



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

UIBM

DOMANDA NUMERO	101995900468857
Data Deposito	04/10/1995
Data Pubblicazione	04/04/1997

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
C	08	F		

Titolo

EMULSIONE A BASSO VOC



Descrizione dell'invenzione industriale a nome:

ELF ATOCHEM ITALIA S.r.l., di nazionalità italiana, con sede in Milano, Via Murat, 17.

* * * * *

La presente invenzione si riferisce a dispersioni acquose a base di polimeri e copolimeri acrilici. Più in particolare si riferisce ad emulsioni acquose aventi un basso contenuto di composti organici volatili (VOC) e di monomeri residui e a bassi quantitativi di coaguli.

Per VOC secondo la presente invenzione si intendono la somma dei monomeri residui, e in più i composti organici volatili che vengono determinati mediante il metodo gas cromatografico, come sotto definito; più precisamente il VOC totale secondo la presente invenzione deve essere inferiore a 600 ppm ed in particolare i monomeri, che sono sostanze tossicologicamente nocive, inferiori a 100 ppm.

La determinazione del contenuto in VOC ed in monomeri residui viene effettuata mediante analisi gascromatografica. L'identificazione dei monomeri residui viene effettuata mediante il confronto con i monomeri di partenza o mediante l'impiego di tecniche associate tipo GC-IR o GC-Massa.

I coaguli umidi secondo la presente invenzione devono essere minori o uguali a 500 ppm dopo filtrazione su filtro da 125 μ m dell'emulsione finale allo scarico dopo le varie fasi di abbattimento come specificato sotto.

- 4 OTT. 1995



Dal punto di vista industriale la presenza di un contenuto elevato in coaguli comporta dei tempi di filtrazione elevati soprattutto per emulsioni ad alto secco e ad elevata viscosità. Il processo di filtrazione in queste condizioni è lo step critico e porta a perdite di produttività elevate.

Per polimeri e copolimeri acrilici secondo la presente invenzione si intendono gli omopolimeri ed i copolimeri dell'acido (met)acrilico e/o dei suoi esteri alchilici in cui il gruppo alchilico contiene da 1 a 20 atomi di carbonio. Esempi di esteri dell'acido acrilico o metacrilico sono: metilacrilato, etilacrilato, isopropilacrilato, butil(met)acrilato, (met)acrilato di -laurile, -decile, -undecile, -propile, -stearile, metilmetacrilato, isopropilmetacrilato, sec-butilmetacrilato, ter-butilmetacrilato, 2-etilesilacrilato, idrossialchil(met)acrilato con l'alchile da 2 a 5 atomi di carbonio, ecc.

I copolimeri acrilici secondo la presente invenzione possono inoltre contenere fino al 70% in peso, preferibilmente fino al 60% in peso di unità derivate da altri monomeri contenenti doppi legami come stirene, alfa-metilstirene, acetato di vinile, vinilpropionato e gli esteri vinilici dell'acido versatico, acrilonitrile, (met)acrilammide, n-alchil o aril maleimmidi, ecc., o da monomeri a doppia o tripla insaturazione come, ad esempio, butadiene, etilenglicoledi(met)acrilato, propilenglicoledi(met)acrilato, trimetilolpropantria-



crilato ecc.

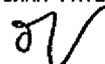
Le dispersioni (emulsioni) di (co)polimeri acrilici secondo la presente invenzione vengono ottenute mediante processi di polimerizzazione in emulsione in fase acquosa. La polimerizzazione in emulsione viene eseguita normalmente con la tecnica di polimerizzazione in semi-continuo e comprende le seguenti fasi: fase di innesco della reazione di polimerizzazione, fase di alimentazione della fase monomerica pura o preemulsionata in acqua, fase di esaurimento per l'abbattimento dei monomeri residui.

La fase di innesco comprende l'introdurre nel reattore munito di agitatore e refrigerante una parte della carica, costituita dai monomeri, che formeranno il polimero o copolimero acrilico, opzionalmente preemulsionati, l'acqua, il tensioattivo, ad esempio alchil solfonati, solfati, ecc., e/o colloidali protettori, ad esempio alcool polivinilici, idrossialchilcellulosa ecc.

La preemulsione si ottiene in un preemulsionatore trattando sotto agitazione l'acqua, i tensioattivi, ed i monomeri.

In genere il rapporto in peso acqua/monomeri varia fra 0,3-2.

Si riscalda il reattore alla temperatura desiderata, in genere compresa fra 20°C e 90°C e si aggiunge l'iniziatore di polimerizzazione, in genere un sale dell'acido persolforico, ad esempio persolfato di ammonio, e quando la temperatura in-



terna aumenta fino al picco massimo, in genere dell'ordine di 1°C-20°C, si alimenta la parte restante della preemulsione (fase alimentazione) o della miscela monomerica non preemulsionata e si continua ad alimentare l'iniziatore.

Terminata l'alimentazione, dopo circa alcune ore, in genere 2-10 ore di alimentazione alla temperatura desiderata, si effettua preferibilmente uno stazionamento termico avente la durata di circa 15-60 minuti; si effettua poi il trattamento redox, alla temperatura sopra indicata o a una diversa temperatura, preferibilmente fra circa 40° e 80°C.

Le coppie redox utilizzate industrialmente più note nell'arte sono costituite da iniziatori perossidici organici, del tipo idroperossidi, e agenti riducenti misti organici/inorganici tipo sodio formaldeide solfossilato. Il completamento della reazione effettuato con queste coppie redox ha la funzione di ridurre i monomeri residui. Fra le coppie redox quella più comunemente usata industrialmente è il sodio formaldeide solfossilato e il ter-butyl-idroperossido.

Questo tipo di coppia è particolarmente efficace in particolare per l'abbattimento di monomeri aventi scarsa solubilità in acqua.

Secondo la presente invenzione per scarsa solubilità in acqua si intende una solubilità del monomero in acqua inferiore in genere a 0,5% in peso.

Questi sistemi di abbattimento consentono di ridurre il

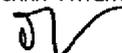


tenore in monomeri residui al di sotto delle 100 ppm ma hanno lo svantaggio di dare valori di VOC dell'ordine delle migliaia di ppm, in genere 1000-2000 ppm.

I processi industriali che vengono richiesti oggi devono dare il più basso valore di VOC per evitare conseguenze tossicologiche durante la fase applicativa o post applicativa delle dispersioni o emulsioni. In generale oggi si richiedono procedimenti industriali che non provochino danni dal punto di vista ecologico. Si possono citare ad esempio le applicazioni nel settore tessile, quello degli adesivi, pitture e vernici, ecc. in cui le emulsioni vengono sottoposte ad una fase di asciugatura avente lo scopo di allontanare la fase disperdente acquosa e permettere la formazione di un film di polimero.

C'era quindi l'esigenza di trovare sistemi che permettessero di ridurre il contenuto di VOC totale nelle emulsioni a base di (co)polimeri acrilici e contemporaneamente ridurre il contenuto di monomeri residui a valori inferiori a 100 ppm.

E' anche noto nell'arte effettuare, prima o in alternativa al trattamento redox con coppie organiche come sopra descritto, un trattamento preliminare con persolfati inorganici o coppie redox inorganiche, ad esempio del tipo persolfato/metabisolfito o idrosolfito. Questo trattamento preliminare ha lo scopo di ridurre notevolmente la quantità di monomeri, e in particolare viene effettuato quando la miscela dei monomeri utilizzati per ottenere l'emulsione ha buona solubilità in



acqua. Il trattamento con composti o coppie redox di tipo inorganico può risultare tuttavia poco efficace per la riduzione dei monomeri scarsamente solubili in acqua, ad esempio stirene, acrilato di butile, ecc..

In generale lo svantaggio di questi sistemi è che, anche per trattamenti per tempi brevi di 3 ore, si aumenta la concentrazione di elettroliti nell'emulsione creando rischi di formazione di coaguli, soprattutto nel caso di sistemi poco protetti, cioè in sistemi in cui la quantità di tensioattivi e/o colloidali protettivi è bassa.

In generale i coaguli sono superiori a 500 ppm, determinati come sopra indicato, e sono dell'ordine di 700-1000 ppm.

In questo modo possono essere influenzate negativamente alcune caratteristiche applicative del prodotto. Inoltre è stato verificato sperimentalmente dalla Richiedente che questi sistemi fanno aumentare la concentrazione di gruppi acidi sulle particelle di polimero, causando talvolta abbassamenti di pH che possono innescare reazioni di reticolazione indesiderate. Dal punto di vista industriale pertanto questo trattamento deve essere usato con molta cautela e per tempi brevi.

Sono noti nell'arte anche i metodi di stripping per l'eliminazione dei monomeri residui e per la riduzione del VOC totale. Lo svantaggio di questo metodo è che può pregiudicare la stabilità di dispersioni poco protette, come sopra definite. Questo vale in particolare per emulsioni di polimeri ad



alta temperatura di transizione vetrosa (Tg), ad esempio maggiore di 10°C. Lo svantaggio di questi processi è che la destabilizzazione dell'emulsione può causare la formazione di coaguli e di croste nel reattore.

La Richiedente ha inaspettatamente e sorprendentemente trovato che è possibile ridurre la quantità di VOC totale, dovuta ai monomeri residui, e ai composti organici volatili che hanno una temperatura di ebollizione inferiore a 160°C, a valori inferiori a 600 ppm e contemporaneamente ridurre la quantità dei monomeri residui a valori inferiori a 100 ppm e senza la formazione di coaguli in quantità minore o uguale a 500 ppm con il processo qui di seguito descritto.

Costituisce oggetto della presente invenzione un procedimento per ridurre il contenuto di monomeri residui, espresso come VOC totale minore di 600 ppm e derivante dai monomeri utilizzati per ottenere l'emulsione minori di 100 ppm; aventi un quantitativo di coaguli minori o uguali a 500 ppm dopo filtrazione a umido su filtro da 125 micron dell'emulsione allo scarico dopo le varie fasi di abbattimento, nelle polimerizzazioni e copolimerizzazioni in dispersione o emulsione in fase acquosa a base di monomeri acrilici, in particolare omopolimeri e copolimeri dell'acido (met)acrilico e/o dei suoi esteri alchilici in cui il gruppo alchilico contiene da 1 a 20 atomi di carbonio, il contenuto di monomeri insaturi diversi da quelli acrilici potendo essere fino al 70% in peso, preferibil-

mente fino al 60% in peso, caratterizzato dal fatto che comprende come coppia redox l'impiego di un riducente scelto fra acido ascorbico o un aldeide avente un numero di atomi di carbonio uguale o maggiore di 4 e contenente almeno un idrogeno salificabile, organico o inorganico, o suoi sali e l'idrogeno salificabile inorganico essendo addizionato ad un gruppo carbossilico; il riducente aldeidico o i suoi sali essendo solubili in acqua per almeno il 5% in peso, preferibilmente il 10% in peso; e da un ossidante costituito da un idroperossido organico in soluzione acquosa, escludendo quelli solubili in H₂O per più del 10% in peso, preferibilmente per più del 5% in peso, o suoi sali.

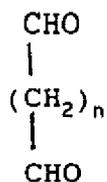
L'ossidante e il riducente potrebbero essere utilizzati anche quando hanno una solubilità in acqua minore del 5% in peso, per esempio del 2-3%. Tuttavia industrialmente questo ha poco significato perchè si richiedono quantitativi di acqua troppo elevati e quindi non potrebbero ad esempio essere utilizzati nelle preparazioni di dispersioni ad alto secco.

Preferibilmente secondo la presente invenzione vengono utilizzati i sali degli idroperossidi.

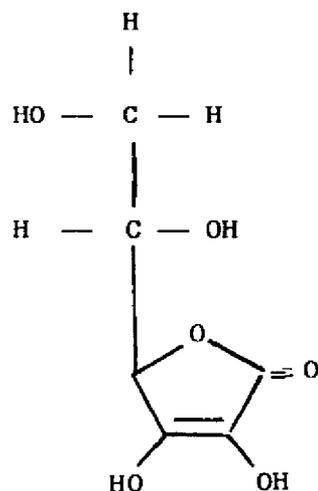
Le aldeidi dell'invenzione o i precursori dei riducenti della invenzione sono illustrati dalle seguenti formule di struttura rappresentative del concetto inventivo della presente invenzione.



Glutaraldeide: $C_5H_8O_2$



con n da 2 a 12, preferibilmente da 3 a 6;

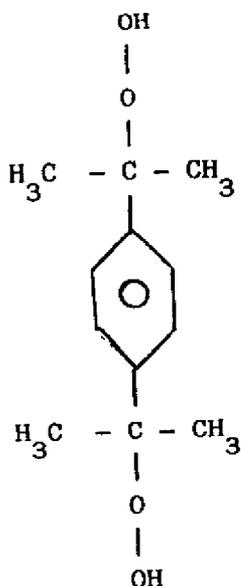


che quando si idrolizza forma un gruppo acido.

I composti preferiti del riducente aldeidico sono quelli ottenuti per addizione con riducenti inorganici, preferibilmente bisolfito. I riducenti in genere hanno un numero di atomi di carbonio tale che il riducente sia solubile in acqua, preferibilmente fino a 20 atomi di C, la catena essendo lineare o ramificata, di tipo alifatico; aromatico - alifatico-aromatica e/o aromatica-alifatica opzionalmente contenenti eteroatomi nell'anello, quali ossigeno e azoto, o nella catena alifatica; cicloalifatica.

Il riducente della coppia redox deve rispettare le condizioni sopra indicate per rientrare fra i riducenti della presente invenzione. Ad esempio la glutaraldeide non avendo idrogeni salificabili non dà i risultati della presente invenzione, tuttavia quando contiene idrogeno acido, tipo HSO_3 , allora dà un riducente che rientra nella definizione.

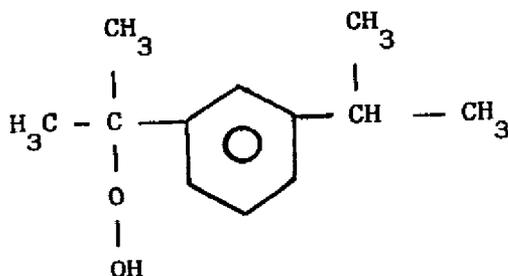
Fra gli idroperossidi si possono citare:
di-isopropilbenzenediidroperossido o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:



Il gruppo perossidico può essere in posizione meta o para, in genere sono disponibili miscele di meta-para.

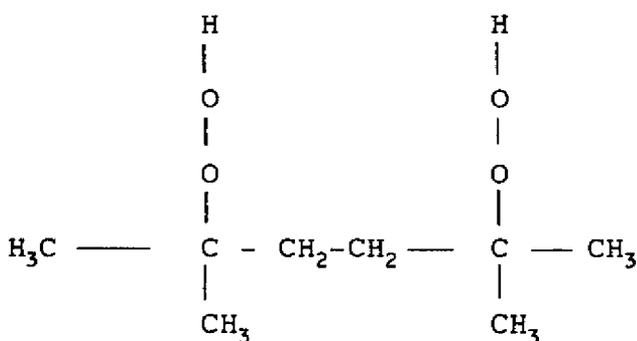
diisopropilbenzenemonoidroperossido (confronto) o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:

JV

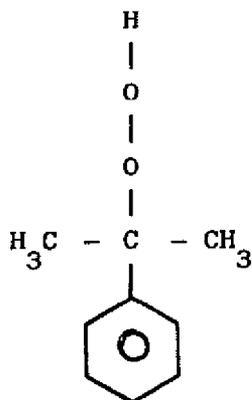


Il gruppo perossidico può essere in posizione meta o para, in genere sono disponibili miscele di meta-para.

2,5 dimetil-2,5 di(idroperossido)esano, noto commercialmente come LUPERCO 2,5-2,5 (confronto) o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:

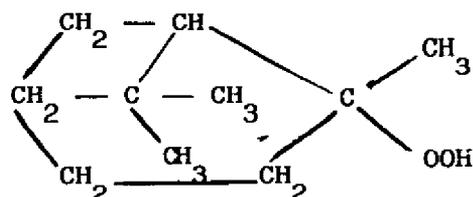


cumene idroperossido $C_9H_{12}O$ (confronto) o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:

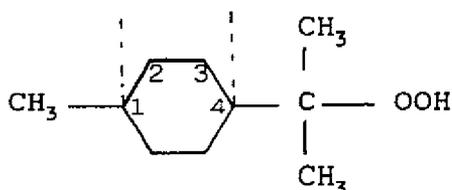




pinane idroperossido o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:

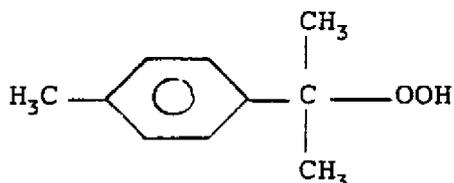


mentane idroperossido o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:



Il gruppo perossidico può anche essere in posizione 1 o 4; in genere sono miscele dei tre isomeri.

2-(4-metilfenil)propil-2 idroperossido o suoi sali, in generale alcalini o alcalino terrosi, preferibilmente di sodio:



Anche gli ossidanti devono rispettare le condizioni sopra



indicate per rientrare nella definizione dell'invenzione.

I VOC derivati dai monomeri residui con il processo secondo la presente invenzione sono minori di 100 ppm, preferibilmente minori di 50, ancora più preferibilmente minori di 20.

Nella coppia Redox B) il rapporto in moli fra l'ossidante e il riducente è generalmente compreso fra 0,25 e 4, preferibilmente fra 1 e 1,5. Questi sono valori indicativi in quanto è stato trovato dalla Richiedente che a seconda delle coppie questo rapporto può variare. L'esperto nel ramo può facilmente determinare i rapporti ottimali per ottenere i VOC desiderati.

La quantità di ossidante espressa come % in equivalenti sui monomeri è compresa fra 0,05 e 0,5, preferibilmente fra 0,1 e 0,3; la quantità di riducente espressa come % in equivalenti sui monomeri è compresa fra 0,025 e 0,4, preferibilmente 0,05 e 0,2.

Un metodo alternativo secondo la presente invenzione è utilizzare direttamente nella fase di innesco e/o alimentazione la coppia redox oggetto della presente invenzione. In questo caso non serve il trattamento successivo B). In più l'iniziatore di polimerizzazione, ad esempio tipo persolfato di ammonio come sopra descritto, può essere sostituito in tutto o in parte dalla coppia redox dell'invenzione.

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

JV

ESEMPIO 1Preparazione della preemulsione

In un preemulsionatore di 10 l munito di agitatore si aggiunge l'acqua, i tensioattivi e l'acido acrilico, nella quantità di TAB.1.

Dopo solubilizzazione (200 rpm dell'agitatore), si aggiungono sotto agitazione i monomeri restanti ottenendo così la preemulsione.

Preferibilmente, per tutta la durata dell'alimentazione, la preemulsione viene mantenuta sotto agitazione.

Preparazione dell'emulsione

Viene preparata una dispersione acquosa di un copolimero stirene/acrilato di butile carbossilato utilizzando la seguente composizione monomerica (% in peso):

stirene	53%
acrilato di butile	45%
acido acrilico	2%

I rapporti in peso stirene/acrilato di butile = 1,18,
stirene/acido acrilico = 0,038.

0 In un reattore da 10 l, munito di agitatore, refrigerante a ricadere, termometro ed ingresso per azoto, viene introdotta la carica di fondo (Tab.1) costituita da acqua e tensioattivi, (miscela di sodio laurilsolfato e nonilfenolo etossilato). Si porta la temperatura interna del reattore, mediante bagno termostatico, a 78-79°C e si aggiunge la parte di preemulsione

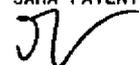
indicata in Tab.1 (innesco della reazione).

Si introduce l'aliquota di soluzione di iniziatore persolfato di potassio (Tab. 1, innesco di reazione), e si attende l'innesco della polimerizzazione. Quando la temperatura interna raggiunge gli 83-84°C, picco massimo, si inizia ad alimentare a portata costante (Tab.1 alimentazione) la restante parte della preemulsione e la soluzione restante di iniziatore a portata costante (Tab.1 alimentazione).

Durante la fase di alimentazione si mantiene costante la temperatura all'interno del reattore con un bagno termostatico. La durata della fase alimentazione è di 3 ore.

Si effettua una prima fase di abbattimento monomero A) con persolfato di potassio (soluzione 4%) per un tempo di alimentazione di 45', mantenendo la portata costante di alimentazione di 2,48 g/min., e poi 15' di stazionamento termico. Si effettua poi la fase di abbattimento redox B) costituita da: ossidante: diisopropilbenzenediidropersossido sale sodico (DIP-BDHP Na₂) soluzione al 10% peso, portata costante di 1,88 g/min per 60 min.; riducente: glutaraldeide idrogeno solfito di sodio GLUT(HSO₃Na)₂ (indicato con GLUTHSO₃Na in Tab.2) soluzione all'8% in acqua, la portata costante di 1,6 g/min per 75 min.; il rapporto fra gli equivalenti ossidante/riducente = 1,35.

La fase di abbattimento redox si protrae per la durata stabilita (Tab.1) ed è seguita da una fase di completamento



termico C) per il tempo e la temperatura indicati in Tab.1. In questa fase si introduce una soluzione di acqua ossigenata al 35% in peso (Tab.1).

Indi si raffredda l'emulsione e si effettuano i seguenti controlli:

residuo secco (1h, 105°C)	50% peso
pH	4,4
Coagulo umido (filtro da 125 µm)	450 ppm
monomeri residui	80 ppm
VOC	500 ppm

Il polimero è costituito da (% in peso): stirene 53, acrilato di butile 45, acido acrilico 2.

In Tabella 2 vengono riportate in sintesi le fasi di abbattimento con persolfato A) se presente, e i monomeri residui dopo questa fase, l'abbattimento con la coppia redox B), ed il completamento termico C), il tempo totale di queste fasi cumulate e i risultati di VOC totale e i monomeri residui.

Il VOC totale è stato determinato sommando i valori di concentrazione dei monomeri residui e dei prodotti con temperatura di ebollizione inferiori a 160°C, determinati entrambi per via gas cromatografica. La quantificazione è stata effettuata con il metodo dello standard interno (alcool isobutilico) e l'identificazione dei vari picchi è stata effettuata confrontando i tempi di ritenzione di ciascun picco con quelli di sostanze note.

Il gas cromatografo utilizzato è un FRACTOVAP 4200 con detector F.I.D., (flame ionisation detector) con gas di trasporto N₂ 20 ml/min, e colonne impaccate di acciaio (ID. 1/8' e lunghezza di 6 piedi), con 0,1% SP1000 su Carbo-pack-C 80-100 mesh.

Il gas cromatografico utilizza il seguente metodo:

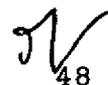
Iniettore	160°C	
Rivelatore	200°C	
T ₁	80°C	10 min
R ₁	20°C/min	2,5 min
T ₂	130°C	1 min
R ₂	4°C/min	5 min
T ₃	150°C	20 min
R ₃	20°C/min	1 min
T ₄	170°C	10 min

49,5 min.

Il coagulo umido è stato determinato su filtro da 125 micron.

TABELLA 1

QUANTITA' DELLA EMULSIONE PREPARATA (g):	8000
<u>PREEMULSIONE</u>	PESO g
H ₂ O demineralizzata	800



Na laurilsolfato 100%	
Nonilfenolo etossilato con 20 moli di EO (ossido di etilene) al 100%	32
Acrilato di butile	2120
Stirene	1880
Acido acrilico	80
TOTALE 1	4960
<u>CARICA DI FONDO</u>	PESO g
H ₂ O demineralizzata	2241
Na laurilsolfato al 100%	16
Nonilfenolo etossilato con 20 moli di EO (ossido di etilene) 100%	8
<u>INIZIATORE</u> (soluzione)	
Potassio persolfato	16
H ₂ O demineralizzata	384
<u>INNESCO DELLA REAZIONE</u>	
TEMPERATURA: 78-79°C	
PREEMULSIONE	488
INIZIATORE	40
<u>ALIMENTAZIONE</u>	
TEMPERATURA: 83-45°C	
PREEMULSIONE g/min	24,4



INIZIATORE g/min

FASE ABBATTIMENTO (con persolfato) (A)

DURATA ALIMENTAZIONE: 45 MINUTI;

Persolfato di potassio sol. 4% in acqua 112

Stazionamento termico: 15 minuti

FASE REDOX (B)

DURATA: 75 MINUTI

TEMPERATURA: 80-81°C

Di-isopropilbenzenediidroperossido
sale sodico (DIPBDHP Na₂) soluz. 10% peso
in acqua in 60 minuti 113

Glutaraldeide (GLUTHSO₂Na) bisolfito
soluz. 8% peso in acqua 120

COMPLETAMENTO TERMICO (C)

DURATA: 15 MINUTI

TEMPERATURA: 80-81°C

Acqua ossigenata 35% peso 30

RAFFREDDAMENTO

ESEMPIO 2

Si ripete l'esempio 1 utilizzando la seguente composizione monomerica (% in peso):

stirene 48%,

acrilato di butile 50%,

acido acrilico 2%

e con rapporto in peso stirene/acrilato di butile = 0,96; aci-



do acrilico/stirene = 0,042.

In Tabella 2 vengono riportate in sintesi le fasi di abbattimento con persolfato A), di abbattimento Redox B) e di completamento termico finale C), il tempo di ogni singola fase e quello totale e le concentrazioni di monomeri residui e di VOC totale.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	50,3%
pH	4,4
coagulo umido (125µm) su 8000 g	435 ppm
monomeri residui	13 ppm
VOC	463 ppm

ESEMPIO 3

Si ripete l'esempio 2 impiegando come riducente della coppia redox B) l'acido ascorbico (Ac.ascorb.) in soluzione acquosa al 10% in peso al posto della glutaraldeide idrogeno solfito di sodio con un rapporto equivalenti ossidante/equivalenti riducente = 2,54.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	50,7%
pH	4,9
coagulo umido (125µm)	400 ppm
monomeri residui	61 ppm
VOC	511 ppm


ESEMPIO 4 (CONFRONTO)

Si ripete l'esempio 2 impiegando come ossidante della coppia redox il diisopropilbenzenemonoidroperossido (DIPBMHP) soluzione al 55% in diisopropilbenzene (bp= 210°C), al posto del DIPBDHPNa con un rapporto equivalenti ossidanti/equivalenti riducente = 1,35.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	49,8%
pH	2,4
coagulo umido (125µm)	1625 ppm
monomeri residui	10 ppm
VOC	460 ppm

ESEMPIO 5 (CONFRONTO)

Si ripete l'esempio 2 impiegando come ossidante della coppia redox il 2,5 dimetil-2,5 diidroperossiesano (LUPERCO® 2,5 - 2,5 al 70%) in soluzione al 5,7% in butildiglicoleacetato, al posto del DIPBDHP Na₂ con un rapporto equivalenti ox./equiv. rid. = 1,35.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	49,6 %
pH	3,0
coagulo umido (125µm)	5000 ppm
monomeri residui	0 ppm

VOC

450 ppm

ESEMPIO 6 (CONFRONTO)

Si ripete l'esempio 2 impiegando come ossidante della coppia redox il cumene idroperossido (CHP) soluzione all'80% in cumene (bp = 152°C) al posto del DIPBDHP Na₂ con un rapporto equivalenti ox./equivalenti rid. = 1,35.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	50,7 %
pH	3,2
coagulo umido (125 μm)	3125 ppm
monomeri residui	48 ppm
VOC	873 ppm

ESEMPIO 7 (CONFRONTO)

Si ripete l'esempio 1 utilizzando come coppia redox t-butyl idroperossido (TBHP) e il sodio formaldeide solfossilato (FORMOPON®). Il rapporto in meq fra ossidante e riducente era di 2,12.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	49,7 %
pH	2,8
coagulo umido (125 μm)	400 ppm
monomeri residui	0 ppm
VOC	1365 ppm



ESEMPIO 8 (CONFRONTO)

Si ripete l'esempio 1 impiegando come riducente il sodio metabisolfito ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$). Il rapporto in meq fra ossidante e riducente era di 1,35.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	50,0 %
pH	4,7
coagulo umido (125 μm)	463 ppm
monomeri residui	231 ppm
VOC	650 ppm

ESEMPIO 9 (CONFRONTO)

Si ripete l'esempio 1 impiegando come riducente la glutaraldeide (GLUT). Il rapporto in meq fra ossidante e riducente era di 1,35.

In Tabella 2 sono riportate le singole fasi.

La dispersione ottenuta ha le seguenti caratteristiche:

residuo secco (1h, 105°C)	49,7 %
pH	4,9
coagulo umido (125 μm)	450 ppm
monomeri residui	710 ppm
VOC	1130 ppm

ESEMPIO 10

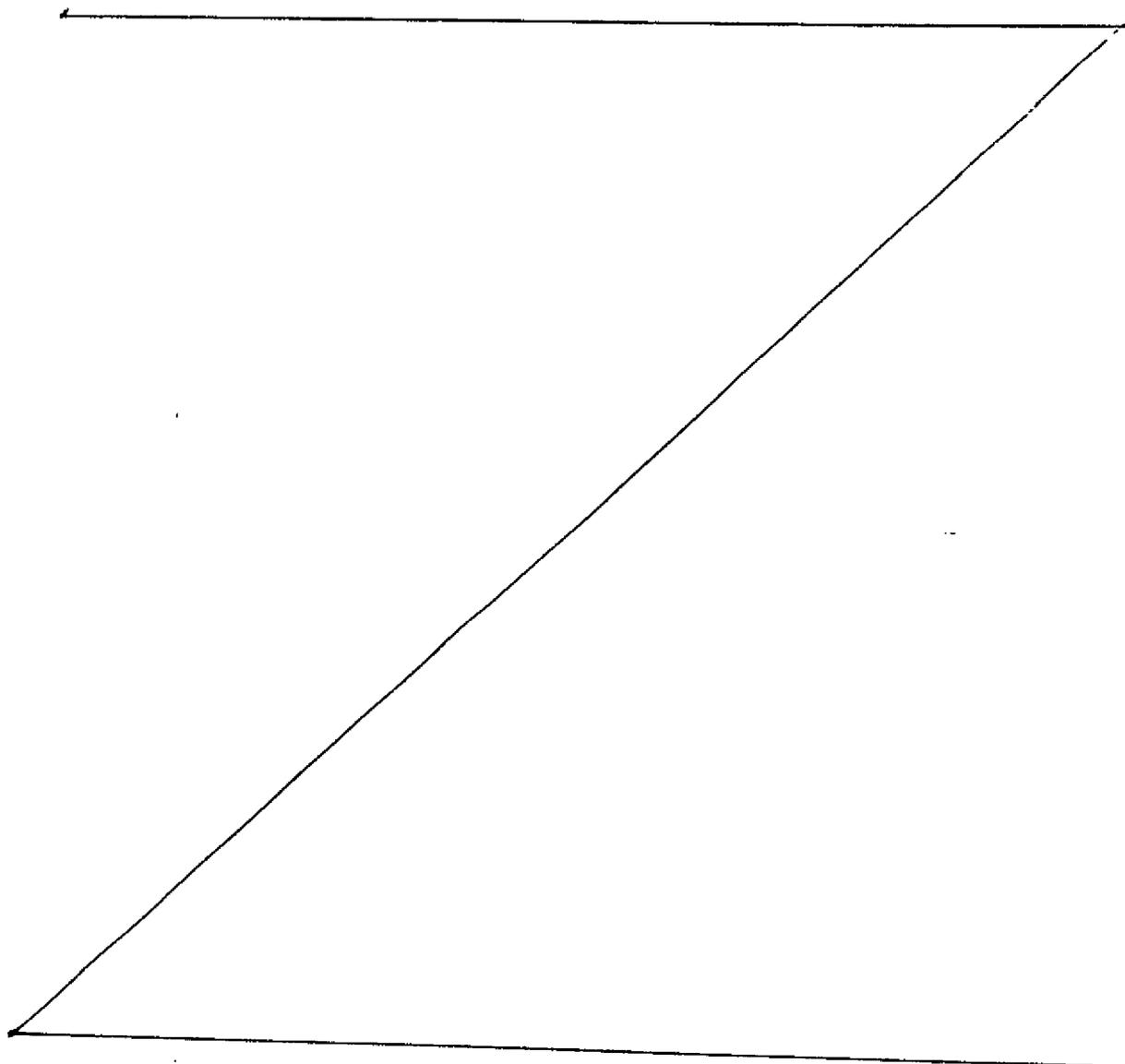
Si ripete l'es.1 utilizzando solo $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ come ossidante in

quantità equivalente a quello previsto nella fase A) + la fase B).

In Tab.2 sono riportati i risultati.

Le caratteristiche delle emulsioni sono le seguenti:

residuo secco (1 hr, 105°C)	50,2% peso
pH	2
Coagulo umido (125 μ m)	750 ppm
Monomeri	10 ppm
VOC	410 ppm



JV

Tabella 2

Es.	Fase di abbattimento A) con riducente inorganico	Monomeri residui (ppm)	Redox B) Ox. Rid. Ox./Rid. A meq. 8/kg	Compl. term. C) (min.)	Durata totale (min.)	Mon. res. (ppm) e VOC tot. (ppm)
1	K ₂ S ₂ O ₈ = 45 min. t _{alim.} = 15 min. t _{staz.}	5639	DIPBDHP Na ₂ GLUTHSO ₃ Na Ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 80 VOC = 500
2	K ₂ S ₂ O ₈ = 45 min. t _{alim.} = 15 min. t _{staz.}	6928	DIPBDHP Na ₂ GLUTHSO ₃ Na Ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 13 VOC = 463
3	K ₂ S ₂ O ₈ = 45 min. t _{alim.} = 15 min. t _{staz.}	6940	DIPBDHP Na ₂ Ac. ascorb. Ox./rid. = 2,54 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 61 VOC = 511
4*	K ₂ S ₂ O ₈ = 45 min. t _{alim.} = 15 min. t _{staz.}	6910	DIPBMHP GLUTHSO ₃ Na Ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 10 VOC = 460
5*	K ₂ S ₂ O ₈ = 45 min. t _{alim.} = 15 min. t _{staz.}	6930	LUPERCO 2,5-2,5 GLUTHSO ₃ Na Ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 0 VOC = 450
6*	K ₂ S ₂ O ₈ = 45 min. t _{alim.} = 15 min. t _{staz.}	6990	CHP GLUTHSO ₃ Na Ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 48 VOC = 873

Es.	Fase di abbattimento A) con riducente inorganico	Monomeri residui (ppm)	Redox B) Ox. Rid. Ox./Rid. A. meq. g/kg	Compl. temp. C) (min.)	Durata totale (min.)	Mon. res. (ppm) e VOC tot. (ppm)
7*	$K_2S_2O_8$ = 45 min. $t_{alim.}$ = 15 min. $t_{staz.}$	5700	TBHP FORMPON ox./rid. = 2,12 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 0 VOC = 1350
8*	$K_2S_2O_8$ = 45 min. $t_{alim.}$ = 15 min. $t_{staz.}$	5670	DIPBDHP Na ₂ Na ₂ S ₂ O ₈ ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 231 VOC = 650
9*	$K_2S_2O_8$ = 45 min. $t_{alim.}$ = 15 min. $t_{staz.}$	5660	DIPBDHP Na ₂ GLUT ox./rid. = 1,35 t = 75 min.	t = 15	t = 150	Mon. = 710 VOC = 1130
10	$K_2S_2O_8$ = 135 min. $t_{alim.}$			t = 15	t = 150	Mon. = 10 VOC = 410

* = esempio di confronto $t_{alim.}$ = t alimentazione $t_{staz.}$ = t stazionamento

**RIVENDICAZIONI**

1. Procedimento per ridurre il contenuto di monomeri residui, espresso come VOC totale minore di 600 ppm e derivante dai monomeri utilizzati per ottenere l'emulsione minori di 100 ppm; aventi un quantitativo di coaguli minori o uguali a 500 ppm dopo filtrazione a umido su filtro da 125 micron dell'emulsione allo scarico dopo le varie fasi di abbattimento, nelle polimerizzazioni e copolimerizzazioni in dispersione o emulsione in fase acquosa a base di monomeri acrilici, in particolare omopolimeri e copolimeri dell'acido (met)acrilico e/o dei suoi esteri alchilici in cui il gruppo alchilico contiene da 1 a 20 atomi di carbonio, il contenuto di monomeri insaturi diversi da quelli acrilici potendo essere fino al 70% in peso, preferibilmente fino al 60% in peso, caratterizzato dal fatto che comprende come coppia redox l'impiego di un riducente scelto fra acido ascorbico o un aldeide avente un numero di atomi di carbonio uguale o maggiore di 4 e contenente almeno un idrogeno salificabile, organico o inorganico, o suoi sali e l'idrogeno salificabile inorganico essendo addizionato ad un gruppo carbossilico; il riducente aldeidico o i suoi sali essendo solubili in acqua per almeno il 5% in peso, preferibilmente il 10% in peso; e da un ossidante costituito da un idroperossido organico in soluzione acquosa, escludendo quelli solubili in H₂O per più del 10% in peso, o suoi sali.

2. Procedimento secondo la rivendicazione 1 in cui i

monomeri del copolimero a base acrilica diversi da quelli acrilici sono stirene, alfa-metilstirene, acetato di vinile, vinilpropionato e gli esteri dell'acido versatico, acrilonitrile, (met)acrilammide, n-alchil o aril maleimmidi, ecc., o da monomeri a doppia insaturazione come, ad esempio, butadiene, etilenglicoledi(met)acrilato, propilenglicoledi(met)acrilato, trimetilolpropantriacrilato.

3. Procedimento secondo le rivendicazioni 1 e 2 in cui i monomeri del copolimero sono acrilato di butile, acido acrilico, stirene.

4. Procedimento secondo le rivendicazioni 1-3 in cui il precursore del riducente è costituito da aldeidi aventi da 3 a 6 atomi di carbonio.

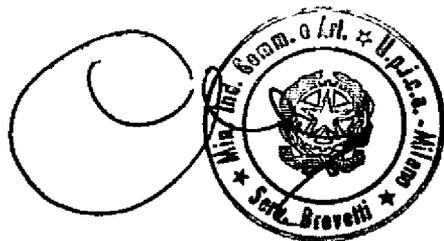
5. Procedimento secondo la rivendicazione 4 in cui il riducente è solubile in acqua per almeno il 10% in peso.

6. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 e 5 in cui il riducente è addizionato ad un riducente inorganico.

7. Procedimento secondo le rivendicazioni 4 a 6 in cui il riducente è scelto fra la glutaraldeide bisolfito, acido ascorbico, e l'ossidante è di-isopropilbenzenediidroperossido.

8. Coppia redox secondo la rivendicazione 7.

Milano, 4 ottobre 1995



p. ELF ATOCHEM ITALIA S.r.l.

SAMA PATENTS

(Daniele Sama)