



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

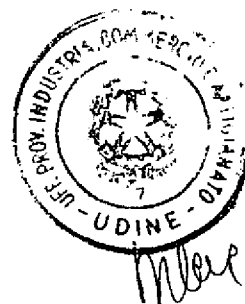
UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900445665
Data Deposito	05/06/1995
Data Pubblicazione	05/12/1996

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	09	K		
Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
B	29	B		

Titolo

PROCEDIMENTO DI POLIMERIZZAZIONE DI MONOMERI



1 Brevetto per invenzione industriale

2 Titolo:

3 **Procedimento di polimerizzazione di monomeri**

4 a nome

5 **C.I.R.S. s.r.l.**

6 con sede in:

7 **45011 COLAFONDA ADRIA RO**

8 Inventori

9 **SATTIN Mario - 45011 COLAFONDA ADRIA RO**

10 Rappresentato da D'Agostini Giovanni di D'Agostini Organizzazione - 33100

11 UDINE - Via G. Giusti 17

12 Depositato il **- 5 GIU. 1995**

UD 95 A 00 0109
al n.

13 L'oggetto di questa invenzione é un processo di polimerizzazione di
14 monomeri in sospensione od emulsione acquosa eseguito in reattori
15 all'interno dei quali é stato depositato un rivestimento in grado di eliminare
16 qualsiasi formazione di croste o pellicole di polimero, ed una tecnologia di
17 applicazione che conduce ad una composizione del rivestimento incolore ed
18 efficace per tutta la durata della reazione di polimerizzazione.

19 Agenti anti-incrostanti per reattori di polimerizzazione e loro
20 tecniche di applicazione sono già noti nella tecnica anteriore.

21 Nella tecnica attuale vi sono anche tipi diversi di anti-incrostanti per
22 tipo di polimero e per ciascuno di questi vi sono diverse metodologie di
23 applicazione per formare un rivestimento antideposito all'interno dei
24 reattori stessi.

25 Ad esempio l'antincrostante e la sua tecnica di applicazione per la

- 5 GIU. 1995



1 polimerizzazione del cloruro di vinile non sono gli stessi di quelli usati nel
2 reattore per la produzione di polistirolo o di quelli usati per la produzione
3 di polimeri acrilici, e così via.

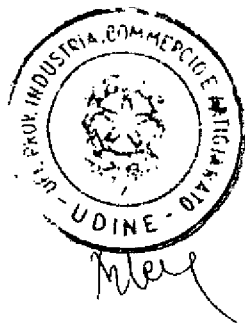
4 Questo fatto comporta la necessità di tenere in scorta prodotti diversi
5 ed apparati di spruzzatura e applicazione diversi con tutte le conseguenze di
6 alto costo della gestione.

7 Un primo scopo di questa invenzione é quello di realizzare un anti-
8 incrostante ed una semplice tecnologia di applicazione che operino bene in
9 qualsiasi tipo di reattore di polimerizzazione e per i più svariati tipi di
10 materiali diversi, quindi sia per il polistirolo che per i polimeri acrilici,
11 che per l'ABS, il poliuretano, il polivinilcloruro, ecc.

12 Nel caso specifico della polimerizzazione in sospensione acquosa e
13 della polimerizzazione in emulsione acquosa del cloruro di vinile ad
14 esempio, é noto che nei reattori si forma un sostanziale deposito di
15 incrostazioni, che hanno come principali inconvenienti:

- 16 - una consistente manutenzione per l'eliminazione delle incrostazioni con
17 conseguente interruzione della produzione, apertura del reattore e quindi
18 immissioni nell'atmosfera di elevati quantitativi di cloruro di vinile
19 monomero gassoso (VCM);
- 20 - inquinamento del prodotto risultante poiché alcune parti di incrostazione
21 finiscono nel rispettivo prodotto polimerizzato con conseguente
22 peggioramento qualitativo e reclami degli utilizzatori;
- 23 - in definitiva intralci sia nel sistema produttivo che nelle problematiche
24 ecologiche per le aree nelle quali operano gli impianti industriali di
25 polivinilcloruro (P.V.C.).

- 57 GIL 1995



1 Questo problema praticamente esiste per tutti i tipi di
2 polimerizzazioni.

3 Ulteriormente i prodotti anti-incrostanti destinati a rivestire le
4 superfici dei rispettivi reattori sono di colore bluastro o marron scuro
5 tendente al nero, per cui le particelle che si staccano dalla crosta, inquinano
6 il polimero ottenuto (ad esempio cloruro di polivinile ottenuto) dal reattore
7 sotto forma di puntini neri, che ad esempio nei manufatti finiti peggiorano
8 l'aspetto qualitativo del prodotto stesso.

9 Ulteriormente é da rilevare che le particelle di materiale che si
10 staccano dalla crosta della parete, finiscono nel prodotto in reazione,
11 costituiscono inquinamento dello stesso, trattandosi generalmente di prodotti
12 tossici.

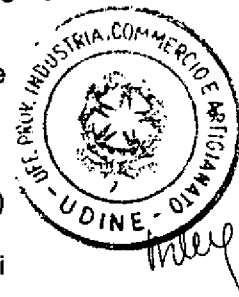
13 E' nota, nell'arte anteriore, la tecnica di condensazione o da
14 policondensazione dei naftoli e dei fenoli con un prodotto reticolante aldeidico
15 (es. formaldeide ed altri), per ottenere prodotti anti-incrostanti.

16 A tale scopo si fa riferimento a:

17 • US-A-3669946 (depositato in U.S. il 31 Agosto 1970, divulgato il
18 13 giugno 1972), che suggerisce l'uso di formaldeide e composti chetonici,
19 coloranti naftolici, ecc. ed anche alfa-naftilamine e nigrosine. Questo
20 insegnamento predivulga il concetto generale di formare dei condensati anti-
21 incrostanti a partire dalla combinazione di formaldeide con fenoli e
22 naftolderivati.

23 • U.S.-A-3825434 (23 luglio 1974) descrive un agente anti-
24 incrostante per la polimerizzazione di cloruro di vinile, ottenuto dalla
25 condensazione del fenolo con la formaldeide, ove ovviamente per definizione

- 5 GIU. 1995



1 in questo brevetto il prodotto ottenuto viene sempre classificato come
2 appartenente alla famiglia dei fenoli-formaldeide o poliarilfenoli.

3 • US-4,068,059 (depositato il 17-2-77; pubblicato il 10-1-78)
4 spiega ulteriormente l'importanza di usare come anti-incrostanti dei
5 prodotti che nella loro struttura chimica contengono uno o più dei seguenti
6 radicali: -OH; -COOH; SO₃H ed SO₃Na.

7 Questi gruppi sono usualmente attaccati ad un nucleo aromatico.

8 • EP-A-0052421 descrive un processo per ottenere un prodotto
9 anti-incrostante formato con formaldeide che viene fatta condensare con 1-
10 naftolo (alfa-naftolo), in cui ambedue le posizioni nucleari 2 e 4 non sono
11 sostituite e la posizione nucleare 3 è non sostituita oppure ha un sostituyente
12 che non è fortemente elettron-attrattore per ottenere un condensato.

13 Anche in questo caso il prodotto ottenuto secondo la chimica é da
14 considerarsi sempre come appartenente alla famiglia dei poliarilfenoli.

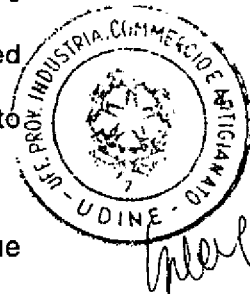
15 Questi ultimi prodotti presentano l'inconveniente di fornire un
16 prodotto di colore marron scuro o blu scuro tendente al nero, e di non essere
17 sempre idonei ad impieghi in settori di polimerizzazione con materiali
18 diversi.

19 La reazione è di difficile controllo e porta a prodotti reticolati non
20 solubili in soluzione acquosa alcalina.

21 Ulteriormente, il rivestimento del reattore con questi anti-
22 incrostanti si consuma facilmente disperdendosi nel materiale in reazione,
23 inquinandolo sia per colore che per tossicità.

24 Ulteriormente si deve rilevare che questi anti-incrostanti sono di
25 scarsa efficacia, o comunque richiedono un deposito massivo di incrostazione

5 GIU. 1995



1 a parete, tale da precludere alcuni usi, come per esempio, sanitario ed
2 alimentare, dove sono richiesti limiti decisamente inferiori di prodotto
3 inquinante nel manufatto finito, ecc..

4 Per ottenere una buona efficacia anticrosta, si devono comunque
5 depositare in parete elevati quantitativi ciò che incide anche sui costi.

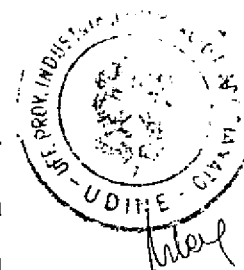
6 Il colore degli anti-incrostanti della tecnica nota è scuro e poco
7 gradito all'utilizzatore anche perchè fa pensare ad un prodotto inquinante.

8 Il colore scuro del prodotto porta ad una crosta in parete, pure di
9 colore scuro (nerastro) e questo non permette di vedere eventuali difetti di
10 applicazione. Ma ben più grave è quello che si è già detto sul fatto che
11 durante la reazione si staccano particelle di crosta che si mescolano con il
12 polimero. Essendo queste parti di crosta nere è chiaro il peggioramento
13 qualitativo del prodotto.

14 Si ritiene che questi rivestimenti anticrosta, anche se addittivati con
15 acetati di polivinile parzialmente idrolizzati od altri collanti e spruzzati con
16 azoto o vapore acqueo all'interno dei reattori di polimerizzazione, formino
17 pellicole colloidali non graffate alla struttura metallica delle pareti
18 attraverso legami elettronici. In definitiva queste pellicole essiccate e poste
19 nell'interfaccia tra la massa in polimerizzazione e la superficie del reattore
20 stesso quando vengono sottoposte a fenomeni di abrasione dovuti alle
21 particelle solide dei polimeri in sospensione acquosa sottoposte a forte
22 agitazione rotatoria, in breve tempo si distaccano dalle pareti del reattore.

23 Scopo del presente trovato é quello di ovviare ai succitati
24 inconvenienti e particolarmente di ovviare al colore scuro del prodotto ed
25 alla scarsa aderenza del rivestimento che esso andrà a formare sulla parete

5 GIU. 1995



1 del reattore.

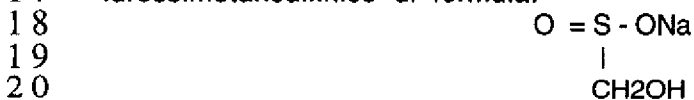
2 L'inventore ha originalmente pensato di realizzare un prodotto anti-
3 incrostante che una volta applicato sulla parete del reattore sia
4 sostanzialmente incolore e fortemente aderente alle superfici metalliche del
5 reattore stesso.

6 É noto che per sbiancare un prodotto aromatico, per esempio
7 coloranti, si usa aggiungere sodio idrosolfito oppure potassio idrosolfito.

8 Tentativi di decolorare con idrosolfito il condensato di formaldeide
9 1-naftolo hanno dato risultati negativi perché il condensato risultante
10 rimaneva sempre bluastro nero tendente a formare depositi anche se
11 conservato in assenza di ossigeno, esempio in presenza di azoto.

12 Nel proseguire la ricerca si è pensato di evitare la reazione fra
13 formaldeide e 1-naftolo facendo in modo di sostituire la stessa con un
14 prodotto meno tossico ed in grado di formare un prodotto non colorato.

15 Dopo innumerevoli sperimentazioni si è trovato che il risultato
16 sperato si può ottenere combinando l'1-naftolo con l'acido
17 idrossimetansulfonico di formula:



21 Il prodotto ottenuto è perfettamente incolore

22 Usando l'acido idrossimetansulfonico in miscela con l'1-naftolo nelle
23 proporzioni in peso di 1 a 1,5, in soluzione acquosa dal 10 al 40%, e
24 portando la soluzione a temperatura tra 70° e 95° C in atmosfera di azoto,
25 ambiente alcalino (pH 11-13), si ottiene un prodotto di colore chiaro
26 trasparente, raggiungendo completamente lo scopo prefisso e senza
27 menomare la qualità del prodotto, anzi migliorandola.



1 Il prodotto risulta fisicamente di aspetto chiaro, trasparente, ma se
2 lasciato per un certo periodo in presenza di aria si ossida leggermente
3 tendendo al colore verde bluastro.

4 Interrotto il contatto con l'ossigeno, il prodotto reverte nel suo
5 aspetto originale chiaro trasparente.

6 Questo comportamento fisico prova che si è giunti ad un prodotto
7 completamente nuovo rispetto ai prodotti della tecnica anteriore, ove questo
8 fenomeno fisico non poteva essere osservato.

9 Si pensa che la reversibilità del fenomeno possa essere legata alla
10 presenza nel prodotto di un radicale, che in dipendenza dalle concentrazioni
11 di ossigeno può essere o meno unito alla struttura molecolare del composto
12 primario.

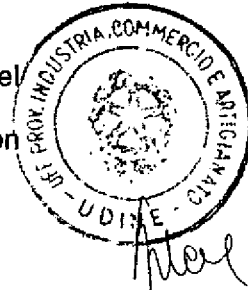
13 In definitiva secondo le deduzioni più probabili dovrebbe trattarsi di
14 un addotto bisolfitico del primo prodotto che si forma nella reazione tra 1-
15 naftolo e l'acido idrossimetansulfonico.

16 Il prodotto applicato sulla superficie del reattore in atmosfera priva
17 di ossigeno, dopo essiccazione, risulta di colore bianco opalescente opaco,
18 contrariamente al colore scuro degli attuali anti-incrostanti.

19 E' noto altresì che per rendere gli alcoli polivinilici poco solubili in
20 acqua ed in grado di formare pellicole molto resistenti, si effettuano reazioni
21 di cross-linking tra i gruppi ossidrilici dell'alcool polivinilico con sostanze
22 contenenti radicali capaci di interagire con gli ossidrili stessi.

23 Si è quindi avuta l'idea di applicare questa tecnica addittivando il
24 prodotto incolore precedentemente descritto con alcoli polivinilici aventi
25 grado di idrolisi superiore a 99% OH e peso molecolare compreso tra

- 5 GIU. 1995



1 70.000 e 90.000 e di applicare questa miscela alle pareti interne del
2 reattore, mantenute a circa 85° C, mediante miscelazione ed iniezione con
3 vapore acqueo alla pressione di circa 10 Kg./ cm².

4 I risultati sono stati sorprendentemente ottimi.

5 Vantaggiosamente si é verificato che il rivestimento interno dei
6 reattori era incolore molto uniforme e resistente allo sfregamento.

7 Spruzzando il prodotto con vapore acqueo ad alta temperatura, si
8 ottiene quindi il massimo risultato di aderenza.

9 Poiché la reazione di polimerizzazione in reattore dura mediamente
10 da quattro a sei ore é evidente che in questo tempo ed in assenza di ossigeno,
11 non si hanno sostanziali degradazioni del prodotto, e conseguentemente
12 degradazioni colorimetriche, per cui una volta completata la reazione di
13 polimerizzazione ed una volta integrata nella massa polimerizzata la
14 piccolissima percentuale di anti-incrostante, questo non subirà più
15 ulteriori contaminazioni e degradazioni di rilievo.

16 Anzi, mentre nella tecnica anteriore utilizzando i prodotti anti-
17 incrostanti precedentemente noti, si doveva lavare e scaricare
18 completamente il reattore da qualsiasi minima traccia residua del prodotto
19 applicato in parete come anti-incrostante, con questo nuovo prodotto, é
20 possibile inviare lo sciacquo del reattore ai serbatoi di raccolta delle
21 sospensioni acquose del polimero ottenuto senza richiedere ulteriori
22 scarichi a rifiuto, realizzando in questo modo una completa ed efficace e
23 soprattutto economica tecnologia di carico e scarico dei reattori di
24 polimerizzazione con tecnica denominata dagli esperti del settore a passo
25 d'uomo chiuso ("man hole closed").

- 5 GIU. 1995



1 Poiché l'acido idrossimetansulfonico può essere anche utilizzato con
2 un eccesso molare di idrosolfito, anche utilizzando questo prodotto si
3 otterrebbe un derivato di analoga o migliorata performance (condizioni
4 maggiormente riducenti).

5 Poiché sia in questo caso che nel caso precedente, l'attività del
6 prodotto è data sempre dalla presenza di derivati bisolfitici ed in particolare
7 di radicali bisolfitici presenti nel derivato, questa caratteristica distingue
8 chiaramente il nuovo prodotto dalla tecnica anteriore, ed in particolare con
9 riferimento alla struttura risultante del prodotto derivato, questo si
10 contraddistingue come innovatore per la presenza di un atomo di carbonio
11 interposto tra anelli aromatici e legato ad un gruppo sulfonico.

12 Questo prodotto bisolfitico inibito dal sale sodico dell'acido
13 idrossimetansulfonico è perfettamente in grado di cross-linkare l'alcool
14 polivinilico presente e quindi formare con i metalli delle pareti dei reattori
15 (Ferro, Nichel, Cromo) complessi reticolati fortemente resistenti.
16 L'acido idrossimetansulfonico viene anche trovato in commercio sotto il
17 nome di rongalite.

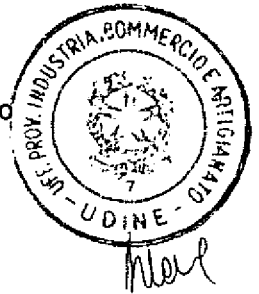
- 5 614 1295



RIVENDICAZIONI

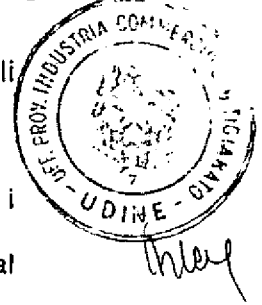
- 1
2 1. Un processo per la polimerizzazione di monomeri in sospensione e/o
3 emulsione acquosa effettuata in reattori sulle cui superfici interne viene
4 depositato un prodotto anti-incrostante, caratterizzato dal fatto che detto
5 prodotto anti-incrostante proviene dal cross-linkaggio di alcool polivinilico
6 con il prodotto formato dalla reazione del sale sodico dell'acido
7 idrossimetansulfonico con naftoli.
- 8 2. Processo di polimerizzazione utilizzante un anti-incrostante che riveste
9 le pareti del reattore secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto
10 che detto prodotto anti-incrostante proviene dal cross-linkaggio di alcool
11 polivinilico con il prodotto formato dalla reazione del sale sodico dell'acido
12 idrossimetansulfonico con 1-naftolo.
- 13 3. Prodotto anti-incrostante applicato sulle pareti di reattori di
14 polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che
15 esso viene ottenuto mediante cross-linkaggio di alcool polivinilico con il
16 prodotto formato dalla reazione del sale sodico dell'acido
17 idrossimetansulfonico con naftoli.
- 18 4. Prodotto anti-incrostante applicato sulle pareti di reattori di
19 polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che
20 esso viene ottenuto mediante cross-linkaggio di alcool polivinilico con il
21 prodotto formato dalla reazione del sale sodico dell'acido
22 idrossimetansulfonico con 1-naftolo.
- 23 5. Prodotto anti-incrostante in forma liquida per essere applicato sulle
24 pareti di un reattore di polimerizzazione mediante spruzzatura con vapore,
25 ottenuto secondo il procedimento di cui alla rivendicazione 1., caratterizzato

15 GIU. 1995



- 1 dal fatto che:
- 2 • in assenza di ossigeno, esso si presenta in forma di colore chiaro
- 3 trasparente, e se
- 4 • in presenza di ossigeno, esso diventa di colore verde blastro o scuro; e se
- 5 • il contatto con l'ossigeno viene interrotto, esso reverte sul suo aspetto
- 6 originale.
- 7 6. Prodotto secondo la rivendicazione 2, ottenuto secondo il procedimento di
- 8 cui alla rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto che esso contiene radicali
- 9 bisolfitici.
- 10 7. Prodotto anti-incrostante, ottenuto secondo il procedimento di cui alla
- 11 rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di contenere idrosolfito.
- 12 8. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
- 13 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
- 14 fatto di aggiungere nella reazione sodio idrosolfito.
- 15 9. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
- 16 reattori di polimerizzazione, caratterizzato dal fatto di aggiungere nella
- 17 reazione potassio idrosolfito.
- 18 10. Prodotto anti-incrostante ottenuto secondo il procedimento di cui alla
- 19 rivendicazione 1, caratterizzato dal fatto di contenere alcoli polivinilici.
- 20 11. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
- 21 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
- 22 fatto che il prodotto viene conservato in contenitori impermeabili
- 23 all'ossigeno.
- 24 12. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
- 25 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal

- 5 GIU. 1995



- 1 fatto che il prodotto viene conservato in contenitori impermeabili
2 all'ossigeno mediante pressurizzazione in gas inerte.
- 3 13. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
4 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
5 fatto che il prodotto viene conservato in contenitori impermeabili
6 all'ossigeno mediante pressurizzazione in azoto.
- 7 14. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
8 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
9 fatto che il prodotto viene conservato in contenitori impermeabili
10 all'ossigeno mediante pressurizzazione in azoto usando contenitori in
11 polietilentereftalato (PET).
- 12 15. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
13 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
14 fatto che il prodotto contenente idrosolfito viene aggiunto in maniera tale che
15 l'idrosolfito impedisca l'evolversi della reazione verso forme condensate
16 stabili.
- 17 16. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
18 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
19 fatto che l'aggiunta di idrosolfito viene attuata in ambiente basico.
- 20 17. Procedimento per la produzione di anti-incrostante per rivestire i
21 reattori di polimerizzazione secondo la rivendicazione 1, caratterizzato dal
22 fatto che l'aggiunta di idrosolfito viene attuata in ambiente basico con pH
23 nell'intorno di 11-13.
- 24 18. Prodotto anti-incrostante per rivestire i reattori di polimerizzazione
25 secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di essere

- 5 GIU. 1995

1 conservato in contenitori impermeabili all'ossigeno mediante
2 pressurizzazione in azoto usando contenitori in polietilentereftalato (PET).

3 19. Prodotto anti-incrostante per rivestire i reattori di polimerizzazione
4 secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dal fatto di essere
5 conservato in contenitori impermeabili all'ossigeno mediante
6 pressurizzazione in azoto usando contenitori in polietilentereftalato (PET)
7 trasparente.

8 20. Prodotto anti-incrostante per rivestire i reattori di polimerizzazione
9 secondo le rivendicazioni precedenti caratterizzato dal fatto di contenere
10 tracce di bisolfito.

11

p. il richiedente

12

Il mandatario Dr D'AGOSTINI Giovanni

