C per 15 minuti, quindi si raffredda. Il polimero, sotto forma di perle, viene separato dalle acque madri mediante centrifugazione, lavato con acqua deionizzata ed essiccato in stufa a 80°C. Le caratteristiche delle perle e delle acque madri sono riportate in tabella 2.

ESEMPIO 11 (di confronto)

Preparazione di perle reticolate

Nello stesso reattore già utilizzato nell'esempio 2, e con le modalità operative generali descritte in detto esempio, si realizza la polimerizzazione in sospensione del metil metacrilato, dell'acrilato di etile e dell'allilmetacrilato utilizzando come soluzione sospendente una frazione delle acque madri provenienti dall'esempio 9. Pertanto si caricano nel reattore 200 parti in peso di acque madri provenienti dall'esempio 9.

Si scalda la soluzione a 80°C e si alimenta quindi una miscela costituita da metil metacrilato 94,75 parti in peso, acrilato

di etile 4 parti in peso, allil metacrilato 0,25 parti in peso, lauroil perossido 0,6 parti in peso.

Si chiude ermeticamente il reattore, si pressurizza a 100 KPa e sotto agitazione continua si riscalda la miscela gradualmente fino a 110°C in 120 minuti.

Si lascia stazionare il reattore a 110°C per 15 minuti, quindi si raffredda. Il polimero, sotto forma di perle, viene separato dalle acque madri mediante centrifugazione, lavato con acqua deionizzata ed essiccato in stufa a 80°C.

Le perle hanno dimensioni di 200 microns.

Esempio 12

Estrusione di lastre antiriflesso

A partire da perle preparate negli esempi 1, 2, 9 e 11 sono state estruse lastre 5 cm. x 10 cm. e con profondità 2-3 mm. per testare le proprietà antiriflesso con le composizioni riportate nella tabella 3. Tutte le lastre contengono il 6% in peso di particelle reticolate. La valutazione dell'aspetto delle lastre viene fatta a vista.

In pratica il test è condotto nel seguente modo: si appoggia la lastra preparata tramite estrusione sopra una superficie che contiene caratteri stampati.

Le lastre estruse a partire dalle microperle provenienti dall'esempio 1 e 2 (lastre 1 e 2) hanno buone proprietà antiriflesso, cioè permettono di vedere esattamente i caratteri stampati della superficie sottostante come se le lastre non

fossero presenti.

La lastrina 3, estrusa a partire da perle dell'esempio 9 e perle dell'esempio 11, invece non presenta proprietà antiriflesso, cioè i caratteri della superficie sottostante appaiono distorti. La lastrina 3 pertanto non ha proprietà antiriflesso accettabili.

8V

TABELLA 1

Composizione della fase acquosa (per 100 parti di monomeri)

Esempio	XD nel master	acqua deionizzata	torbida XD (proveniente es.1)	Rapporto acqua/monomeri	PVA
	% peso	parti peso	parti peso	peso/peso	% in fase acquosa
1	-	250,0	-	2,500	2,0
2	7	188,6	26,9	1,929	0,25
3	14	175,2	58,3	1,859	0,50
4	14	175,2	58,3	1,859	0,50
5	20	161,8	89,8	1,798	0,71
6	20	161,8	89,8	1,798	0,71
7	30	134,3	154,6	1,697	0,93

TABELLA 2

Caratterizzazione

Esempio	XD nel master	Residuo secco a 160°C	Fraz. > 1mm	COD	Resa	Diam. medio perle
	(1)		(2)	(3)		
	%peso	%peso	%peso	ppm	%peso	µmm
1 (4)	-	6,50		57000	70	20
2	7	1,14	10,1	8010	98,8	210
3	14	0,97	2,1	7807	99,1	180
4	14	1,46	0,3	11610	98,5	
5	20	1,06	0,0	10960	99,4	160
6	20	1,16	0,0	10480	99,4	
7	30	1,89	0,0	19390	98,9	150
10	7	1,30	8,1	9300	98,1	190

(1) basato sul master (6% significa una quantità di XD slurry contenente 60 parti in peso di perle ed emulsioni, diluita ed usata per polimerizzare 940 parti in peso di monomeri nella seconda reazione); (2) scarto; (3) COD delle acque madri; (4) XD processo standard

SV

TABELLA 3

Preparazione di lastrine antiriflesso

Lastrina	Perle esempio 9	Perle esempio	
	parti in peso		parti in peso
1	94,0	1	6,0
2	14,3	2	85,7
3	94,0	11	6,0

RIVENDICAZIONI

1. Processo per la preparazione di perle a base di polimeri acrilici comprendente la preparazione di microperle da 10 a 40 micron mediante un processo di polimerizzazione in sospensione di monomeri acrilici in presenza di almeno un monomero reticolante almeno bifunzionale caratterizzato dal fatto che si effettua una seconda polimerizzazione dei monomeri acrilici in assenza di monomeri reticolanti e utilizzando come fase sospendente una frazione della sospensione ottenuta nella precedente polimerizzazione contenente un agente reticolante, detta frazione contenente una quantità di microperle compresa fra 3 e 40% in peso rispetto al polimero finale ottenuto nella seconda polimerizzazione.
2. Processo secondo la rivendicazione 1 in cui si utilizza come fase sospendente una frazione della sospensione ottenuta nella precedente polimerizzazione contenente un agente reticolante, detta frazione contenente una quantità di microperle compresa fra 4,5 e 25.
3. Processo secondo le rivendicazioni 1-2 in cui come fase disperdente invece dell'acqua nella seconda polimerizzazione in assenza di reticolante si utilizzano le acque di riciclo, opzionalmente diluite con acqua, provenienti dalla polimerizzazione in sospensione di monomeri acrilici che producono perle di dimensioni maggiori di 100

microns.

4. Processo secondo le rivendicazioni 1-3 in cui i monomeri acrilici per la preparazione dei polimeri a base acrilica sono C_1-C_8 alchil(met)acrilati lineari o ramificati quando possibile, scelti fra

a1) metil(met)acrilato, etil(met)acrilato, propil(met)acrilato, isopropil(met)acrilato, butilacrilato, sec-butil(met)acrilato, ter-butil(met)acrilato;

b1) opzionalmente uno o più monomeri solubili in acqua aventi solubilità in acqua di almeno 5 g per 100 g di acqua a T di 23°C in quantità del 50% in peso, scelti fra acidi acrilico, metacrilico, acrilammide, idrossietil(met)acrilato, idrossipropil(met)acrilato;

c1) opzionalmente un altro monomero in quantità al massimo del 50% in peso, scelto fra stirene, alfa-metil-stirene, (met)acrilonitrile, n-alchil o aril-maleimmidi con l'alchile da 1 a 10 atomi di carbonio e l'arile da 6 a 12 atomi di carbonio, butadiene, stirenesolfonico, 1'-N-vinilpirrolidone.

5. Processo secondo le rivendicazioni 1-4 in cui come sospendente nella prima polimerizzazione in presenza di reticolante si impiega l'alcool polivinilico in concentrazione in genere di almeno 1,5% peso, e fino a valori di circa il 10% in peso.

6. Processo secondo le rivendicazioni 1-5 in cui il rapporto fra fase acquosa e monomeri nella polimerizzazione in presenza di reticolante per la preparazione delle microperle è maggiore di 2:1.
7. Processo secondo le rivendicazioni 1-6 in cui il rapporto fra fase acquosa e monomeri nella polimerizzazione in assenza di reticolante è 1,4:1 o superiore.
8. Perle a base di polimeri acrilici aventi dimensioni fra 80 e 300 microns ottenibili con il processo secondo le rivendicazioni da 1 a 7.
9. Perle a base di polimeri acrilici secondo la rivendicazione 8 aventi dimensioni fra 140 e 250 microns.

Milano, 19 febbraio 1996

p. ATOHAAS HOLDING C.V.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)

