



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

# UIBM

|                           |                        |
|---------------------------|------------------------|
| <b>DOMANDA NUMERO</b>     | <b>101994900363268</b> |
| <b>Data Deposito</b>      | <b>26/04/1994</b>      |
| <b>Data Pubblicazione</b> | <b>26/10/1995</b>      |

|                               |            |
|-------------------------------|------------|
| <b>Priorità</b>               | P4313715.6 |
| <b>Nazione Priorità</b>       | DE         |
| <b>Data Deposito Priorità</b> |            |

| <b>Sezione</b> | <b>Classe</b> | <b>Sottoclasse</b> | <b>Gruppo</b> | <b>Sottogruppo</b> |
|----------------|---------------|--------------------|---------------|--------------------|
| C              | 08            | F                  |               |                    |

Titolo

|  |
|--|
| PROCEDIMENTO PER LA PRODUZIONE DI MATERIALI POLIMERICI ESPANSI, MOLTO CARICATI |
|--|

DESCRIZIONE dell'invenzione industriale dal titolo:

"Procedimento per la produzione di materiali polimerici  
espansi, molto caricati"

di: RÖHM GMBH, nazionalità germanica, Kirschenallee, D-64293

10 05 1697

Darmstadt, Germania

Inventori designati: Günther Ittmann, Manfred Krieg

Depositata il

26 APR. 1994

TO 94A000332

DESCRIZIONE

Campo dell'invenzione

La presente invenzione concerne un materiale polimerico espanso, molto caricato a base di polimetacrilato.

Livello della tecnica

Resine per colata molto caricate, ad esempio a base di PMMA sono già state introdotte con successo sul mercato (cfr. EP 218 866; US-PS 3 847 865; US-PS 4 221 697, US-PS 4 251 576, US-PS 4 826 901; US-PS 4 786 660).

Materiali polimerici arricchiti con cariche minerali in tal modo, che ad esempio possono venire impiegati per lavelli di cucina, nel campo sanitario nonché in generale come materiale in lastre nel settore edilizio, si avvicinano in particolare nei tipi d'attuazione più moderni invero di norma alle esigenze della tecnica riguardo ad aspetto, durata, la

ACCOBACCI - CASETTA & PERANI  
S.p.A.

vorabilità, si tratta però di materiali comparativamente pe  
santi. Così ad esempio quanto a PMMA si può partire con un  
contenuto di carica di 60 - 70 % in peso diossido di silicio  
ovvero idrossido d'alluminio di una densità di 1,8 g/cm<sup>3</sup>.

Si erano avviate prove abbastanza presto per ricavare mate-  
riale polimerico espanso.

Il DE-P 10 17 784 descrive un procedimento per la produzione  
di corpi sagomati porosi, costituiti prevalentemente da PMMA,  
alla miscela costituita da polimero e monomeri, almeno per  
conseguire parzialmente la bassa temperatura prescritta e  
allo stesso tempo per ottenere una struttura a pori della  
formazione che risulta nella polimerizzazione, venendo incor-  
porata neve carbonica. Nello stesso brevetto viene menziona-  
to, che alla massa atta alla polimerizzazione possono venire  
aggiunti coloranti, pigmenti e ovvero cariche. Un metodo  
impiegabile in generale per la produzione di corpi sagomati  
porosi consiste secondo FR-PS 1 055 058, nel scaldare mate-  
rie plastiche termoplastiche, che contengono gas disciolti,  
oltre il loro punto di rammollimento, la matrice di materia  
plastica venendo gonfiata dai gas che si espandono. Ulterio-  
ri diritti protettivi concernono materiale polimerico espan-  
so, nel quale il gas propellente viene prodotto per azione  
di un componente polimerico contenente acqua su un componen-

te polimerico contenente carburo di calcio (Brevetto Sudafr. 68.08312) o materiali polimerici, che mediante composti perossidici vengono espansi (Japan-Kokai 78.105 565; Chem. Abstr. 90.39 662a; Japan Kokai 75.151 278, Chem. Abstr. 84, 151 530h).

Dal EP 0 503 156 é noto, per la produzione di resine colabili emulsionare in una sospensione di metilmetacrilato caricata fino a 50 % in peso di acqua. Dopo l'indurimento la porzione di acqua viene espulsa mediante riscaldamento dall'elemento di colata. Rimane un materiale spugnoso, molto caricato.

#### Compito e soluzione

La produzione di polimetilmetacrilato espanso molto caricato, cioè un materiale con almeno 40 e fino a 80 % in peso quota di una carica inorganica, pone la tecnica davanti a problemi quantitativamente diversi come ad esempio la produzione di "corpi sagomati porosi, costituiti prevalentemente da metilesteri di acido polimetacrilico" secondo il DE-PS 10 17 784. SI tratta quivi di una variante del procedimento di polimerizzazione a camera, al prepolimero usuale contenente iniziatore sotto agitazione venendo venendo frammischiata neve carbonica in distribuzione la più omogenea possibile e questa miscela viene introdotta nella camera di formatura. Al disotto di 0°gradi C la miscela é colabile, all'atto del riscaldamento gelifica ad una massa solida

Il livello della tecnica non aprì quindi alcuna via direttamente praticabile per la produzione di materiale polimero espanso, molto caricato a base di PMMA. Esisteva quindi il compito, di mettere a disposizione un procedimento, che permetta di produrre materiali polimerici espansi, molto caricati a base di polimetilmetacrilato mantenendo le caratteristiche da esigere da resine colabili e sulla scorta di tecnologie sperimentate.

Venne ora trovato che il procedimento secondo la presente invenzione si adatta bene per la soluzione del compito posto.

La presente invenzione concerne un procedimento per la produzione di materiali polimeri, espansi, molto caricati a base di polimetilmetacrilato in una forma adatta per impiego di diossido di carbonio solido, partendo da una soluzione preliminare VL, preparata da 70 a 95 parti in peso di metilmetacrilato e 5 a 30 parti in peso di prepolimero PP e 0 a 5, eventualmente 0,05 - 5 parti in peso di un reticolatore bifunzionale e 0 a 5, eventualmente 0,5 a 5, preferibilmente 0,5 a 1,5 parti in peso di un agente di silanizzazione SI-M. A questa soluzione preliminare VL sotto agitazione ad alto numero di giri viene introdotta la carica inorganica in forma di particelle FS in porzioni di 30

RECEIVED  
FEB 21 1964  
BBA



a 80 % in peso (riferito al materiale espanso come prodotto finale) ed in essa diossido di carbonio in forma di neve carbonica ovvero ghiaccio carbonico (sminuzzato/macinato) distribuito uniformemente in quantità di 0,5 a 30 % in peso riferito alla sospensione formata ovvero come acido carbonico gassoso e quindi mediante riscaldamento esterno o mediante la tonalità termica a causa del processo di polimerizzazione preferibilmente mediante un sistema Redox-iniziatore si espelle il diossido di carbonio mentre la polimerizzazione decorre e dopo conclusione della polimerizzazione si effettua la sformatura. L'introduzione del diossido di carbonio può avvenire nella soluzione preliminare VL o nella sospensione formata.

Come prepolimero PP rientrano in questione ad esempio i polimeri PMMA impiegati in modo pertinente che eventualmente possono contenere porzioni subordinate, fino a circa 15 % in peso di comonomeri opportunamente scelti come ad esempio metilmetacrilato. I prepolimeri hanno usualmente una massa molecolare nell'intervallo  $2 \times 10^4$  a  $4 \times 10^5$  Dalton [determinata mediante Size Exclusion Chromatography (cromatografia ad esclusione di dimensione) (SEC)]<sup>7</sup>. Eventualmente alla soluzione preliminare può anche venire aggiunto un reticolatore, ad esempio in forma di estere di acido (met)acrilico di alcoli polivalenti in quantità di 0,1 a 1,5 % in peso

riferito ai monomeri.

Come cariche FS sono adatti i materiali inorganici od organici a particelle fini impiegati in modo pertinente per resine colabili. Opportunamente non viene superata una dimensione di grana di 200  $\mu\text{m}$  di diametro, preferibilmente 50  $\mu\text{m}$ . Per impiego di cristobalite come carica almeno 95 % delle particelle devono avere dimensione  $< 10 \mu\text{m}$ . Particelle con una dimensione  $\leq 0,1 \mu\text{m}$  non devono per quanto possibile costituire più di 10 % del numero totale di particelle. La dimensione di particelle viene determinata secondo i procedimenti usuali (cfr. B. Scarlett in "Filtration & Separation" (Filtrazione e separazione) pagg. 215, 1965). Per la determinazione delle dimensioni delle particelle vengono adibite di volta in volta le dimensioni massime delle particelle. Occasionalmente può essere conveniente, liberare le particelle mediante riscaldamento a circa 150 gradi C, dall'umidità legata per adsorbimento. Le cariche possono essere prodotti naturali o prodotte sinteticamente. Le caratteristiche meccaniche come durezza, modulo elastico di taglio si dimensionano secondo lo scopo d'impiego previsto delle resine colabili. Qui vi può essere conveniente la regolazione di un modulo elastico di taglio di almeno  $5 \text{GNm}^{-2}$ . Sono adatti ad esempio minerali come ossidi d'alluminio, idrossidi di

alluminio e derivati ad esempio ossidi doppi alcalini e alcalinoterrosi e idrossidi alcalinoterrosi, argille, diossido di silicio nelle sue diverse modificazioni, silicati, aluminosilicati, carbonati, fosfati, solfati, solfuri, ossidi, carbone, metalli e leghe metalliche. Inoltre sono adatti materiali sintetici come farina di vetro, ceramica, porcellana, scorie,  $\text{SiO}_2$  sintetico finemente suddiviso. Siano citate modificazioni di silice come quarzo, (farina di quarzo) tridimite, e cristobalite, nonché caolino, talco, mica, feldspato, apatite, barite, gesso, creta, pietra calcarea, dolomite. Eventualmente possono venire impiegate anche miscele di cariche. La porzione di carica sulle resine colabili ammonta preferibilmente almeno a 40 % in peso. In generale non viene superata una quota di 80 % in peso. Come valore indicativo sia indicato un contenuto di carica di resina colabile  $> 50$  e fino a 80 % in peso. La produzione di cariche nelle dimensioni di grana opportune può avvenire secondo i procedimenti noti, ad esempio mediante frantumazione e macinazione. Particolarmente preferita è cristobalite oltre a idrossido d'alluminio.

In un tipo d'attuazione preferito la dimensione media di particelle è nell'intervallo di 60 - 0,5  $\mu\text{m}$ . Preferibilmente la durezza (secondo Mohs: cfr. Römpp's Chemie Lexikon

9. Edizione, pag. 1700, Georg Thieme Verlag 1990) delle cariche FS nel caso della cristobalite  $\epsilon \geq 6$ , nel caso dello idrossido d'alluminio  $\epsilon$  2,5 - 3,5. Gli agenti di silanizzazione SI-M servono in modo per sé noto come mediatori di aderenza tra carica e fase organica. Possono quindi venire impiegati i composti organici di silicio noti dal livello della tecnica [cfr. D. Skudelny Kunststoffe 77, 1153 - 1156 (1987); Kunststoffe 68 (1978); documentazione della Ditta Dynasilan <sup>(R)</sup>, Mediatore d'adesione della Dynamit Nobel, Chemie 7. In primo luogo si tratta di composti organici di silicio funzionali con almeno un gruppo etilenicamente insaturo nella molecola. Il radicale funzionale che porta il gruppo etilenicamente insaturo  $\epsilon$  in generale collegato attraverso un atomo di C con l'atomo di Silicio centrale. I ligandi restanti al silicio sono di norma radicali alcossile con 1 a 6 atomi di carbonio (potendosi trovare ancora nel radicale alchile ponti d'etere). Siano citati ad esempio i viniltrialcossisilani. Il doppio legame-CC può anche essere collegato attraverso uno o più atomi di carbonio con l'atomo di silicio, ad esempio in forma di alliltrialcossisilano o di  $\alpha$ -metacriloilossipropiltrialcossisilano. Anche dialcossisilani possono venire impiegati, all'atomo di Si essendo legato un ulteriore radicale funzionale con

JACOBI - CASSETTA & PERANI



un doppio legame-CC, perlopiù dello stesso tipo, o un radicale alchile preferibilmente con 1 a 6 atomi di carbonio.

Possono anche essere presenti diversi tipi di composti organici di silicio nel componente organico di silicio. Siano citati ad esempio il viniltrimetossisilano, viniltrietossisilano, viniltris(metossietossi)silano, dinildimetossisilano, vinilmetildimetossisilano, viniltriclorosilano, - metacriloilossipropiltrimetossisilano o X-metacriloilossipropiltris(metossietossi)-silano. Convenientemente i composti organici di silicio vengono impiegati insieme a catalizzatori del tipo amina, in particolare del tipo di alchilamine, con 3 a 6 atomi di carbonio, specialmente con n-butilamina. Come valore orientativo per l'impiego del catalizzatore amminico vengono assunti 1 a 5 % in peso del componente organico di silicio;

In generale il rapporto in peso di carica inorganica a composto organico di silicio ammonta a 500 : 1 a 20 : 1, preferibilmente  $50 \pm 25 : 1$ .

#### Attuazione dell'invenzione

L'attuazione del procedimento può avvenire in base a modi di procedere tecnici per sé noti. Il procedimento secondo la presente invenzione comprende dapprima la prepara-

MAGAZZINO CENTRALE PERMANENTE

zione della soluzione preliminare VL in modo per sé noto.

La soluzione preliminare contiene opportunamente il componente aminico e l'agente di silanizzazione SI-M. Quindi con ausilio di un dissolutore la carica FS viene introdotta nella soluzione preliminare e quindi nel dissolutore viene dispersa la sospensione ottenuta in questo modo. Dopo termine della reazione di silanizzazione alla sospensione viene opportunamente aggiunta una parte del componente-Redox dell'iniziatore-Redox (cfr. H. Rauch-Puntigam, Th. Völker, Acryl- und Methacrylverbindungen (Composti acrilici e metacrilici), Springer-Verlag 1967) e con ausilio di un agitatore a palette viene ripartita. Si può - in base a pratiche usuali - aggiungere anche un inibitore di polimerizzazione come ad esempio un fenolo stericamente impedito (cfr. Ullmanns Encyclopaedia of Technology, 5. Ed. Vol. 20A, pagg. 459-507, VCH 1992) e/o un agente lubrificante come un diestere ftalico o acido stearico. Quindi viene aggiunto diossido di carbonio. Diossido di carbonio può venire aggiunto sia come neve carbonica, che come ghiaccio-CO<sub>2</sub> macinato ovvero come gas, dovendosi dare importanza ad una distribuzione uniforme. Nell'aggiunta di gas deve venire determinata la quantità la più conveniente. Una chiusura di CO<sub>2</sub> solida sulla quantità di gas non può venire effettuata direttamen

te, poiché nell'impiego di  $\text{CO}_2$  solido una parte non trascurabile gassosa esce dalla sospensione nell'ambiente.

Non appena nessun gas che fuoriesce dalla sospensione viene rilevato, i componenti Redox residui possono venire aggiunti alla sospensione sotto agitazione. Mentre la polimerizzazione-Redox esoterma che ora inizia o - nel caso che si operi esclusivamente con iniziatori perossidici (vedasi Rauch-Puntigam, loc.cit.) - come conseguenza di adduzione esterna di calore la sospensione si espande durante l'indurimento.

Quindi può poi avvenire la sformatura. In particolare nella produzione continua del materiale polimerico espanso il diossido di carbonio può venire aggiunto anche alla soluzione preliminare VL.

La produzione di sospensione avviene nei gruppi miscelatori adatti a ciò. Tipi adatti producono ad esempio le Ditte Respecta/Düsseldorf/RFG o Coudenhove & Hübner/Vienna.

L'aggiunta di iniziatori può avvenire prima dell'uscita dal gruppo miscelatore.

Secondo il procedimento della presente invenzione si ricava di norma un PMMA espanso a pori chiusi; A giudicare i risultati finora, la densità della materia plastica espansa, confrontata con PMMA non espanso per uguale quota di carica é notevolmente più bassa, eventualmente alla metà.



dia di particelle di 45  $\mu\text{m}$  (prodotto ALCOA<sup>®</sup> C33 della Ditta ALCOA/USA) e quindi 332,5 g di idrossido di alluminio con una dimensione media di particelle di 8  $\mu\text{m}$  (Prodotto ALCOA<sup>®</sup> C333). Quindi la sospensione viene dispersa con il dissolutore con 12,5 m/s circa 10 minuti.

#### B. Preparazione del materiale polimerico espanso

##### Esempio B-1

In un becher di polietilene ( $\phi = 9 \text{ cm}$ ,  $H = 15 \text{ cm}$ ) vengono pesati 700 g della sospensione molto caricata secondo Esempio A-1. Sotto agitazione con un agitatore ad alette vengono aggiunti e sciolti a circa 25 gradi C 7 g di dibenzoilperossido, al 50 % in dibutilftalato (Prodotto INTEROX<sup>®</sup> BP-50-FT della Ditta Peroxid Chemie GmbH) e 3,5 g di azo-bis-iso-butironitrile (Prodotto INTEROX<sup>®</sup> NN IBN). Sotto agitazione vengono quindi aggiunti 7,0 g di neve carbonica alla sospensione. Dopo un tempo d'agitazione di 5 minuti viene misurata la temperatura della sospensione.

Quindi sotto agitazione della sospensione vengono aggiunti 7,0 g di N,N-dimetil-p-toluidina come soluzione al 50 % in MMA. Dopo tempo d'agitazione di 1 minuto l'agitatore viene tolto. Si ottiene un espanso di polimero, che é caratterizzato in Tabella 1.

INTEROX<sup>®</sup> C333 & PEROXID

Esempio B-2

Procedimento analogo a B-1. In luogo di 7,0 g di neve-CO<sub>2</sub> vengono aggiunti 35,0 g di neve-CO<sub>2</sub> alla sospensione.

Esempio B-3

Procedimento analogo a B-1. In luogo di 7,0 g di neve-CO<sub>2</sub> vengono aggiunti alla sospensione 70,0 g di neve-CO<sub>2</sub>.

Esempio B-4

Procedimento analogo a B-1. In luogo di 7,0 g di neve-CO<sub>2</sub> vengono aggiunti 140 g di neve alla sospensione.

TABELLA 1

Dati per gli Esempi B-1 a B-4

| Esemp. | Aggiunta<br>neve-CO <sub>2</sub><br>(%) | Temp. dopo<br>5 min tempo<br>d'agitazione<br>(Gradi C) | Tempo di indu-<br>rimento<br>(min)            | Densità della<br>schiuma<br>(g/cm <sup>3</sup> ) |
|--------|---|--|---|--|
| B-1    | 1,0                                     | + 20   | 12  | 1,12   |
| B-2    | 5,0                                     | + 10   | 15  | 0,84   |
| B-3    | 10,0                                    | - 5  | 20  | 0,66   |
| B-4    | 20,0                                    | - 15   | la schiuma collassa prima<br>dell'indurimento |  |

Caratteristiche dei materiali polimerici espansi: secondo il modo di procedere secondo la presente invenzione vengono ottenuti espansi a pori prevalentemente chiusi.

Come mostrano le Figure 1-3, (Fig. 1: con 5 % neve-CO<sub>2</sub>; Fig. 2: con 5 % in peso ghiaccio-CO<sub>2</sub>, macinato; Fig. 3: con 10 % neve-CO<sub>2</sub>) la dimensione media dei pori cresce con contenuto crescente di CO<sub>2</sub>. Dalla Fig. 4 risulta la dipendenza della densità dell'espanso dall'aggiunta di CO<sub>2</sub>.

- - -

LABORATORI  
CASCETTA & PIZZANI  
S.p.A.

## R I V E N D I C A Z I O N I

1. Procedimento per la produzione di materiali polimerici espansi, molto caricati a base di polimetilmetacrilato in una forma adatta per impiego di diossido di carbonio, caratterizzato dal fatto che, si prepara una soluzione preliminare VL da 5 - 70 parti in peso di prepolimero polimetilmetacrilato PP, nella quale sotto agitazione ad alto numero di giri con formazione di una sospensione viene introdotta la carica FS inorganica, in forma di particelle in quote di 30 a 80 % in peso riferito alla sospensione formata, con la norma, che nella soluzione preliminare o nella sospensione viene introdotta anidride carbonica gassosa o solida uniformemente in fine distribuzione, dopo di ché mediante riscaldamento esterno o mediante tonalità termica del processo di polimerizzazione iniziato da un iniziatore-Redox il diossido di carbonio viene espulso mentre la polimerizzazione decorre e che dopo conclusione della polimerizzazione si effettua la sformatura.

2. Procedimento secondo rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che anidride carbonica solida come neve carbonica o come ghiaccio carbonico viene introdotta in quantità di 0,5 a 30 % in peso riferito alla sospensione formata.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che come carica viene impiegato idrossido d'alluminio.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2, caratterizzato dal fatto che come carica viene impiegata cristobalite.

- - -

PER INCARICO  
Ing. Angelo GERBINO  
N. 100/188  
(in proprio e per gli altri)

ANDREAZZI - CASSETTA & PERANI  
S.p.A.



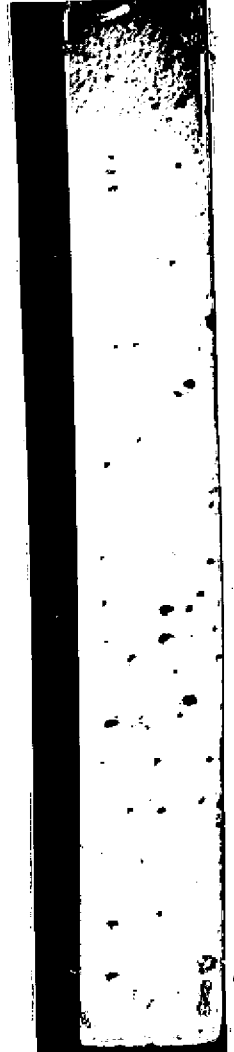
ATTI



5% NEVE - CO<sub>2</sub>  
FIG. 1



10% NEVE - CO<sub>2</sub>  
FIG. 2



5% GHIACCIO - CO<sub>2</sub> (MACINATO)  
FIG. 3

Ing. Luciano BOSOTTI  
N. Iscod. ALBO 260  
(in proprio e per gli altri)

Per incarico di : ROHM GMBH

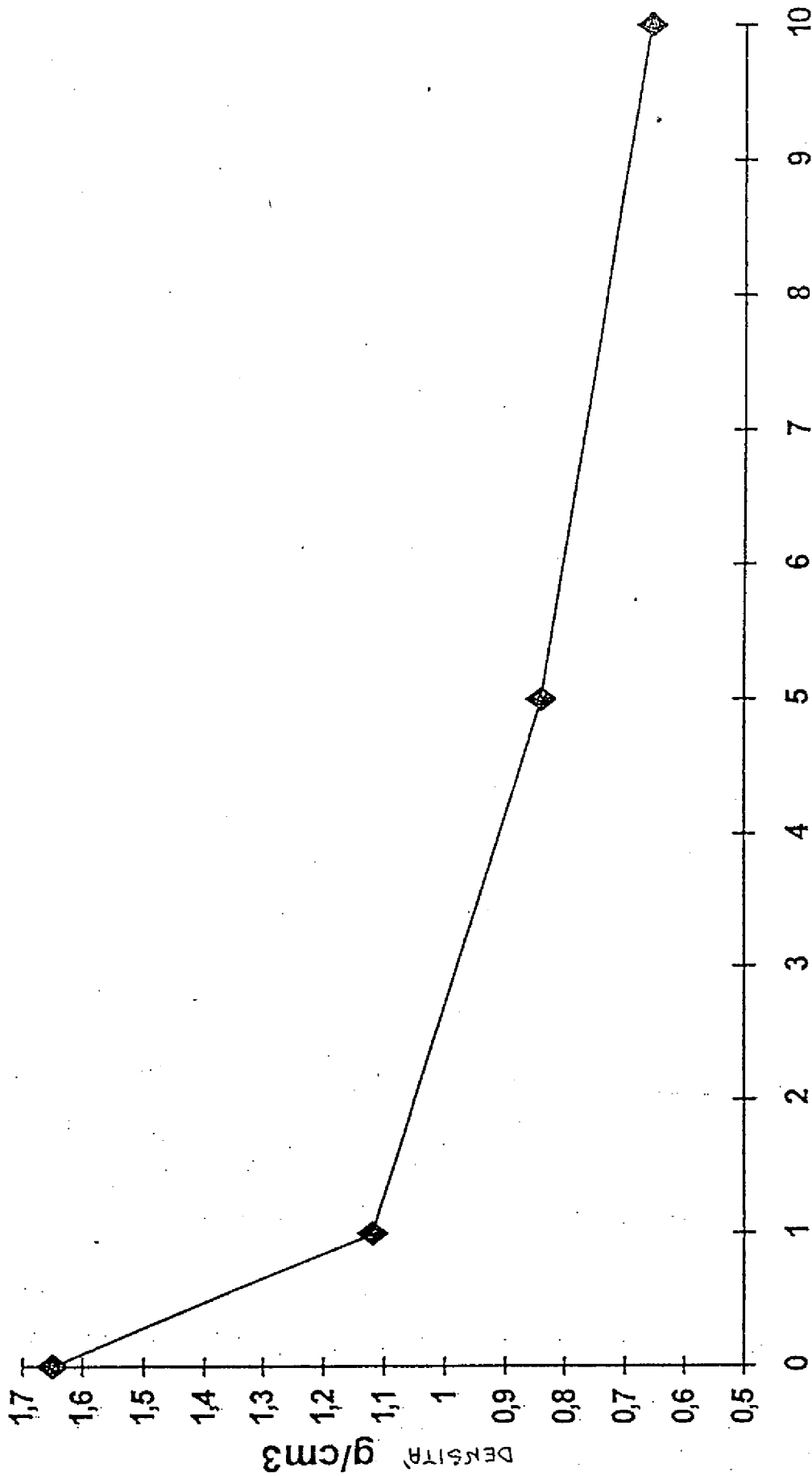
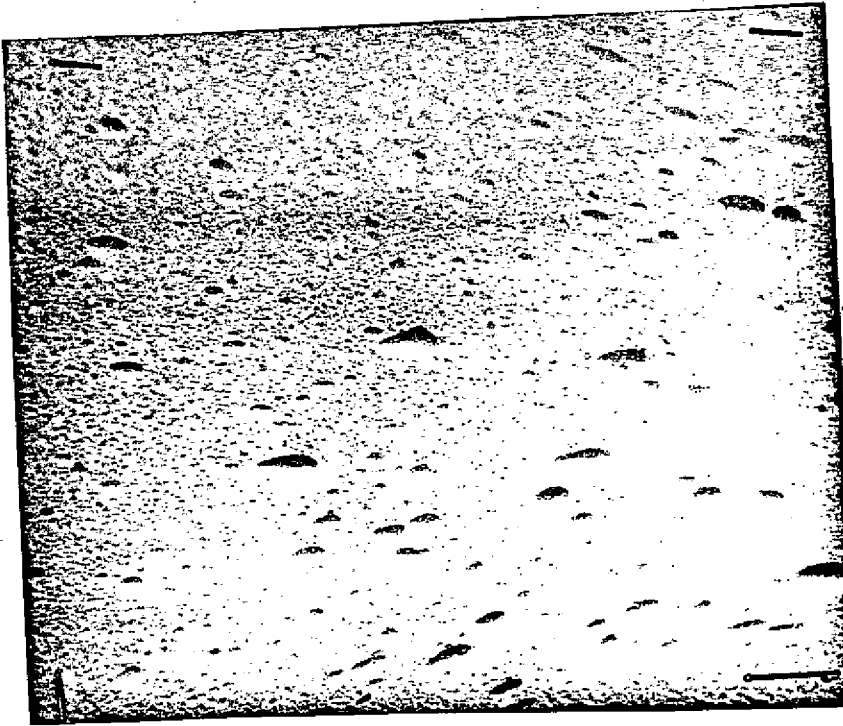


FIG. 4  
% NEVE-CO<sub>2</sub>

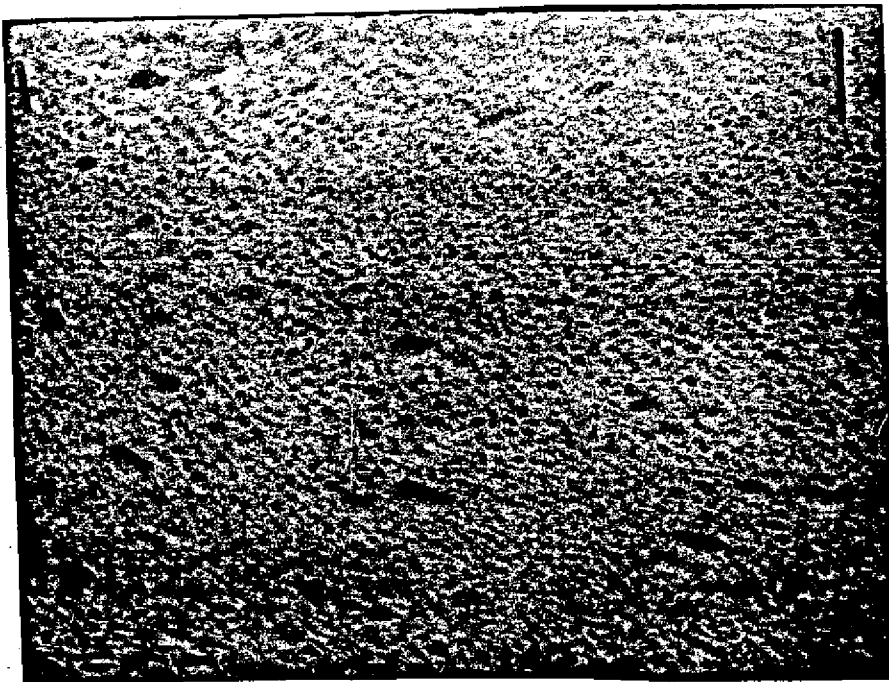
Per incarico di : ROHM GMBH

  
Ing. Luciano BOSOTTI  
N. iscriz. ALBO 260  
(in proprio e per gli altri)



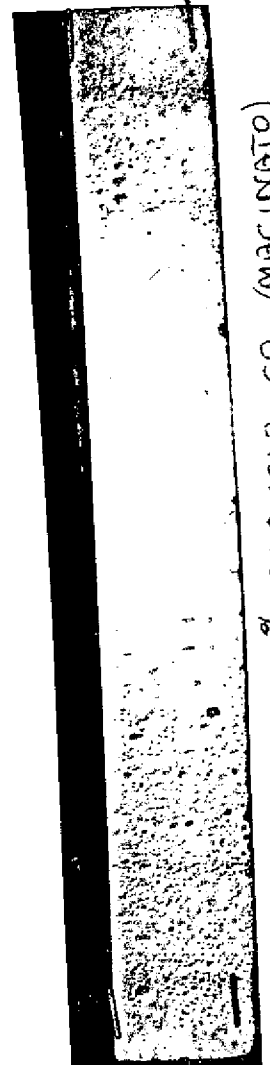
5% NEVE - CO<sub>2</sub>

FIG. 1



10% NEVE - CO<sub>2</sub>

FIG. 2



5% GHIACCIO - CO<sub>2</sub> (MACINATO)

FIG. 3

A large, stylized handwritten mark or signature, possibly a stylized 'B' or a similar character, located below the caption for FIG. 3.

Per incarico di : ROHM GMBH

Ing. Luciano BOSOTTI  
N. Iscriz. ALBO 260  
(in proprio e per gli altri)



TO 94A000332

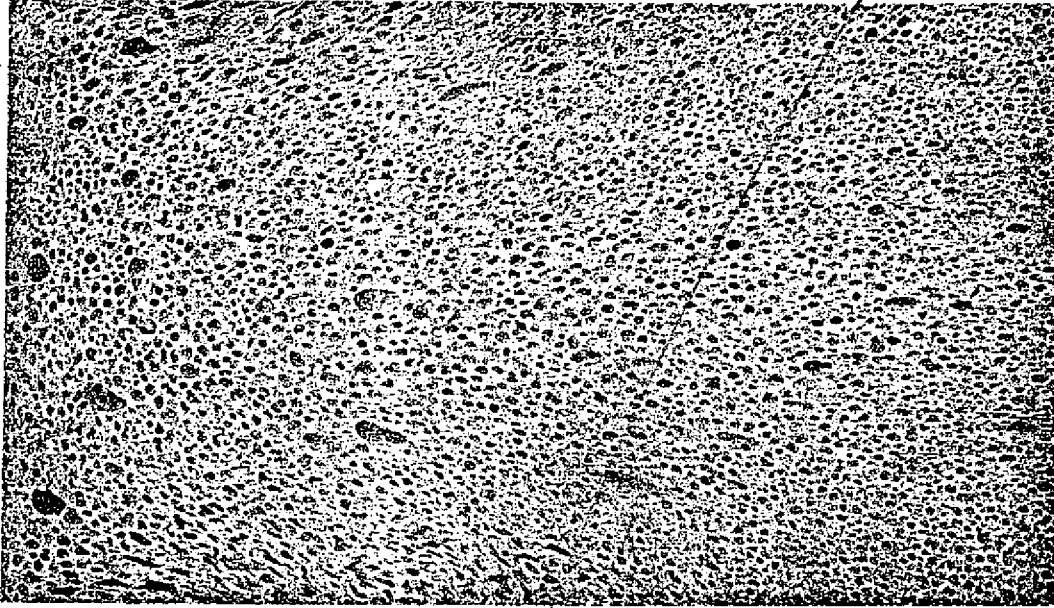
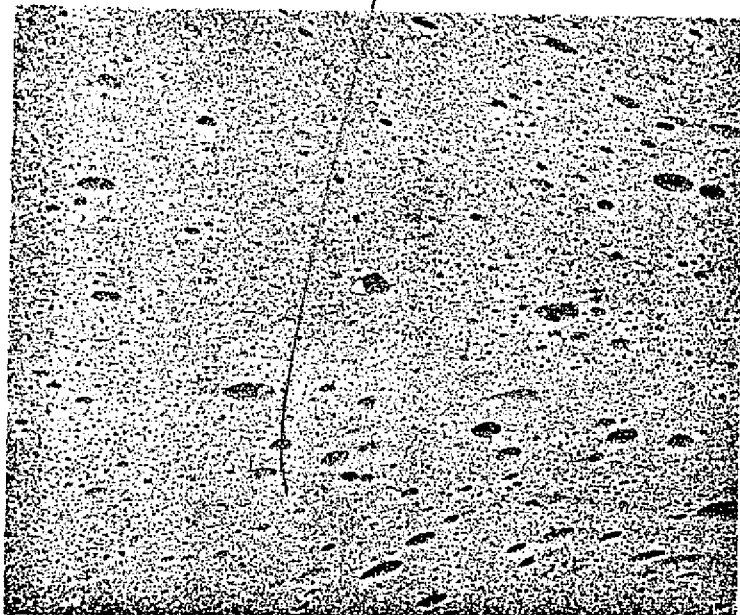
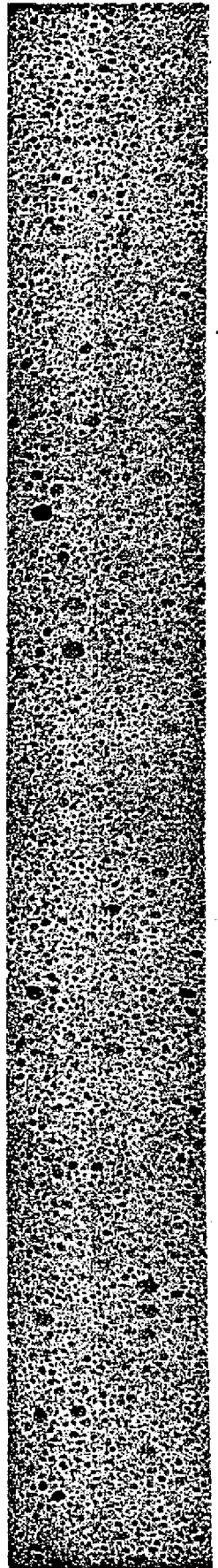


FIG. 2 10 % NEVE-CO<sub>2</sub>



5 % NEVE-CO<sub>2</sub>

FIG. 1



3 5 % GHIACCIO-CO<sub>2</sub> (MAGGIORATO)

Per incarico di RÖHM GMBH

*Angelo*  
S. ANGELO S.p.A.  
Via proprio e per gli altri

