

# ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102010901858347A1

Publication Date

20120119

Applicant

ELANTAS CAMATTINI S.P.A.

Title

INDURENTI LATENTI PER IL METODO DI RIPARAZIONE IN SITU  
(RELINING) DI TUBAZIONI E MANUFATTI UTILIZZABILI IN TALE METODO

**DESCRIZIONE**

Annessa a domanda di brevetto per INVENZIONE INDUSTRIALE  
avente per titolo

**"Indurenti latenti per il metodo di riparazione *in situ*  
(Relining) di tubazioni e manufatti utilizzabili in tale  
metodo"**

A nome: ELANTAS CAMATTINI S.p.A.  
con sede in: COLLECCHIO (Parma)

Mandatari: Ing. Dario ALDE, Albo iscr. nr. 1338B, Ing.  
Matteo BARONI, Albo iscr. nr. 1064 BM, Ing.  
Marco BELLASIO, Albo iscr. nr. 1088 B, D.ssa  
Cristina BIGGI, Albo iscr. nr. 1239 B, Dott.  
5 Carlo BOTTERO, Albo iscr. nr. 560 BM, Ing.  
Marco BRASCA, Albo iscr. nr. 1094 BM, Ing.  
Carlo Raoul GHIONI, Albo iscr. nr. 280 BM,  
Ing. Simona INCHINGALO, Albo iscr. nr. 1341B,  
Ing. Martino SALVADORI, Albo iscr. nr. 438 BM,  
10 Ing. Marco SGOBBA, Albo iscr. nr. 1206 B, P.I.  
Fabrizio TANSINI, Albo iscr. nr. 697 BM, Ing.  
Luigi TARABBIA, Albo iscr. nr. 1005 BM, Ing.  
Lucia VITTORANGELI, Albo iscr. nr. 983BM,  
Ing. Gianluca ZANELLATO, Albo iscr. nr. 1337B  
15 della BUGNION S.p.A. domiciliati presso  
quest'ultima in MILANO - Viale Lancetti 17.

\*\*\*\*\*

La presente invenzione riguarda un metodo per la

riparazione (relining) di tubazioni e condutture ed un manufatto utilizzabile in tale metodo.

Il problema mondiale della scarsità di risorse idriche è in parte dovuto alle perdite che si verificano lungo le linee di distribuzione dell'acqua.

In Italia, si stima che circa il 30% dell'acqua che entra nelle condotte idriche, non raggiunge le abitazioni a causa di infiltrazioni, perdite dagli allacciamenti e nei casi peggiori, rotture.

Le piccole perdite o infiltrazioni sono dovute perlopiù a differenze di diametro o di spessore, alle caratteristiche del materiale ed alle sollecitazioni meccaniche (durante l'assemblaggio o l'uso) a cui sono sottoposte le linee idriche. Con l'avvento tecnologico dei materiali polimerici sono state sviluppate ed impiegate tubazioni in polivinilcloruro/polietilene, con prestazioni di efficienza e resistenza decisamente migliori rispetto alle vecchie tubazioni in acciaio. Purtroppo però, l'idea di dover sostituire interamente le migliaia di chilometri di condotte idriche è un progetto di difficile attuazione, sia dal punto di vista economico che applicativo. Gli interventi diretti sulle condotte causerebbero, oltre ad un evidente e dispendioso impiego di mezzi, anche un notevole disagio per i cittadini, poiché si dovrebbe procedere alla rottura e risistemazione di strade ed edifici.

La sostituzione delle tubazioni, con l'impiego dei nuovi materiali, è strettamente necessaria solo nei casi più gravi, dove si ha la rottura della condotta a causa di gravi cedimenti strutturali, a cui non è possibile rimediare in altro modo. Al contrario, nei casi più

frequenti di infiltrazioni o microfratture risulta particolarmente allettante il processo di ripristino di tubazioni danneggiate tramite la tecnologia del "Relining" o riparazione *in situ altrimenti definita* come "CIPP" (*Cured in place Pipe*). Tale tecnica si basa sul recupero della tubazione, intervenendo solo da pochi punti di entrata (tombini e raccordi). In seguito all'analisi della tubazione, in genere effettuata con dei piccoli robot telecamera (principio simile all'endoscopia in campo medico), si passa all'inserimento di una guaina, generalmente composta da un feltro ed un liner, impregnata di resina termoindurente, che viene estroflessa all'interno della tubazione danneggiata. Il liner è costituito da un supporto polimerico termoplastico e flessibile (in generale poliolefina o poliuretano poliestere) rinforzato con tessuto o feltro di poliestere o misto vetro. Inserito il liner, si fa polimerizzare la resina termoindurente (facendo scorrere acqua calda o vapore nella tubazione), in modo da consolidare la guaina flessibile con la vecchia tubazione.

Tutto questo permette il recupero della condotta lavorando da pochi punti di entrata senza la necessità di scavi. Tale tecnica è applicabile anche nel ripristino di condutture in zone potenzialmente pericolose, come ad esempio impianti chimici, o nel ripristino di anelli di protezione anti-incendio, riducendo anche in questo caso l'invasività dell'intervento.

Ad oggi la maggior parte delle applicazioni di relining prevede l'impiego, come impregnante del liner, di

resine a base poliestere o vinilestere diluite in  
stirene. Queste, per polimerizzazione radicalica, danno  
luogo alla reticolazione della resina che permette il  
consolidamento tra la vecchia tubatura e la guaina. Tali  
5 sistemi a base di poliestere presentano forti  
limitazioni per quanto riguarda la possibilità:

- di utilizzo per applicazioni a contatto con acqua  
potabile, a causa del rilascio delle sostanze volatili  
generalmente presenti nel materiale (stirene) che  
10 altererebbero la composizione dell'acqua, inquinandola;

- di contatto con fluidi caldi e potenzialmente  
aggressivi, a causa della limitata resistenza chimica e  
termica della resina indurita;

- di operare su tubature di grosse dimensioni, a  
15 causa dell'elevato ritiro della resina durante la  
reazione di indurimento, dovuto all'alta esotermia.

In alternativa alle resine a base poliestere si  
utilizzano resine a base epossidica.

Queste ultime, generalmente bicomponenti, non contengono  
20 solventi ma sono costituite dalla resina stessa e da un  
agente reticolante, detto indurente, che devono essere  
miscelati prima di andare ad impregnare il feltro/liner.

I due componenti, attraverso un meccanismo di  
poliaddizione, generano una reazione di reticolazione e  
25 formano, un materiale con buone caratteristiche  
meccaniche e che non inquina i liquidi con cui entra in  
contatto. Questo avviene in quanto essendo le resine a  
base epossidica "solvent free", tutte le specie chimiche  
presenti vengono consumate durante la polimerizzazione  
30 ed inglobate nel materiale finale. Ad oggi le  
problematiche principali da risolvere, per quanto

riguarda la tecnologia di relining con resine epossidiche, derivano dalla necessità di coniugare due esigenze opposte tra loro: un lungo tempo di inibizione della polimerizzazione tra resina e indurente, una volta  
5 che la miscela dei due è stata applicata sulla guaina, per consentire la realizzazione del liner impregnato in fabbrica ed il successivo trasporto presso il cantiere per la messa in opera, anche a distanza di giorni, e un breve tempo di polimerizzazione una volta che il liner è  
10 stato posizionato all'interno della condotta, per limitare i consumi energetici che l'operatore deve sostenere per far avvenire la reazione di polimerizzazione della resina. Questa procedura di indurimento del sistema avviene generalmente riempiendo  
15 la tubatura con acqua calda o vapore.

Tali esigenze sono ad oggi soddisfatte tramite l'impiego di sistemi a differente reattività, a seconda della lunghezza e della dimensione della tratta da realizzare, bloccando lo stadio di avanzamento della reazione  
20 mediante raffreddamento con ghiaccio o refrigerazione, una volta che l'impregnazione del liner è stata effettuata.

Attualmente l'applicazione del relining a base di resine epossidiche utilizza sistemi bicomponenti (resina e  
25 indurente), dove la reattività del sistema viene modificata cambiando la formulazione dell'indurente. Gli indurenti a differente reattività attualmente impiegati sono ammine, primarie o secondarie o terziarie, ammidi ed anidridi.

30 L'impiego di questi indurenti consente una vasta gamma di reattività. Tuttavia, sono tutti accomunati

dall'inesorabile avanzamento della polimerizzazione e della reticolazione, una volta che vengono miscelati alla resina.

5 Questa reattività è rallentata nelle fasi iniziali dello stoccaggio, mantenendo a bassa temperatura le guaine impregnate, mentre dopo la posa della guaina, si aumenta la cinetica di reazione di reticolazione per consolidare la guaina alla vecchia tubazione. Purtroppo per le resine epossidiche con gli indurenti utilizzati  
10 attualmente la necessità di una lunga latenza nella prima fase dell'applicazione, è accompagnata da una necessità di maggiore tempo ad alta temperatura per il consolidamento causa la lenta cinetica di reazione.

15 In aggiunta lo stoccaggio a temperature basse, da 0 fino a  $-20^{\circ}\text{C}$ , per bloccare le reazione durante il trasporto, ed un maggiore delta di temperatura da coprire in fase di riscaldamento (da 0 a  $100^{\circ}\text{C}$ ) portano a dei costi di esercizio non indifferenti.

20 Alla luce dei problemi relativi all'impiego dei metodi di relining noti, è sentita l'esigenza nel settore di un metodo di riparazione di tubazioni o condutture che consenta la modulazione della reattività della reazione di reticolazione o indurimento della resina epossidica, da una situazione di pressoché totale inerzia ad una  
25 situazione di totale reattività in conseguenza all'applicazione di uno stimolo esterno.

Tale esigenza è risolta da un metodo di riparazione *in situ* (relining) di tubazioni o condutture e da un manufatto da impiegare in tale metodo, come delineati  
30 nelle annesse rivendicazioni.

La presente invenzione riguarda un metodo per la

riparazione in situ (relining) di tubazioni o condutture comprendente i passaggi di:

- 5 a) applicare ad un substrato una dispersione comprendente una resina reticolabile, un agente di reticolazione (detto anche agente indurente nel proseguo della domanda di brevetto) ed eventualmente un composto amminico;
- b) applicare tale substrato alla tubazione o conduttura da riparare;
- 10 c) applicare al substrato uno stimolo esterno che determini l'avvio della reazione di reticolazione.

Nella presente invenzione, tale metodo è caratterizzato dal fatto di utilizzare come agente  
15 reticolante/indurente un sale di carbammato di un'ammina.

Il sale di carbammato è impiegato in dispersione con la resina reticolabile in quantità stechiometrica. Per esempio in un rapporto in peso compreso tra 100:14 e  
20 100:45 resina/sale di carbammato.

Il composto amminico può essere presente oppure assente a seconda del sale di carbammato che si utilizza. Nel caso in cui il composto amminico è presente, esso sarà compreso in un rapporto in peso rispetto al sale di  
25 carbammato compreso tra 1:1 ed 1:4 sale/ammina

Il sale di carbammato è, preferibilmente, ottenuto attraverso la reazione di carbonatazione delle ammine con CO<sub>2</sub>:

30 Ammina + CO<sub>2</sub> → Sale di carbammato dell'ammina

I sali di carbammato si possono aggregare sottoforma di polimeri supramolecolari e sono solidi. Si ottengono aggiungendo CO<sub>2</sub> (in forma gassosa o solida) nella miscela dell'ammina in solvente. La reazione può avvenire a T ambiente o riscaldando a seconda dell'ammina di partenza.

Al termine della reazione, i sali di carbammato sono isolati dall'ambiente di reazione, preferibilmente, per filtrazione, quindi macinati e/o trattati con ultrasuoni fino ad ottenere le granulometrie volute. Per gli scopi dell'invenzione, le granulometrie preferite sono  $\leq 100$   $\mu\text{m}$ , più preferibilmente  $\leq 50$   $\mu\text{m}$ , ancora più preferibilmente  $\leq 20$   $\mu\text{m}$ .

Queste granulometrie garantiscono una buona dispersione dell'agente indurente nella resina reticolabile ed una buona uniformità di reazione.

I sali di carbammato impiegati nella presente invenzione sono preferibilmente ottenuti dalla reazione di un'ammina primaria avente almeno due gruppi amminici primari, con anidride carbonica.

Preferibilmente, l'ammina primaria possiede due o tre gruppi amminici primari.

In particolare, l'ammina primaria è un'ammina alifatica, ciclo-alifatica, aromatica o alifatica-aromatica. Preferibilmente, detta ammina alifatica è una C4-C10-alchilammina lineare o ramificata.

Più preferibilmente, detta ammina alifatica è una C4-C8 alchilammina lineare.

L'ammina alifatica vantaggiosamente impiegata nella presente invenzione è scelta tra: butandiammina, esametildiammina, trimetil esametildiammina.

Preferibilmente, detta ammina ciclo-alifatica è una C6-C20 alchilammina contenente almeno un gruppo ciclico alifatico o un eterociclo alifatico da C4 a C8. Il gruppo ciclico o eterociclico alifatico può essere  
5 sostituito con gruppi C1-C6-alchilici lineari o ramificati.

Più preferibilmente, detta ammina ciclo-alifatica è una C8-C13-alchilammina contenente almeno un gruppo ciclico C6, eventualmente sostituito con metili.

10 L'ammina ciclo-alifatica vantaggiosamente impiegata nella presente invenzione è scelta tra: isoforon diammina, diammino difenilmetano o loro miscele.

Preferibilmente, detta ammina alifatica-aromatica è una C6-C20 alchilammina contenente almeno un gruppo ciclico  
15 aromatico o eterociclo aromatico.

Più preferibilmente, detta ammina alifatica-aromatica è una C8-C10 alchilammina contenente un gruppo ciclico aromatico.

L'ammina alifatica-aromatica vantaggiosamente impiegata  
20 nella presente invenzione è metaxylen diammina

Preferibilmente, detta ammina aromatica è una C6 ammina contenente almeno un gruppo ciclico aromatico a cui è direttamente legato il gruppo amminico; ad esempio, di-  
aniline come 4-(4-aminofenil)anilina e 4-4'-  
25 metilendianilina.

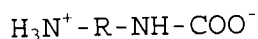
Per gli scopi dell'invenzione l'ammina primaria può anche essere una miscela delle suddette ammine.

I sali di carbammato utilizzati nella presente  
invenzione possono essere ottenuti per reazione delle  
30 ammine primarie aventi almeno due gruppi amminici primari sopra descritte con anidride carbonica.

In particolare, un'ammina primaria è sciolta o sospesa in un solvente scelto tra etanolo, metanolo, etere, aceto nitrile, tetraidrofurano, dimetilformammide o loro miscele. Alla soluzione così ottenuta si aggiunge  
5 anidride carbonica solida oppure, preferibilmente, allo stato gassoso. In quest'ultimo caso l'anidride carbonica viene gorgogliata all'interno della soluzione per un tempo variabile a seconda dell'ammina che si utilizza da 30 minuti a 120 minuti.

10 Terminata la reazione di formazione del sale di carbammato, quest'ultimo viene separato dall'ambiente di reazione e sottoposto ad un trattamento, per esempio ad ultrasuoni e/o macinazione, per ridurre la granulometria.

15 I sali di carbammato così ottenuti possono essere rappresentati dalla seguente formula generale:



20 in cui R rappresenta un gruppo derivante dalle ammine primarie sopra descritte.

I sali di carbammato sono utilizzati nel metodo dell'invenzione come agenti reticolanti/indurenti in quanto presentano l'importante caratteristica di avere  
25 una reattività latente.

Questo consente di ottenere una miscela resina reticolabile/indurente con una reattività bloccata fino all'applicazione di uno stimolo esterno. Un esempio di stimolo esterno potrebbe essere l'innalzamento della  
30 temperatura che provoca il rilascio della CO<sub>2</sub> dal sale e, quindi, lo sblocco dell'ammina primaria e l'avvio della

reazione di reticolazione della resina. Nel caso in cui è presente in miscela anche il secondo composto amminico, lo sblocco del sale di carbammato determina l'accelerazione della reazione di reticolazione dovuta alla disponibilità dell'ammina primaria a seguito dello sblocco. In questo caso il sale di carbammato svolge la funzione di booster di reazione, come verrà spiegato più in dettaglio nel proseguo della presente domanda di brevetto.

La miscela resina reticolabile/sale di carbammato/eventuale composto amminico può essere applicata al substrato, senza la necessità di dover conservare il manufatto risultante a temperatura di refrigerazione (tipicamente tra gli 0 ed i -20°C) per evitare l'avanzamento della reazione di reticolazione. Infatti, la reazione di reticolazione o indurimento risulta essere inibita anche a temperatura ambiente, per svariati giorni, dal fatto che i sali di carbammato solidi rimangono latenti (cioè non favoriscono la reazione di reticolazione) fino all'applicazione di uno stimolo esterno (ad esempio, fino a riscaldamento del substrato).

In questo modo il substrato utilizzato nella riparazione delle tubature può essere preparato in fabbrica e, poi, senza necessità di conservazione a temperatura al di sotto di 0°C, trasportato al cantiere dove si deve effettuare la riabilitazione della tubatura (anche dopo diversi giorni). Il substrato è quindi applicato al sito da riparare e portato a temperature comprese tra 60°C e 120°C, preferibilmente tra 80°C e 90°C per sbloccare il sale di carbammato ed avviare la reazione di

reticolazione.

La temperatura di riscaldamento varia a seconda del tipo di sale di carbammato che si utilizza. Alcuni sali, infatti, sono più stabili di altri e richiedono elevate temperature per lo sblocco.

L'innalzamento della temperatura determina il rilascio della CO<sub>2</sub> dal sale di carbammato e la liberazione dell'ammina primaria, determinando così l'avvio della reazione di reticolazione.

La liberazione della CO<sub>2</sub> può provocare anche la formazione di una resina reticolata espansa. Per gli scopi della presente invenzione si vuole cercare di evitare di ottenere un elevato grado di espansione della resina reticolata, in quanto l'espansione diminuisce le proprietà meccaniche del manufatto. La calibrazione del grado di espansione può essere ottenuta variando opportunamente le condizioni di reazione, secondo modalità note all'esperto del settore.

Al termine della reticolazione, il substrato risulterà aderente alla tubazione in corrispondenza del sito danneggiato, realizzando in questo modo la chiusura e, quindi, la riparazione della condotta.

Pertanto, forma un ulteriore oggetto dell'invenzione un substrato o manufatto impregnato o cosparso di una dispersione di resina reticolabile e sale di carbammato secondo la presente invenzione ed eventualmente un composto amminico.

Tale manufatto è, preferibilmente, impiegato in applicazioni di riparazione *in situ* di tubazioni o condutture (relining). In questa particolare applicazione il manufatto è, preferibilmente, una guaina

comprendente un supporto polimerico flessibile termoplastico (liner) rinforzato con tessuto o feltro polimerico o misto vetro.

Preferibilmente, il supporto polimerico flessibile è una poliolefina (polietilene o polipropilene) o un poliuretano poliestere o un polivinilcloruro. Preferibilmente, il tessuto o feltro polimerico è poliestere.

In una particolare forma di realizzazione dell'invenzione, il substrato può comprendere fibre di vetro e/o fibre di carbonio. In questo caso, il substrato non sarà impregnato di miscela resina reticolabile/sale di carbammato/eventuale composto amminico, ma la miscela sarà disposta tra le fibre in modo da diventare una matrice adesiva che, dopo riscaldamento e avvio della reazione di reticolazione, mantiene unite tali fibre.

In questa particolare forma di realizzazione, il metodo dell'invenzione comprende una fase di applicazione di una dispersione resina reticolabile/sale di carbammato/eventuale composto amminico alle fibre di vetro e/o di carbonio ed una successiva fase di riscaldamento della dispersione per dare avvio alla reazione di reticolazione e conseguente indurimento della resina.

Anche in questo caso, il vantaggio del metodo dell'invenzione è evidente, in quanto la dispersione resina reticolabile/sale di carbammato/eventuale composto amminico può essere applicata a temperatura ambiente ed in un tempo precedente alla reazione di reticolazione, senza che si verifichi indurimento della

resina. Solo nel momento ritenuto più opportuno dall'operatore, si potrà applicare uno stimolo esterno, quale il riscaldamento, per provocare l'avvio della reazione di reticolazione ed indurimento.

5 In un'altra forma di realizzazione, il substrato può essere un materiale composito, plastico, metallico, o di struttura inorganica (marmo, granito, ecc.) sul quale è applicata la dispersione resina reticolabile/sale di carbammato/eventuale composto amminico secondo  
10 l'invenzione.

In questo caso, il metodo dell'invenzione comprende le fasi di applicare tale dispersione al suddetto substrato a temperatura ambiente, una fase di applicazione del substrato comprendente la dispersione ad un secondo  
15 substrato, ed una fase di applicazione di uno stimolo esterno che provoca la degradazione del sale con conseguente liberazione della CO<sub>2</sub> e l'avvio della reazione di reticolazione nel momento voluto dall'applicatore.

20 In questo modo la resina si indurisce e funge da adesivo che unisce i due substrati.

I due substrati possono essere della stessa natura chimica, cioè possono essere entrambi un materiale composito, plastico, metallico o di struttura inorganica  
25 (marmo, granito, ecc.), oppure possono essere di natura chimica diversa, ad esempio l'uno un materiale composito e l'altro un materiale metallico.

Anche in questa ulteriore forma di realizzazione dell'invenzione sono evidenti i vantaggi del metodo di poter sfruttare la modulazione della reattività del  
30 sistema epossidico con la temperatura.

Il metodo dell'invenzione, nell'applicazione di relining o nelle altre applicazioni sopra descritte, consente, quindi, di ottenere una reattività controllata da stimolo esterno indotto dall'operatore, modulabile dal  
5 totalmente inerte a reattivo anche dopo la miscelazione della resina con l'indurente. In questo modo si risolvono i problemi dovuti allo stoccaggio del substrato impregnato o cosparso di miscela/dispersione che, nel caso ottimale, potrebbe essere compatibile con  
10 il tempo vita commerciale dei sistemi resinosi.

Oltre a ciò il metodo consente anche di ridurre i costi di applicazione in quanto non è necessario, come nei metodi noti, applicare un'elevata quantità di energia per far avanzare la reazione di reticolazione fino a  
15 compimento, in quanto in seguito allo sblocco dei sali di carbammato la reattività del sistema risulta compatibile con quella delle specie amminiche liberate che essendo generalmente ammine primarie impartiscono una alta reattività. In aggiunta il substrato impregnato  
20 può non essere conservato a temperature comprese tra gli 0 ed i -20°C ma in un range che va dagli 0°C alla temperatura ambiente.

La miscela resina reticolabile/agente indurente può essere preparata in maniera estemporanea unendo il sale  
25 di carbammato solido alla resina reticolabile e miscelando i due componenti in modo da ottenere una dispersione omogenea.

In questo caso, si può parlare di un sistema bicomponente in cui la resina reticolabile e l'agente  
30 indurente sono mantenuti separati fino all'occorrenza e poi miscelati prima della loro applicazione al

substrato.

In alternativa, la miscela resina reticolabile/agente indurente può essere pre-miscelata: per esempio, la resina e l'agente indurente possono essere commercializzati già in miscela/dispersione, per una più facile e veloce applicazione sul substrato al momento dell'impiego.

Tale sistema, che si può definire, monocomponente può essere realizzato solo grazie al fatto che il sale di carbammato è un agente indurente latente che rimane inerte fino all'applicazione di uno stimolo esterno. In particolare, il sistema monocomponente può essere conservato fino a 6 mesi a temperature non superiori ai 40°C.

Sono evidenti i vantaggi del sistema monocomponente: maggiore velocità e facilità di applicazione e conseguente abbattimento dei costi generali del metodo ed, in particolare, della fase di miscelazione.

Nella particolare forma di realizzazione in cui il sale di carbammato secondo la presente invenzione è impiegato in presenza di un composto amminico, tale composto funge da secondo agente indurente, mentre il sale di carbammato svolge la funzione di booster di reazione. In questo caso, i sali di carbammato sono impiegati insieme ad indurenti a lunga latenza comunemente utilizzati nelle applicazioni di relining (per esempio, ammine terziarie salificate o indurenti poliammidici) in un rapporto ben al di sotto dello stechiometrico. Per esempio, il rapporto resina reticolabile/sale di carbammato è compreso tra 100:2 e 100:10 in peso.

In questo modo si realizza un miglioramento delle

proprietà di questi indurenti commerciali che essendo a bassa reattività (latenti) necessitano a loro volta di lunghi tempi di indurimento ad elevate temperature per conferire le necessarie proprietà meccaniche al manufatto finale. Con l'aggiunta dei sali di carbammato secondo l'invenzione oltre al mantenimento/miglioramento della latenza già attribuibile agli indurenti noti (ad esempio, ammine terziarie, ammidi o poliammidi), all'innalzarsi della temperatura in fase di indurimento del sistema, si ha lo sblocco del carbammato con liberazione di ammine primarie che sono molto più reattive (per esempio, delle poliammidi) e consentono l'avvio ed il completamento della reazione di reticolazione in tempi molto più brevi. In questo caso essendo i carbammati non in rapporto stechiometrico in fase di somministrazione di energia attraverso il riscaldamento si ha un minore sviluppo di CO<sub>2</sub> che abbinato ad una reattività globale del sistema minore rispetto al solo utilizzo dei sali di carbammato permette di ottenere materiali induriti non espansi.

In questa particolare applicazione come booster di reazione, il composto amminico è presente in quantità compresa tra un rapporto in peso di 100:3 e di 100:8 rispetto alla resina

La resina reticolabile vantaggiosamente impiegata nei metodi secondo l'invenzione è una resina epossidica. Le resine epossidiche preferibilmente utilizzate per la presente invenzione sono resine epossiglicidilettere di bisfenolo A, epossiglicidilettere di bisfenolo F, novolacche epossidiche multifunzionali e miscele di esse.

Le resine epossidiche possono essere utilizzate tal  
quali o miscelate con uno o più diluenti reattivi della  
famiglia dei diluenti epossidici monofunzionali, ad  
esempio cresilglicidiletere, glicidiletere alchilici,  
5 diluenti bifunzionali quali butandiolo diglicidiletere,  
esandiolo diglicidiletere, neopentilglicole  
diglicidiletere, glicole polipropilenico  
diglicidiletere, diluenti epossidici multifunzionali  
come trimetilpropano triglicidiletere, olio di ricino  
10 epossidato, olio di soia epossidato, derivati degli  
epossi acrilati.

Il composto amminico impiegato nel metodo della presente  
invenzione come secondo agente indurente può essere  
qualsiasi indurente amminico comunemente impiegato nel  
15 settore del relining, nel settore degli adesivi oppure  
nel settore delle matrici per fibre di vetro e/o  
carbonio.

In particolare, tale composto amminico è scelto tra  
molecole organiche alifatiche, cicloalifatiche,  
20 aromatiche ed aromatiche-alifatiche, con una o più  
funzionalità amminica primaria secondaria e terziaria  
Preferibilmente, tale composto amminico è un'ammina  
terziaria eventualmente salificata. Possono essere  
vantaggiosamente utilizzate ammine come la 2,4,6,  
25 tris(dimetilamminometil)fenolo o la N,N- dimetil  
benzilammina. Il composto amminico può anche essere un  
indurente poliammidoamminico, poliammido imidazolinico o  
poolietereamminico.

30

**ESEMPI**

**SINTESI DEI SALI DI CARBAMMATO**

Le ammine utilizzate per le reazioni di sintesi sotto riportate sono:

- 5 Isoforon diammina (1A)
- Metaxilen diammina (2A)
- Ossibis-etanammina (3A)
- Diammino difenilmetano (4A)
- Etilendiammina (5A)
- 10 Propandiammina (6A)
- Butandiammina (7A)
- Esametilendiammina (8A)

L'ammina ed il solvente in rapporto volumetrico 1/10, vengono posti in un pallone a 2 colli da 250 ml, e  
15 lasciati in agitazione per 15-20 minuti alla temperatura ambiente, per poter avere una miscela, la più possibile, omogenea. L'anidride carbonica viene quindi fatta gorgogliare nella miscela attraverso un ugello alla pressione di 3 Kg/cm<sup>2</sup>. Il tutto viene mantenuto a  
20 pressione atmosferica e la CO<sub>2</sub> in eccesso viene sfiatata liberamente dal pallone. L'anidride carbonica viene fatta gorgogliare, all'interno della miscela ammina/solvente, per un tempo che varia a seconda dell'ammina utilizzata, da 60 minuti per la  
25 etilendiammina (5A) a 30 minuti per l'MXDA (2A).

Ultimata la reazione, il sale di carbammato solido, sospeso nel solvente nel pallone di reazione, viene posto nel bagno ad ultrasuoni per 15 minuti e poi filtrato su filtro a vetro. Dopo la filtrazione, il  
30 carbammato viene raccolto in un pallone ed asciugato alla pompa a vuoto per eliminare il solvente, infine

viene ulteriormente posto nel bagno ad ultrasuoni per 5 minuti per diminuire la granulometria del solido ottenuto. Con tale procedura si riesce ad ottenere un carbammato con una granulometria tra i 45 e 20  $\mu\text{m}$ , a seconda dell'ammina utilizzata.

#### Caratterizzazioni dei sali di carbammato

I prodotti solidi ottenuti sono stati quindi caratterizzati attraverso spettro FT-IR (Perkin Elmer) con interfaccia ATR per solidi per valutare la presenza del gruppo carbossile nella molecola sintetizzata, DSC (calorimetria a scansione differenziale) PERKIN-ELMER Serie 7 a doppia fornace, per valutare l'intervallo di fusione e l'entalpia di fusione dei solidi ottenuti. Gli intervalli di fusione riportati sono stati valutati visivamente con un riscaldatore a capillare.

#### Sintesi del sale di carbammato 1B a partire dall'ammina 1A

L'inizio della reazione di carbammatazione è quasi istantanea, il tempo impiegato per la reazione è 90 minuti ed il prodotto, dopo filtrazione, appare come un solido bianco polveroso, in etanolo come solvente.

Punto di fusione Carbammato: 140-145°C

DSC

CARBAMMATO	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio fusione (°C)	Temperatura di picco di fusione (°C)	$\Delta H$ (J/g) Calore di	Temperatura di ebollizione (°C)

				<b>fusione</b>	
<b>1B</b>	10	60	137	406,3	257

FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ )  $3342\text{ cm}^{-1}$ , combinazione  
bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$   
2172  $\text{cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ )  
5 1598 e  $1515\text{ cm}^{-1}$ .

**Sintesi del sale di carbammato 2B a partire dall'ammina  
2A**

La reazione è quasi istantanea, il tempo impiegato per  
10 la reazione è 30 minuti, dopo questo tempo la miscela è  
meno fluida ma lattiginosa.

Il prodotto, dopo filtrazione, appare come un solido  
bianco farinoso, in etanolo come solvente.

15 P.F. Carbammato:  $166-170^\circ\text{C}$

DSC:

<b>CARBAMMATO</b>	<b>Velocità di riscaldamento (<math>^\circ\text{C}/\text{min}</math>)</b>	<b>Temperatura di inizio fusione (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b>Temperatura di picco di fusione (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>	<b><math>\Delta\text{H}</math> (J/g) Calore di fusione</b>	<b>Temperatura di ebollizione (<math>^\circ\text{C}</math>)</b>
<b>2B</b>	10	130	163	582,3	276

FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ )  $3337\text{ cm}^{-1}$ , combinazione  
bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$   
20 2203  $\text{cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ )  
1600 e  $1540\text{ cm}^{-1}$ .

**Sintesi del sale di carbammato 3B a partire dall'ammina  
3A**

La reazione è quasi istantanea, il tempo impiegato per  
la reazione è 90 minuti ed il prodotto appare un solido  
5 bianco molto granuloso.

P.F. Carbammato: 106-110°C

FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ )  $3342\text{ cm}^{-1}$ , combinazione  
10 bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$   
 $2172\text{ cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ )  
 $1598$  e  $1515\text{ cm}^{-1}$ .

**Sintesi del sale di carbammato 4B a partire dall'ammina  
15 4A**

La reazione è quasi istantanea, il tempo di reazione è  
30 minuti ed il prodotto appare come un solido bianco  
molto granuloso, in etanolo come solvente. Il prodotto è  
stabile all'aria.

20

DSC

CARBAMMATO	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio fusione (°C)	Temperatura di picco di fusione (°C)	$\Delta H$ (J/g) Calore di fusione	Temperatura di ebollizione (°C)
4B	10	120	143	261,0	336

FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ )  $3332\text{ cm}^{-1}$ , combinazione  
25 bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$   
 $2197\text{ cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ )  
 $1631$  e  $1550\text{ cm}^{-1}$ .



completezza. Il prodotto è un solido bianco polveroso, in metanolo come solvente. Il carbammato presenta gli stessi inconvenienti dell'etilendiammina

- 5 Propilendiammina **6A** Punto di fusione -12°C  
Temperatura di ebollizione 119°C

CARBAMMATO	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio fusione (°C)	Temperatura di picco di fusione (°C)	$\Delta H$ (J/g) Calore di fusione
<b>6B</b>	10	105	139	-158,1

- 10 FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ ) 3352  $\text{cm}^{-1}$ , combinazione bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$  2142  $\text{cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ ) 1626 e 1553  $\text{cm}^{-1}$ .

- 15 Sintesi del sale di carbammato **7B** a partire dall'ammina **7A**

La reazione ha una velocità simile a quella della ammina **5A**, necessita di un'ora di tempo per arrivare a completezza. Il prodotto è un solido bianco polveroso, in metanolo come solvente. Il carbammato è stabile.

- 20 Butilendiammina **8A**: Punto di fusione 52°C  
Temperatura di ebollizione 158°C

CARBAMMATO	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio fusione	Temperatura di picco di fusione	$\Delta H$ (J/g) Calore di fusione

		(°C)	(°C)	
<b>7B</b>	10	90	137	-368,3

FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ )  $3321\text{ cm}^{-1}$ , combinazione  
bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$   
2157  $\text{cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ )  
5 1626 e  $1558\text{ cm}^{-1}$ .

**Sintesi del sale di carbammato 8B a partire dalla ammina  
8A**

La reazione è più veloce rispetto alle altre ammine  
10 necessita solo di 0,5 ore per arrivare a completezza. Il  
prodotto è un solido bianco farinoso, in metanolo come  
solvente. Il carbammato in questo caso è stabile e la  
temperatura di ebollizione ne consente l'utilizzo.

15 Esametildiammina **8A**                      Punto di fusione             $39^\circ\text{C}$   
Temperatura di ebollizione             $199^\circ\text{C}$

CARBAMMATO	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio fusione (°C)	Temperatura di picco di fusione (°C)	$\Delta H$ (J/g) Calore di fusione
<b>8B</b>	10	95	130	-130,4

FT -IR: Stretching N-H ( $-\text{NH}_4^+$ )  $3332\text{ cm}^{-1}$ , combinazione  
20 bending asimmetrico  $\text{NH}_3^+$  e oscillazione torsionale  $\text{NH}_3^+$   
 $2142\text{ cm}^{-1}$ , bending asimmetrico e simmetrico N-H ( $-\text{NH}_3^+$ )  
1633 e  $1547\text{ cm}^{-1}$ .

**Rese da 1B a 8B:**

Le reazioni di Carbammatazione delle ammine in queste condizioni operative permettono di convertire generalmente più del 95% dell'ammina in sale di carbammato.

**TEST DI LATENZA/REATTIVITA' DEI SALI DI CARBAMMATO**

Una volta caratterizzato i sali di carbammato ottenuti e dopo aver caratterizzato le temperature di degradazione di questi ultimi, sono state esaminate le temperature di decomposizione dei sali dei carbammati in miscela con la parte resinosa del sistema, per verificare se questo poteva influire sulle temperature di sblocco e dunque di dissoluzione dei sali stessi. Alcune prove sono state fatte con resina epossidica di base tipo 828LV. In seguito si sono fatte prove con una resina epossidica utilizzata nel settore del relining commercializzata da Elantas Camattini (EC398). Questa resina rientra nella casistica delle resine epossidiche modificate con diluenti reattivi. Questi esperimenti sono stati fatti utilizzando il carbammato in rapporto stechiometrico. Per quanto riguarda i test di reattività al DSC si è proseguito con le ammine che sono state considerate stabili in atmosfera a temperatura ambiente ovvero **1B**, **2B**, **4B** per quanto riguarda le ammine con struttura alifatica-aromatica/cicloalifatica e **5B**, **6B**, **7B**, **8B**, per le ammine alifatiche.

I risultati ottenuti sono mostrati in tabella 1.

Riguardo il carbammato **2B** sono state effettuate anche delle scansioni al DSC miscelato alla resina 828LV in rapporto stechiometrico 100:30 in isoterma a 60°C per 80

minuti ed a 80°C per 80 minuti. Nelle misure a 60°C si può vedere che non si notano picchi di esotermia associabili alla reattività del sistema che sono invece evidenti in situazione di utilizzo del precursore **2A** 5 miscelato con la resina. Ad 80°C la reazione con il carbammato sembra avvenire anche se molto lentamente rispetto all'utilizzo del precursore **2A** (Tabella 2)

Tabella 1 - calorimetrie DSC scansione di temperatura

AMMINA IN 828LV	Rapporto di miscelazione	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio reazione (°C)	Temperatura di picco massimo di reazione (°C)	$\Delta H$ (J/g) calore di reazione
IPDA <b>1A</b>	100:25	10	53	105	-361,6
MXDA <b>2A</b>	100:19	10	40	111	-3843,9
DADF <b>4A</b>	100:29	10	40	113	-424,5
CARBAMMATI IN 828LV	Rapporto di miscelazione	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio reazione (°C)	Temperatura di picco massimo di reazione (°C)	$\Delta H$ (J/g) calore di reazione
IPDA (etere) <b>1B</b>	100:35	10	105	128	-66,7
MXDA (etere) <b>2B</b>	100:30	10	135	144	-2177,4
DADF <b>4B</b>	100:40	10	100	128	-266,8

10 Tra parentesi il solvente utilizzato

Tabella 2 - calorimetrie DSC isoterme

MISCELA CON 828LV	Rapporto di miscelazione	Isoterma a (°C)	Tempo di inizio reazione (min)	tempo di picco Massimo di reazione (min)	$\Delta H$ (J/g) calore di reazione
-------------------	--------------------------	-----------------	--------------------------------	--	-------------------------------------

MXDA 2A	100:19	60	5	16,2	-240,5
MXDA 2B	100:30	60	--	--	0
MXDA 2A	100:19	80	immediato	3,9	-380,4
MXDA 2B	100:30	80	10	37,8	-270,4

Le prove sono proseguite utilizzando al posto della resina base la formulazione EC398.

5 **Tabella 3 - calorimetrie DSC scansione di temperatura**

CARBAMMATI IN EC398	rapport o	Velocità di riscalda mento (°C/min)	Temperatu ra di inizio reazione (°C)	Temperatura di picco massimo di reazione (°C)	$\Delta H$ (J/g) calore di reazione
IPDA (etere) 1B	100:36	10	105	135	-163,2
MXDA (etere) 2B	100:31	10	90	137	-220,2
DADF (etere) 4B	100:41	10	85	115	-234,7
DADF (etanolo) 4B	100:41	10	95	114	-168,2

Tra parentesi il solvente utilizzato

10 Generalmente si è visto che c'è una tendenza dei carbammati a sbloccarsi a temperature minori una volta miscelati alla resina. Molto probabilmente la temperatura di sblocco dei carbammati in miscela con la resina dipende anche dalla granulometria reale del solido che viene disperso.

15 Poi sono state fatte le prove per confrontare le ammine lineari con i rispettivi carbammati in miscela con la resina EC398.

Tabella 4 - calorimetrie DSC scansione di temperatura

AMMINE IN EC398	rapporto	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio reazione (°C)	Temperatura di picco massimo di reazione (°C)	$\Delta H$ (J/g) calore di reazione
ETILENDIAMMINA 5A	100:8	10	20	90	-518,9
PROPILENDIAMMINA 6A	***	***	***	***	***
BUTILENDIAMMINA 7A	100:12	10	42	98	-457,1
ESAMETILENDIAMMINA 8A	100:16	10	40	90	-623,7

CARBAMMATI IN EC398	rapporto	Velocità di riscaldamento (°C/min)	Temperatura di inizio reazione (°C)	Temperatura di picco massimo di reazione (°C)	$\Delta H$ (J/g) calore di reazione
ETILENDIAMMINA 5B	100:14	10	118	138	-1,2
PROPILENDIAMMINA 6B	100:16	10	105	139	-158,3
BUTILENDIAMMINA 7B	100:18	10	90	137	-368,3
ESAMETILENDIAMMINA 8B	100:22	10	95	130	-130,3

Per quanto riguarda le misure sulla propilendiammina la  
 5 bassa purezza del campione commerciale utilizzato ha  
 falsato i dati ottenuti con il DSC nella miscela  
 resina/ammina, per cui i dati non sono stati inseriti in  
 tabella. In linea con gli altri, invece, quelli ottenuti  
 con il sale di carbammato 6B in miscela con la resina.  
 10 Questo è dovuto al fatto che il sale di carbammato che

si presenta come un solido è stato ripulito dalle impurezze in fase di filtrazione al termine della reazione. Questo ci ha permesso di ottenere valori di reattività in linea con quelli previsti per il sale **6B** con la resina.

Oltre alle prove via DSC sono state fatte prove di stabilità più pratica ovvero miscelando il sale di carbammato alla resina, lasciando il tutto a temperatura ambiente e osservando come variava la viscosità del sistema, che è un indice dell'avanzamento del sistema.

Queste prove hanno mostrato come il sale di IPDA **1B** disperso nella resina porti all'indurimento della stessa dopo qualche giorno. I carbammati delle altre due ammine MXDA (**2B**) e DADF (**4B**) danno risultati abbastanza concordanti ed evidenziano una maggiore stabilità temporale nella resina.

**Tabella 5- Viscosità campione mix resina/carbammato conservato a 25°C nel tempo .**

Viscosità (mPas)	t=0	1 mese	2 mesi	4 mesi	6 mesi
EC398/2B 100:30	1680	2360	4900	11350	32000

Per quanto riguarda la seconda tipologia di ammine studiate, ovvero quelle lineari, si può notare come tutti i sali di carbammato nella resina degradino più o meno agli stessi valori di quelli cicloalifatici/alifatici-aromatici, ma a parte l'esametildiammina a queste temperature le ammine corrispondenti tendono direttamente ad evaporare.

La granulometria del carbammato gioca un ruolo determinante per la viscosità/reattività del sistema. Si è testato il valore risultante della viscosità del sistema resina + carbammato perché anche questo può essere un limite all'utilizzo del sistema stesso per applicazioni di colata/impregnazione quali, quella del relining, per esempio. I dati in tabella 6 si riferiscono ai prodotti **2B** e **8B**, che hanno evidenziato il miglior comportamento per quanto riguarda la stabilità, sia del carbammato tal quale, sia in miscela con la resina.

**Tabella 6- Cambiamento viscosità a seguito dell'aggiunta del carbammato in differenti granulometrie.**

Resina	Carbammato	granulometria ( $\mu\text{m}$ )	Viscosità a 25°C (mPas)
EC398	--	--	660
EC398	<b>MXDA 2B</b>	45-32	3180
EC398	<b>MXDA 2B</b>	32-20	3050
EC398	<b>MXDA 2B</b>	< 20	1680
EC398	<b>ESAMET 8B</b>	45-32	3060
EC398	<b>ESAMET 8B</b>	< 20	1602

15

Da come si evince dai dati i due carbammati hanno comportamenti simili, con una granulometria inferiore si ottiene una viscosità a miscela minore, che può essere un vantaggio notevole per la colabilità della resina.

20

Motivo per essere sicuri di lavorare con solidi a granulometria controllata è quella di poter riuscire ad impregnare correttamente i feltri utilizzati nel

relining evitando stratificazioni del solido presente sul feltro durante l'impregnazione.

Si sono fatti quindi esperimenti sui profili termici del sistema resina / carbammato di MXDA 2B in indurimento.

5 Tali esperimenti fatti su masse più rilevanti di quelle utilizzate per gli studi via DSC, condotti a temperature da 80°C fino a 120°C hanno evidenziato che utilizzando il sistema in rapporto stechiometrico (reattività controllata unicamente dallo sblocco dei  
10 sali di carbammato) la CO<sub>2</sub> liberata unitamente alla alta reattività del sistema data dalla temperatura e dalle ammine liberate, porta all'ottenimento di un materiale espanso. Essendo la reazione molto rapida si ha una espansione irregolare del sistema che può risultare  
15 svantaggiosa per l'applicazione del relining in se, ma può essere sfruttata per altre applicazioni.

#### **TEST PER L'UTILIZZO DEI SALI DI CARBAMMATO COME BOOSTER DI REAZIONE**

20 Per poter sfruttare l'utilizzo dei sali sintetizzati nel relining limitando il rilascio di CO<sub>2</sub>, si è pensato di non utilizzarli in rapporto stechiometrico come unici indurenti ma come booster di reazione, ovvero in miscela con altri indurenti che hanno la peculiarità di avere  
25 reattività molto blande. Come indurente si è pensato ad uno già commercializzato da Elantas Camattini che è caratterizzato da un'elevata latenza a basse temperature ma che di conseguenza ha anche lunghi tempi di indurimento in temperatura. Questo indurente (W396) a  
30 base di ammina terziaria va utilizzato generalmente in basso rapporto di miscelazione (100:5 peso/peso). Qui

non è necessario avere un rapporto stechiometrico in quanto è una reazione che viene solo catalizzata dall'ammina terziaria. In questo caso il carbammato è utilizzato in sotto rapporto ma serve appunto per accelerare la reazione di indurimento all'innalzamento della temperatura, la reazione poi comunque arriva a compimento grazie alla omopolimerizzazione data dal W396. In questo caso, la minor quantità di CO<sub>2</sub> rilasciata unita ad una reattività globale del sistema che non va direttamente in fase di gel allo sblocco dei carbammati, consente di ottenerne materiali non espansi. Le prove sono state fatte con un rapporto in peso 100:5:5 (EC398/W396/carbammato **2B**).

Risultato ultimo è l'ottenimento di un materiale rigido, non espanso e con una temperatura di indurimento più vicina all'applicazione del relining.

Si sono fatte dunque una serie di prove per confrontare le proprietà dei due sistemi: EC398/W396 (attualmente commercializzato) con il sistema addizionato di 5 parti in peso di carbammato **2B**. Le prime prove hanno riguardato la stabilità delle miscele, il tempo di indurimento e le temperature di transizione vetrosa.

**Tabella 7- Stabilità in miscela, volume di 50ml**

Sistema	Composizioni (wt/wt)	VISCOSITA' ' (mPas) t=0	VISCOSITA' ' (mPas) t=1gg	VISCOSITA' ' (mPas) t=3gg	VISCOSITA' ' (mPas) t=6gg
EC398/W396	100:5	1547	3360	10750	indurito
EC398/W396/ <b>2B</b>	100:5:5	1347	3100	12000	89500

**Tabella 8- gel time su strato sottile di 3mma varie temperature**

Sistema	Composizione (wt/wt)	Temperatura della prova 40°C	Temperatura della prova 50°C	Temperatura della prova 70°C	Temperatura della prova 80°C	Temperatura della prova 90°C
EC398/W396	100:5	18 h	3 h	2,5 h	1,75 h	1,2 h
EC398/W396/2B	100:5:5	21 h	6 h	4 h	1,8 h	1 h

**Tabella 9- Temperatura di transizione vetrosa del materiale indurito**

Tg (°C)	Composizione (wt/wt)	Ciclo indurimento standard 24h a $t_a$ + 16h a 60°C	Ciclo indurimento 2 h a 80°C
EC398/W396	100:5	66,5	60,2
EC398/W396/2B	100:5:5	69,7	65,5

Dai dati delle tabelle 7-8-9 si può vedere come la stabilità in miscela dei due sistemi è del tutto comparabile, come dai dati di gel time su strato sottile si ha un aumento della latenza del sistema modificato con carbammati (maggior tempo di passaggio allo stato gel) al di sotto della temperatura di sblocco, mentre si ha un minor tempo di indurimento a temperature al di sopra della temperatura di sblocco del carbammato. Infine la Tg del sistema sia nel caso del ciclo di indurimento definito in Elantas CAMATTINI come ciclo standard che nel caso del ciclo di 2h ad 80°C che più si avvicina alla situazione reale dell'applicazione del relining, risulta essere maggiore per il sistema modificato.

Tabella 10 - reattività del sistema in massa. Volume di 1000ml alla temperatura di 35°C

Sistema	Composizione	Tempo a 50°C (min)	Tempo a picco (min)	Picco (°C)	
EC398/W396	100:5	544	730	128	
EC398/W396/2B	100:5:5	non arriva a 50°C	****	****	il sistema a questa temperatura non indurisce

5 Tabella 11 - reattività del sistema in massa. Volume di 500ml alla temperatura di 50°C

Sistema	Composizione	Tempo a 65°C (min)	Tempo a picco (min)	Picco (°C)
EC398/W396	100:5	128	222	148
EC398/W396/2B	100:5:5	131	275	156

10 Dai dati delle tabelle 10 ed 11 si vede che il sistema modificato anche in massa a bassa temperatura permette tempi di utilizzo molto superiori (addirittura a 35°C non indurisce) mentre già a 50°C le reattività sono comparabili, anche se il sistema con il carbammato ha sempre una latenza leggermente maggiore. Tutti i dati ottenuti da queste prove di reattività sono migliorativi nell'ottica dell'applicazione del relining.

15 Dopo aver effettuato tali prove, sono stati colati dei provini per fare test meccanici di durezza, flessibilità, trazione sui materiali induriti.

Tabella 12- Durezza Shore dopo ciclo di indurimento di 24h a TA + 15 h a 60°C:

Sistema	Composizione	A (15sec)	D (15sec)
EC398/W396	100:5	87	64
EC398/W396/2B	100:5:5	92	76

Tabella 13- Flessione ASTM D790 con due cicli di indurimento

5

Sistema indurito 24h a TA+15 h a 60°C	Composizione	CARICO MAX (MPa)	DEF MAX (%)	DEF A ROTTURA %	MODULO (MPa)
EC398/W396	100:5	97,9	5,1	6,0	2570
EC398/W396/2B	100:5:5	108,3	4,7	4,7	2930

Sistema indurito 2 h A 80°C	Composizione	CARICO MAX (MPa)	DEF MAX (%)	DEF A ROTTURA %	MODULO (MPa)
EC398/W396	100:5	33,9	5,8	****	1030
EC398/W396/2B	100:5:5	87,6	5,2	6,6	2490

Tabella 14- Flessione ASTM D790 del feltro impregnato con il sistema ed indurito 2h a 90°C

Sistema indurito 3 h a 90°C	Composizione	CARICO MAX (MPa)	DEF MAX (%)	DEF A ROTTURA %	MODULO (MPa)
FELTRO + EC398/W396/2B	***	64,1	3,73	3,75	2080
FELTRO + EC398/W396	***	59,1	4,25	***	1780

10

Nei test delle proprietà meccaniche si vede un grande miglioramento delle proprietà a flessione del materiale ed in particolare del modulo. Questo parametro è molto

importante per l'applicatore ed il fatto di avere un modulo che dopo due ore ad 80°C sia più del doppio del sistema classico, è un risultato molto importante.

5

IL MANDATARIO  
Dr. Cristina Biggi  
(Albo iscr. n. 1239B)

**RIVENDICAZIONI**

1. Metodo per la riparazione *in situ* (relining) di tubazioni o condutture comprendente i passaggi di:
- 5 a) preparare un sistema epossidico latente applicando ad un substrato una dispersione comprendente una resina reticolabile, un sale di carbammato di un'ammina ed eventualmente un composto amminico;
- 10 b) applicare detto substrato alla tubazione o conduttura da riparare;
- c) sbloccare il sale di carbammato ed avviare la reazione di reticolazione mediante riscaldamento del substrato.
- 15 2. Metodo secondo la rivendicazione 1, in cui detta resina reticolabile è una resina epossidica.
3. Metodo secondo la rivendicazione 1 o 2, in cui detto sale di carbammato di un'ammina è un sale di carbammato di un'ammina primaria avente almeno due gruppi amminici primari, preferibilmente avente due o
- 20 tre gruppi amminici primari.
4. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 3, in cui detta ammina primaria è un'ammina alifatica, ciclo-alifatica, aromatica o alifatica-aromatica.
- 25 5. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 4, in cui detto sale di carbammato è ottenuto dalla reazione di CO<sub>2</sub> e un'ammina primaria avente almeno due gruppi amminici primari.
- 30 6. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 5, in cui detto sale di carbammato è compreso in detta dispersione in quantità

stechiometrica rispetto alla resina reticolabile, preferibilmente in un rapporto in peso compreso tra 100:14 e 100:45 resina/sale di carbammato.

- 5 7. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 5, in cui detto sale di carbammato è compreso in detta dispersione in quantità inferiore allo stechiometrico rispetto alla resina reticolabile, preferibilmente in un rapporto in peso compreso tra 100:2 e 100:10.
- 10 8. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 7, in cui detto composto amminico è un'ammina terziaria, eventualmente salificata, oppure un composto poliammidoamminico, poliammidoimidazolinico o polietereamminico.
- 15 9. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 8, in cui detto substrato è un guaina comprendente un supporto polimerico flessibile termoplastico, preferibilmente poliolefinico, poliuretano o polivinilico, rinforzato con tessuto  
20 o feltro polimerico o misto vetro.
10. Metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 9, in cui detto substrato è riscaldato ad una temperatura compresa tra 60 e 120°C, preferibilmente tra 80 e 90°C.
- 25 11. Manufatto per l'uso in un metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 9, comprendente un supporto polimerico flessibile termoplastico rinforzato con tessuto o feltro polimerico o misto vetro, detto supporto essendo  
30 impregnato o cosparso di una dispersione comprendente una resina reticolabile, un sale di carbammato di

un'ammina ed, eventualmente, un composto amminico.

12. Manufatto secondo la rivendicazione 11, in cui detto supporto polimerico flessibile termoplastico è una poliolefina, un poliuretano o un polivinile.

5 13. Uso di una composizione comprendente una resina reticolabile ed un sale di carbammato in un metodo secondo una qualsiasi delle rivendicazioni dalla 1 alla 10.

10 14. Uso di una composizione comprendente una resina reticolabile ed un sale di carbammato in un metodo di impregnazione e deposizione/adesione.

IL MANDATARIO

Dr. Cristina Biggi

15

(Albo iscr. n. 1239 B)

**CLAIMS**

1. Method for *in situ* repair (relining) of pipes or conduits comprising the steps of:

5 a) Preparing a latent epoxy system by applying to a substrate a dispersion comprising a crosslinkable resin, a carbamate salt of an amine and optionally an amine compound;

b) Applying said substrate to the pipe or conduit to be repaired;

10 c) Unlocking the carbamate salt and starting the crosslinking reaction by heating the substrate.

2. Method according to claim 1, wherein said crosslinkable resin is an epoxy resin.

3. Method according to claim 1 or 2, wherein said carbamate salt of an amine is a carbamate salt of a primary amine having at least two primary amine groups, preferably having two or three primary amine groups.

4. Method according to any one of claims 1 to 3, wherein said primary amine is an aliphatic, cycloaliphatic, aromatic or aliphatic-aromatic amine.

5. Method according to any one of claims 1 to 4, wherein said carbamate salt is obtained from the reaction of CO<sub>2</sub> and a primary amine having at least two primary amine groups.

6. Method according to any one of claims 1 to 5, wherein said carbamate salt is comprised in said dispersion in stoichiometric quantity with respect to the crosslinkable resin, preferably in a ratio by weight comprised between 100:14 and 100:45 resin/carbamate salt.

7. Method according to any one of claims 1 to 5, wherein said carbamate salt is comprised in said dispersion in lower than stoichiometric quantity with respect to the crosslinkable resin, preferably in a ratio by weight of between 100:2 and 100:10.
8. Method according to any one of claims 1 to 7, wherein said amine compound is a tertiary amine, optionally salified, or a polyamidoamino compound, a polyamido imidazole compound or a polyeteramino compound.
9. Method according to any one of claims 1 to 8, wherein said substrate is a sheath comprising a flexible thermoplastic polymeric support, preferably a polyolefin, polyurethane or polyvinyl compound, reinforced with polymeric fabric or felt or glass mix.
10. Method according to any one of claims 1 to 9, wherein said substrate is heated to a temperature comprised between 60°C and 120°C, preferably between 80°C and 90°C.
11. Manufactured product for use in a method according to any one of claims 1 to 9, comprising a flexible thermoplastic polymeric support reinforced with polymeric fabric or felt or glass mix, said support being impregnated or scattered with a dispersion comprising a crosslinkable resin, a carbamate salt of an amine and, optionally, an amine compound.
12. Manufactured product according to claim 11, wherein said flexible thermoplastic polymeric support is a polyolefin, polyurethane or polyvinyl compound.
13. Use of a composition comprising a crosslinkable resin and a carbamate salt in a method according to

3

any one of claims 1 to 10.

14. Use of a composition comprising a crosslinkable resin a carbamate salt in a method of soaking and deposition/adhesion.

5