

#### MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONÓMICO DREZIONE GENERALE PER LA TUTELA DELLA PROPRIETA INDUSTRIALE UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI



DOMANDA NUMERO	101997900587339	
Data Deposito	04/04/1997	
Data Pubblicazione	04/10/1998	

Sezione	Classe	Sottoclasse	Gruppo	Sottogruppo
С	08	L		

## Titolo

COMPOSIZIONE DI RESINA POLIESTERE INSATURA.

<u>Descrizione</u> dell'invenzione industriale dal titolo:
"Composizione di resina poliestere insatura"

Di: C.O.I.M. Chimica Organica Industriale Milanese S.p.A., nazionalità italiana, Via Manzoni 28/32, 20019 Settimo Milanese

Inventori designati: Marzio LIGUTTI e Massimo MONTECCHI

Depositata il: 4 APR 1997 To 8+A000986

La presente invenzione si riferisce ad una composizione di resina poliestere insatura, al suo impiego per applicazione su materiali plastici espansi ed ad articoli comprendenti un nucleo o strato di materiale plastico espanso ed uno strato o rivestimento ottenuto da detta composizione di resina.

Più precisamente, l'invenzione si riferisce ad una composizione di resina poliestere comprendente un poliestere insaturo ed un solvente monomerico cross-reattivo con tale poliestere.

Composizioni convenzionali di resina poliestere insatura comprendono quantità relativamente elevate di solventi monomerici con insaturazione etilenica, particolarmente solventi monomerici a base di stirene. La quantità relativamente elevata di

stirene rende tali composizioni inadatte per il rivestimento di materiali plastici espansi di polistirene o generalmente di polimeri espansi che comprendono stirene come co-monomero, in quanto il solvente a base di stirene attacca e discioglie il polimero contenente stirene.

Il polistirene espanso estruso è un materiale plastico rigido ampiamente utilizzato; in molti casi è utilizzato come materiale isolante, in altri casi è utilizzato per le sue proprietà strutturali combinate con la sua resistenza chimica e all'acqua. In molte applicazioni, il nucleo di espanso deve essere ricoperto con uno strato protettivo; i motivi di ciò possono essere la necessità di ottenere un'elevata resistenza all'urto, i regolamenti antincendio, il miglioramento delle proprietà di resistenza agli agenti atmosferici a lungo termine e/o motivi estetici. Ciò si verifica, ad esempio, per autocarri refrigerati coibentati, contenitori coibentati e applicazioni relative ad elementi galleggianti.

Vi sono applicazioni in cui i materiali plastici espansi, come il poliuretano, sono ricoperti con resina poliestere insatura o sono incollati ad un materiale plastico o legnoso

utilizzando un poliestere insaturo. In questo tipo di applicazione, vi sono essenzialmente due problemi, uno relativo al poliuretano (i) e uno relativo alla resina poliestere insatura (ii).

(i) Il poliuretano non è sempre il materiale più appropriato per molte di tali applicazioni. In applicazioni quali il trasporto refrigerato, la coibentazione è soggetta a elevati carichi di umidità. Tuttavia, il poliuretano è noto per essere altamente sensibile all'umidità.

Nel passato, sono state effettuate prove su corpi o rimorchi di autocarri coibentati, che erano già stati utilizzati per diversi anni. Queste prove hanno dimostrato che i nuclei di poliuretano espanso erano impregnati d'acqua, mentre i nuclei di polistirene estruso erano ancora in pratica esenti da acqua. E' ovvio che il grado di coibentazione dei nuclei di poliuretano bagnati era sostanzialmente ridotto e, così non era più soddisfacente ai requisiti.

(ii) Le resine poliestere insature tipicamente impiegate presentano un elevato contenuto di stirene monomero (da 35 a 45% in peso); ciò causa elevati contenuti di stirene monomero nei locali di produzione, creando un ambiente di lavoro insano.

Gli elevati contenuti di stirene monomero negli ambienti di lavoro non possono essere ridotti se non modificando il processo di produzione o se non ristrutturando le unità di produzione per includere le necessarie unità di evacuazione. Nella maggioranza dei casi, l'impiego di tali unità di evacuazione risulterebbe economicamente molto oneroso.

Vi sono applicazioni in cui il polistirene estruso può essere utilizzato come nucleo per articoli in cui l'incollaggio è effettuato con l'impiego di un adesivo a base di poliuretano. Tuttavia, l'impiego di resine poliestere quale adesivo dà luogo a diversi vantaggi, tra cui il fatto che l'adesione data dalle resine poliestere è meno rigida e presenta una migliore prestazione meccanica a sollecitazione di tipo vibrazionale o dinamico. Particolarmente in applicazioni relative al trasporto coibentato, ciò migliora le prestazioni degli articoli a lungo termine.

Un altro vantaggio dell'uso di resine poliestere quale adesivo è relativo al fatto che possono essere impiegate per riparazioni, in quanto consentono di ottenere riparazioni prive di giunto. Gli adesivi poliuretanici, al contrario, non

permetterebbero facilmente la tecnica senza giunto.

Inoltre, tentativi precedenti di fornire articoli includenti un nucleo di polistirene espanso e un rivestimento superficiale strutturale ottenuto da composizioni di resina poliestere insatura convenzionale o di ottenere articoli a strati incollati comprendenti uno strato di polistirene espanso e un foglio di resina poliestere insatura rinforzato con fibre di vetro (GRP) collegato a detto strato mediante una colla a base di poliestere insaturo, non hanno avuto successo dell'attacco della superficie del polistirene da parte delle quantità relativamente elevate stirene monomero.

DE-A-1236187 descrive rivestimenti protettivi per articoli di polistirene espanso che sono ottenuti rivestendo il polistirene espanso con una composizione contenente 25-75% in peso di un poliestere polimerizzabile, con insaturazione etilenica e 25-75% di un monomero polimerizzabile con insaturazione etilenica di cui 50 a 100% in peso è un allil-etere di N-metilol-urea o un suo derivato.

JP 01319547-A descrive articoli stampati di un polistirene espanso su cui è applicata una resina

poliestere insatura; il procedimento comprende il rivestimento e/o la laminazione assieme ad un materiale di rinforzo su di un polistirene espanso di una composizione di resina contenente 100 parti in peso di resina poliestere insatura e 5-200 parti in peso di un composto quale di-ciclo-pentenil ossietil acrilato e di-ciclo-pentenil ossietil metacrilato.

JP 63260936-A descrive un materiale composito comprendente un nucleo di materiale espanso, quale polistirene espanso e una composizione polimerizzata per via radicalica impregnata nel nucleo espanso; la composizione comprende una resina poliestere insatura, un agente reticolante, un agente promotore di indurimento e un agente di indurimento; l'agente reticolante è un monomero acrilico monofunzionale o un monomero acrilico multifunzionale.

JP 49-021428-A descrive una composizione di rivestimento per articoli stampati termoplastici, particolarmente di polistirene espanso comprendente una resina insatura e un monoestere da acido (met) acrilico e un poliolo  $C_2$ - $C_8$  o un poliolo  $C_4$ - $C_{18}$  contenente legame eterico, o il prodotto di reazione di un ossido di alchilene  $C_2$ - $C_{18}$  e acido (met) acrilico, quale in particolare 2-

idrossietilacrilato. Mentre lo stirene monomero può essere utilizzato come co-solvente per il poliestere insaturo assieme ai composti sopra citati, come dimostrato dagli esempi di attuazione, anche quantità relativamente piccole di stirene in combinazione con 2-idrossietilacrilato hanno causato una erosione almeno parziale del polistirene espanso.

Secondo gli esempi, si verifica una parziale erosione del polistirene espanso con l'impiego di una composizione comprendente circa 60% in peso di resina poliestere e circa 32% in peso di idrossi etil acrilato (HEA) e una quantità pari a solo circa 1'8% in peso di stirene monomero.

Viene riportato che quando HEA è utilizzato come unico solvente monomerico, la superficie del polistirene espanso non sembra essere sostanzialmente erosa; si è tuttavia trovato che l'impiego di HEA come unico solvente monomerico sostanziale incremento del tempo indurimento necessario per conseguire le proprietà meccaniche desiderate del rivestimento di poliestere risulta essere necessario un indesiderabile trattamento di post-indurimento. Un incremento della temperatura di indurimento, allo scopo di ridurre il tempo di indurimento non è raccomandabile, in quanto temperature di indurimento più elevate quali 70-80°C danneggerebbero i materiali plastici espansi, in particolare il polistirene espanso.

Pertanto, sarebbe altamente desiderabile fornire una composizione di resina poliestere perfezionata che contenga piccole quantità di stirene monomero senza danneggiare le sue proprietà meccaniche e che non disciolga il polistirene espanso o i copolimeri espansi a base di stirene. Sarebbe anche desiderabile disporre di articoli rivestiti e/o compositi includenti un nucleo o strato di schiuma in cui la schiuma non subisce una degradazione superficiale o attacco chimico in contatto con la resina poliestere.

Così, un primo scopo della presente invenzione è quello di fornire una composizione di resina poliestere migliorata che non discioglie il polistirene espanso o copolimeri espansi a base di stirene o in generale polimeri ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri con insaturazione etilenica.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire una composizione di resina poliestere avente una quantità ridotta di stirene monomero, senza

danneggiare le proprietà meccaniche della resina poliestere indurita.

Un ulteriore scopo dell'invenzione è quello di fornire articoli rivestiti e/o compositi includenti un nucleo o strato di polimero o copolimero espanso di stirene o in generale di polimeri ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri ad insaturazione etilenica ed un rivestimento di resina poliestere insatura, in cui il materiale espanso non subisce una degradazione superficiale o attacco chimico e/o delaminazione a seguito del contatto con la resina poliestere.

Un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire un procedimento per il rivestimento di schiume di polimeri o copolimeri di stirene o in generale di polimeri ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri ad insaturazione etilenica con uno strato di resina poliestere avente proprietà strutturali o per incollare lamine, quali ad esempio un foglio GPR o lamine a base legnosa, a detti polimeri mediante un adesivo a base poliestere.

Ancora un altro scopo dell'invenzione è quello di fornire una composizione di resina poliestere che permette l'applicazione su materiali espansi senza causare emissioni inaccettabili di stirene monomero

nell'ambiente di lavoro.

La presente invenzione offre nuove prospettive a tutti i problemi sopra citati.

La possibilità di impiegare un espanso a base di polistirene per ottenere articoli mediante adesione di fogli, con l'impiego di una composizione di resina poliestere insatura conseque migliorata possibilità di lavorazione in quanto non vi è la creazione di polvere durante le operazioni di taglio degli espansi a base di polistirene. Inoltre, il polistirene espanso è riciclabile per meccanica, mentre il via poliuretano riciclabile; ciò migliora il prodotto finale e il procedimento di produzione dal punto di vista ambientale.

Inoltre, la presente invenzione offre anche ulteriori opportunità di migliorare le proprietà degli articoli prodotti, in quanto le proprietà meccaniche del polistirene estruso sono superiori a quelle del poliuretano di pari densità. significa che articoli che presentano un aspetto/ruolo strutturale presentano una prestazione migliorata o possono essere ottimizzati.

Un altro aspetto dell'invenzione risiede nel fatto che il polistirene espanso estruso ben

difficilmente si impregna di acqua, è in alta misura resistente all'umidità e presenta una resistenza molto elevata ad un'ampia gamma di prodotti chimici. Ciò risulta in migliori prestazioni a lungo termine degli articoli così ottenuti (ad esempio un corpo coibentato di autocarro refrigerato, un contenitore coibentato, un elemento galleggiante).

Secondo l'invenzione, è stato trovato che tali scopi sono conseguiti quando la composizione di resina poliestere comprende, come solvente monomerico, stirene e un idrossi alchil acrilato o metacrilato in un rapporto definito rispetto alla quantità di poliestere insaturo.

In accordo, l'invenzione fornisce composizione di resina poliestere insatura comprendente un poliestere insaturo e un solvente reattivo con tale poliestere, caratterizzato dal fatto che il solvente monomerico comprende stirene e un idrossi alchil metacrilato o acrilato, in cui alchile ha da 1 a 4 atomi di carbonio e in cui la quantità di stirene, idrossi alchil (met)-acrilato e poliestere insaturo in detta composizione soddisfa la seguente equazione in parti in peso:

(I)

poliestere (parti in peso) + idrossi alchil (met) acrilato (parti in peso)

E' stato trovato che valori del rapporto sopra

citato inferiore a 0,12 non forniscono un legame chimico idoneo della resina poliestere al polimero o copolimero espanso di stirene, mentre valori superiori a 0,18 causano una degradazione superficiale almeno parziale e/o dissoluzione del materiale espanso; valori preferiti del rapporto sopracitato sono tra 0,16 e 0,18.

L'insegnamento dell'invenzione consente ottenere composizioni di resina poliestere che comprendono una quantità di poliestere che varia in un campo ampio, preferibilmente tra 65% in peso e 80% in peso e più preferibilmente tra 65% e 75% in peso, riferito alla quantità totale di poliestere insaturo e solvente monomerico. Corrispondentemente, la quantità di solvente monomerico nella composizione è preferibilmente tra 35 e 20% in peso e più preferibilmente tra 35 e 25% in peso. La quantità di stirene monomero nel solvente monomerico è preferibilmente da 10 a 16% in peso riferito alla quantità di poliestere e solvente monomerico. Secondo l'insegnamento dell'invenzione, quantità di stirene nella composizione di resina

poliestere è aumentata, ad esempio dell'1% in peso, corrispondentemente, la quantità di idrossi alchil acrilato deve essere incrementata quantità da 5,55% in peso a 8,33% in peso, allo fornire una composizione di resina poliestere che non determini un danneggiamento della superficie del polimero o copolimero espanso di stirene o in generale di polimeri ottenuti dalla polimerizzazione di monomeri ad insaturazione etilenica.

Il poliestere insaturo nella composizione è preferibilmente il prodotto di esterificazione di un glicole, un acido dicarbossilico insaturo o anidride e opzionalmente un acido dicarbossilico saturo o anidride, preferibilmente in presenza di un agente terminatore di catena che è preferibilmente un allil etere di un poliolo  $C_3-C_{10}$ , più preferibilmente un diallil etere di un poliolo alifatico cicloalifatico  $C_3 - C_{10}$ quale glicerolo, trimetilolpropano o etano.

Glicoli idonei comprendono glicole etilenico, glicole dietilenico, glicole tri-etilenico, glicole polietilenico, glicole propilenico, glicole dipropilenico, glicole tri-propilenico, glicole polipropilenico, 2,2-di-metilpropandiolo, 1,3-

butandiolo, 1,2-butilenglicole, 2,3-butilenglicole.

L'acido o anidride insatura è preferibilmente acido o anidride maleica o fumarica; tuttavia possono anche essere utilizzati convenientemente acido itaconico e acido o anidride cloromaleica. Possono anche essere utilizzate miscele di diversi acidi insaturi o anidridi.

L'acido o anidride satura, quando utilizzata, è preferibilmente scelta dal gruppo che consiste di acido ftalico, acido tetraidroftalico, acido cicloesandicarbossilico, acido adipico, acido sebacico, acido succinico, acido azelaico, acido isoftalico, acido tereftalico e corrispondenti anidridi, acido HET e anidride clorendica e loro miscele.

Usualmente, si utilizza un leggero eccesso molare di glicole rispetto alla quantità totale di acido, quale preferibilmente un eccesso molare da 5 a 20%.

L'agente terminatore di catena è preferibilmente trimetilolpropano diallil etere.

Il poliestere insaturo della presente invenzione tipicamente ha un indice di insaturazione acida, espresso come rapporto tra il numero di equivalenti di acido insaturo nel poliestere e il

numero totale di equivalenti di acido in detto poliestere, maggiore di 0,50, più preferibilmente non inferiore a 0,7 e più preferibilmente non inferiore a 0,85.

Il peso molecolare numerico medio (Mn) del poliestere è preferibilmente da 800 a 1400; il peso molecolare medio ponderale (Mw) è preferibilmente da 1800 a 2300.

La composizione di resina poliestere ha preferibilmente una percentuale globale di insaturazione, espressa come rapporto tra il numero totale di moli insature nella composizione (polimero + solvente) e il numero totale di moli da cui è ottenuta la composizione di resina poliestere da 0,55 a 0,75.

La composizione di resina poliestere ha preferibilmente un numero di acido da 30 a 50mg KOH/ml, un numero di ossidrile da 50 a 105 mg KOH/ml.

La composizione di resina poliestere della presente invenzione può inoltre comprendere additivi che sono usualmente presenti nelle composizioni convenzionali di resina poliestere insatura, quali inibitori, stabilizzanti di conservazione, promotori di indurimento e cariche inorganiche. Inibitori

preferiti sono idrochinone e toluene idrochinone.

Promotori preferiti sono i cosiddetti saponi
metallici quali ottoato, naftenato e acetonato di
cobalto, rame o vanadio.

composizione di resina della presente invenzione indurita mediante i metodi indurimento già noti per le composizioni di resina poliestere insatura, preferibilmente mediante iniziatori perossidici quali in particolare metiletil-chetone (MEK) perossido e metil-isobutilchetone perossido. Un tipico sistema di indurimento consiste di 0,2% in peso di ottoato di cobalto (6% cobalto), 2% in peso di soluzione di mek-mek perossido di (50% ciascun componente soluzione), riferita a 100 gr di composizione di resina poliestere. La composizione di resina ha preferibilmente un tempo di indurimento da 8 a 15 minuti, un tempo di gelo da 10 a 90 minuti e un picco esotermico di circa 150-170°C.

L'impiego preferito della composizione di resina della presente invenzione è relativo al rivestimento della superficie di articoli espansi. I materiali espansi su cui la composizione di resina può essere applicata comprendono polistirene espanso (espanso estruso o espanso), polistirene espanso

sindiotattico, espansi di copolimeri di stirene quali ABS, poliuretano espanso, polietilentereftalato (PET) espanso, polipropilene espanso, polietilene espanso, polifenil espanso polivinilcloruro (PVC) espanso. L'applicazione è effettuata mediante metodi convenzionali, mediante spazzola, rullo, a spruzzo o per immersione o mediante altri metodi noti. Lo strato di rivestimento può avere uno spessore superiore ad 1 mm e preferibilmente nel campo da 2 a 5 mm. Dopo la sua applicazione, lo strato di rivestimento è indurito mediante metodi convenzionali. La temperatura di indurimento è tipicamente nel campo da 15°C (temperatura ambiente) a 50°C.

Inoltre, la composizione di resina poliestere secondo l'invenzione può essere utilizzata come adesivo allo scopo di far aderire lamine di resina poliestere insatura convenzionali alla superficie di detti articoli espansi. La temperatura delle piastre della pressa tra le quali la composizione di resina è indurita può variare tra 30°C e 60°C. La temperatura preferita delle piastre della pressa è tra 30°C e 40°C.

Inoltre, la composizione di resina poliestere

della presente invenzione può essere utilizzata come rivestimento di primer di articoli espansi che possono a loro volta essere sia ricoperti o collegati con qualsiasi resina poliestere insatura convenzionale. In accordo, l'invenzione comprende nel suo ambito articoli aventi un nucleo o strato ottenuto da un materiale espanso e almeno uno strato (sia come rivestimento sia come adesivo) ottenuto dalla composizione di resina poliestere della presente invenzione.

Sono anche compresi nell'ambito dell'invenzione articoli come sopra definiti che presentano un ulteriore strato di rivestimento di primer che consiste della composizione di resina poliestere della presente invenzione che è applicata tra la superficie di detto nucleo espanso e qualsiasi resina poliestere insatura convenzionale (sia utilizzata come rivestimento sia come adesivo).

La composizione di resina può anche essere utilizzata per la produzione di materiali compositi in cui la composizione di resina poliestere secondo l'invenzione è rinforzata mediante tessuti, feltri (mat) e/o fibre.

Applicazioni preferite della composizione di resina poliestere della presente invenzione sono per

la produzione di pannelli sandwich aventi un nucleo di polistirene espanso o estruso, quali pannelli per corpi di autocarro o rimorchi o contenitori termocoibentati. La composizione di resina poliestere della presente invenzione è anche idonea per la produzione di parti rivestite per applicazioni marine, come elementi galleggianti.

# <u>Esempio 1</u>

PREPARAZIONE DELLA COMPOSIZIONE DI RESINA POLIESTERE

12,55 parti in peso di glicole propilenico, 24,25 parti in peso di glicole dipropilenico, 7,04 parti in peso di anidride ftalica, 8,9 parti in peso di trimetilolpropano diallil etere, 31,99 parti in peso di acido fumarico e 0,01 parti in peso di idrochinone sono caricate in un reattore provvisto di un miscelatore, un condensatore parziale e un sistema di schermatura a gas. La reazione di esterificazione è condotta sotto flusso di azoto mediante il metodo convenzionale a fusione ad una temperatura da 175 180°C, controllando periodicamente la viscosità nel reattore, fino a che il valore di acido della resina poliestere abbia un valore da 36 a 47 mg KOH/ml. Il prodotto di reazione è stato poi raffreddato a 150°C e scaricato in un diluitore contenente 15 parti in peso di stirene e

12 parti in peso di idrossi-etil-metacrilato e 0,002 parti in peso di una soluzione di naftenato di rame al 6% in Cu, avendo cura che la temperatura interna del diluitore non superi gli 80°C.

La composizione di resina poliestere ottenuta ha un contenuto di poliestere polimero di circa 74% in peso. Il poliestere ha un indice di insaturazione acido di 85%.

Sono state effettuate prove per confermare che la composizione di resina poliestere della presente invenzione potesse essere applicata su polistirene espanso e per verificare la compatibilità, ovvero l'attacco chimico (esempio 2) e resistenza a trazione del legame (esempio 3) di pannelli sandwich di polistirene.

In tutte le prove, la composizione di resina poliestere è stata indurita con un sistema di indurimento consistente di 0,2% in peso di cobalto ottoato (6% in peso Co) e 2% in peso di una soluzione mek-mek perossido (50% in peso di ciascun componente nella soluzione), riferita a 100 gr di resina poliestere.

### Esempio 2

#### COMPATIBILITA'

In una prima serie di prove di laboratorio, la

compatibilità della resina poliestere dell'invenzione con polistirene estruso è stata valutata come segue:

è stata preparata una prima serie di campioni (combinazione 2A) in cui la composizione di resina poliestere dell'esempio 1, alla quale era stato addizionato il sistema di indurimento, è stata versata su di una lastra di polistirene STYROFOAM\* marchio registrato di THE DOW CHEMICAL Co.) e distribuito uniformemente mediante una spazzola, allo scopo di ottenere uno strato avente uno spessore di 2-4 mm. Dopo indurimento della resina poliestere a temperatura ambiente (circa 25°C) è stato ottenuto uno strato indurito di poliestere legato alla superficie di polistirene.

Seguendo stessa procedura, la sono preparate altre due serie di campioni, combinando il polistirene STYROFOAM\* RTM con resine poliestere commercialmente disponibili (EXTER 102 disponibile da COIM S.p.A.), (combinazione 2B) ed una combinando la resina poliestere dell'invenzione (esempio 1) con poliuretano avente una densità di 40 kg/m³ (combinazione 2C). Un confronto visivo tra le tre combinazioni ha mostrato che sulle serie di campioni di combinazioni 2A e 2C non vi era attacco chimico o dissoluzione e il rivestimento superficiale era liscio.

Inoltre, lo strato di rivestimento è stato rimosso dal materiale espanso di ciascuna delle tre combinazioni sopra descritte. L'ispezione e il confronto visivo hanno dimostrato nuovamente che la superficie non era stata chimicamente attaccata nelle combinazioni 2A e 2C e non era stata degradata, il che si verificava nel caso della combinazione 2B.

### Esempio 3

# PROPRIETA' DELL'INCOLLAGGIO

E' stata effettuata un'altra serie di prove allo scopo di misurare le proprietà di incollaggio e di dimostrare la fattibilità tecnica del procedimento di rivestimento. Queste prove sono state effettuate collando una lamina di GRP da 2 mm (prodotto da General Plast, Italia) ad un nucleo di schiuma plastica espanso utilizzando la resina poliestere insatura dell'invenzione. Sono stati utilizzati approssimativamente 1 kg di resina per m² ottenendo uno strato di rivestimento dello spessore di 1 mm.

La resistenza a trazione dell'incollaggio e il modulo di trazione sono state misurate secondo ASTM D-1623. La resistenza a sforzo di taglio

dell'incollaggio e il modulo di taglio sono stati misurati secondo ASTM C-273.

E' stata preparata una serie di campioni per ciascun tipo di espanso, ovvero polistirene espanso estruso e poliuretano espanso. Il polistirene espanso utilizzato era un polistirene STYROFOAM\* RTM (\* marchio di THE DOW CHEMICAL Co.), avente una densità di 40 kg/m³ (serie 3A) ed è stato rivestito con la resina poliestere insatura dell'esempio 1. Per scopi di confronto un poliuretano espanso è stato rivestito con una resina poliestere insatura disponibile commercialmente (EXTER 102 S di COIM S.p.A.) (serie 3B). Il poliuretano utilizzato era una schiuma di poliuretano rigido commercialmente disponibile con densità da 40 kg/m³.

In tutti i campioni, i nuclei espansi avevano uno spessore di 50 mm. L'indurimento è stato effettuato sotto pressione di 0,5 kg/cm² a 50°C.

I valori medi di resistenza a trazione dell'incollaggio misurati sui campioni secondo la presente invenzione (serie 3A) erano: 424 kPa; e le prove di resistenza a sforzo di taglio dell'incollaggio hanno dato valori di resistenza al taglio di 354 kPa.

Le misure sui campioni di poliuretano espanso

(serie 3B) hanno dato: resistenza di legame a trazione pari a 337 kPa e resistenza al taglio di 210 kPa.

#### Esempio 4

COLLAGGIO A CONFRONTO CON RIVESTIMENTO PER STRATIFICAZIONE

Sono state effettuate ulteriori prove meccaniche per confermare le prove sopra citate e confrontare la tecnica di incollaggio con la tecnica di rivestimento per stratificazione.

A questo scopo, una serie di campioni di polistirene espanso estruso STYROFOAM\* (marchio registrato) sono stati incollati ad un foglio GRP da 2 mm (commercialmente disponibile da General Plast, Italia) utilizzando la resina poliestere dell'invenzione (serie 4A) e un'altra serie di campioni comprendenti detto polistirene estruso sono stati rivestiti per stratificazione con uno strato dello spessore di 3 mm di resina poliestere dell'invenzione (serie 4B). I campioni incollati sono stati induriti sotto pressione (0,5 kg/cm²) a 50°C. I campioni rivestiti per stratificazione sono stati induriti temperatura а ambiente sotto pressione  $(0.5 \text{ kg/cm}^2)$ .

Per i campioni incollati (serie 4A), il valore

medio di resistenza a trazione dell'incollaggio era di 650 kPa e la resistenza media al taglio era di 493 kPa e il modulo medio di taglio era di 5.836 kPa.

Per i campioni rivestiti per stratificazione (serie 4B) la resistenza media a trazione dell'in-collaggio era di 600 kPa, la resistenza media al taglio pari a 513 kPa e il modulo medio di taglio di 6.219 kPa.

Le prove dimostrano anche che l'invenzione applicata su polistirene espanso estruso avente una densità di  $40~kg/m^3$  fornisce risultati tipicamente migliori da 30~a 50% rispetto ai risultati ottenuti mediante tecniche convenzionali applicati su schiuma di poliuretano espanso rigido avente anche densità di  $40~kg/m^3$ .

### RIVENDICAZIONI

1. Composizione di resina poliestere insatura comprendente un poliestere insaturo e un solvente monomerico reattivo con detto poliestere, caratterizzata dal fatto che il solvente monomerico comprende stirene e un idrossi-alchil acrilato o metacrilato in cui alchile ha da 1 a 4 atomi di carbonio e in cui le quantità di stirene, idrossi alchil (met) acrilato e poliestere insaturo in detta composizione soddisfano alla seguente equazione in parti in peso:

(I)

#### stirene (parti in peso)

0.12 - 0.1

poliestere (parti in peso) + idrossi alchil (met) acrilato (parti in peso)

- 2. Composizione secondo la rivendicazione 1, in cui il poliestere insaturo è il prodotto di esterificazione di un glicole, almeno un acido dicarbossilico insaturo o anidride, opzionalmente un acido dicarbossilico saturo o anidride e un agente terminatore di catena consistente di un allil etere e di un poliolo  $C_3-C_{10}$ .
- 3. Composizione secondo la rivendicazione 2, in cui detto acido dicarbossilico o anidride è scelto dal gruppo che consiste di acido o anidride maleica, acido o anidride fumarica, acido itaconico o

anidride cloromaleica e loro miscele.

- 4. Composizione secondo la rivendicazione 2, in cui detto acido saturo o anidride è scelto dal gruppo che consiste di acido o anidride ftalica, acido o anidride tetraidroftalica, acido o anidride cicloesan dicarbossilico, acido adipico, acido sebacico, acido succinico, acido azelaico, acido isoftalico, acido tereftalico, corrispondenti anidridi, acido HET, anidride clorendica e loro miscele.
- 5. Composizione secondo la rivendicazione 2, in cui detto agente terminatore di catena è trimetilol propano diallil etere.
- Composizione secondo la rivendicazione 2, in 6. cui detto glicole è scelto dal gruppo che consiste di glicole etilenico, glicole dietilenico, glicole trietilenico, glicole polietilenico, glicole propilenico, glicole dipropilenico, glicole tripropilenico, glicole polipropilenico, dimetilpropan diolo, 1,3-butan diolo, 1,2-butilene glicole, 2,3-butilene glicole e loro miscele.
- 7. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 6, in cui il poliestere insaturo ha un indice di insaturazione acida, espresso come rapporto tra il numero di equivalenti di acido

insaturo nel poliestere e il numero totale di equivalenti di acido in detto poliestere maggiore di 0,50.

- 8. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 7, in cui il poliestere insaturo ha un indice di insaturazione acida non inferiore a 0,7.
- 9. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 8, in cui il poliestere ha un indice di insaturazione non inferiore a 0,85.
- 10. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni 1 a 9, in cui la composizione di resina poliestere ha una percentuale globale di insaturazione, espressa come rapporto tra il numero totale di moli insature nella composizione (polimero più solvente) e il numero totale di moli da cui la composizione di resina è ottenuta da 0,55 a 0,75.
- 11. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui la composizione di resina ha un numero di acido da 30 a 50 mg KOH/ml e un numero di idrossile da 50 a 105 mg KOH/ml.
- 12. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente da 65 a 80% in peso di poliestere insaturo e da 35 a 20% in peso di solvente monomerico.

- 13. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente da 10 a 16% in peso di stirene riferito alla composizione globale.
- 14. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente inibitori scelti tra idrochinone e toluene idrochinone.
- 15. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti comprendente inoltre promotori di indurimento e/o cariche.
- 16. Composizione secondo una qualsiasi delle rivendicazioni precedenti in cui il rapporto secondo l'equazione (I) è da 0,16 a 0,18.

PER INCARIGO

Ing. cluseppe QUINTERNO
H. Iscriz. ALBO 257
(In proprio e per gli eliti)

